



Universidad de Concepción
Dirección de Postgrado
Facultad de Ciencias Naturales y Oceanográficas
Programa de Magister en Ciencias con mención en Oceanografía

**Distribución y abundancia de indicadores biogeoquímicos en
sedimentos superficiales desde el Estrecho de Magallanes al
Estrecho de Bransfield (54–62°S)**



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

PAOLA ANDREA CÁRDENAS PARADA
CONCEPCIÓN-CHILE
2019

Profesor Guía: Dra. Carina B. Lange
Dpto. de Oceanografía
Facultad de Ciencias Naturales y Oceanográficas
Universidad de Concepción
Profesor co-Guía: María Vernet
Scripps Institution of Oceanography
University of California, San Diego

Universidad de Concepción
Dirección de Postgrado

La Tesis de Magister en Ciencias con mención en Oceanografía titulada *“DISTRIBUCIÓN Y ABUNDANCIA DE INDICADORES BIOGEOQUÍMICOS EN SEDIMENTOS SUPERFICIALES DESDE EL ESTRECHO DE MAGALLANES AL ESTRECHO DE BRANSFIELD (54–62 °S)”*, de la Sra. Paola Andrea Cárdenas Parada y realizada bajo la Facultad de Ciencias Naturales y Oceanográficas, Universidad de Concepción, ha sido aprobada por la siguiente Comisión de Evaluación:

Dra. Carina B. Lange
Profesora Guía
Universidad de Concepción

Dra. María Vernet
Profesora Co-guía
Scripps Institution of Oceanography

Dr. Marcelo Gutiérrez
Miembro Comité de Tesis
Universidad de Concepción



Dr. Sergio Contreras
Miembro Comité de Tesis
Universidad Católica de la Santísima Concepción

Dr. Fabián Tapia
Director del Programa
Universidad de Concepción

Agradecimientos

Quisiera expresar mi sincera gratitud a todas las personas que contribuyeron en la construcción de esta tesis, en especial a la Dra. Carina B. Lange, quien ha sido mi mentora desde el año 2014 y con mucha dedicación me ha brindado su apoyo intelectual y logístico tanto en el desarrollo de esta tesis como en la correspondiente publicación en *Progress in Oceanography*. Además, gracias a sus contactos pude tener la oportunidad de realizar una pasantía por dos meses en Colgate University con la Dra. Amy Leventer. Quiero agradecer también a la Dra. María Vernet, profesora co-tutora, quien colaboró tanto en la escritura de la publicación como en contribuir con valiosas sugerencias para esta tesis. Además, gracias a la ayuda de ambas se hizo posible mi participación en el curso “*Fjord and Climatic Change*” de la Universidad de Washington.

Manifiesto mis agradecimientos por el tiempo dedicado a la comisión evaluadora compuesta por el Dr. Marcelo Gutiérrez, especialmente por sus consejos en la parte estadística de esta tesis, al Dr. Sergio Contreras (Evaluador Externo) por su disponibilidad y al Dr. Fabián Tapia, director del programa, por su apoyo en mi aprendizaje de análisis estadísticos y la realización del curso tutorial “Métodos Estadísticos Multivariados”.

Agradezco a las instituciones que apoyaron el desarrollo de mis estudios de postgrado y el desarrollo de esta tesis. A la Dirección de Postgrado por otorgarme beca de arancel durante el primer año del programa de magister, al Centro Oceanográfico COPAS Sur-Austral (CONICYT PIA PFB31 y AFB170006) por beca de mantención durante el año 2016 y primer trimestre del año 2018, a CONICYT por otorgarme beca de Magister Nacional 2017-22171017 y en especial al Centro IDEAL (FONDAP 15150003) por el financiamiento del trabajo de laboratorio involucrado en esta tesis y la asistencia a congresos, pasantía y cursos.

Al Alfred Wegener Institute (AWI-Bremerhaven) que financió la expedición Polarstern PS97 “PaleoDrake” en la cual se recolectaron las muestras utilizadas en esta tesis y al Dr. Frank Lamy quien lideró dicha expedición. Quisiera agregar un agradecimiento especial a la Dra. Lorena Rebolledo por su labor realizada a bordo y su constante apoyo.

A la Dra. Juliane Müller, Srta. Maria-Elena Vorrath, y Dr. Gerhard Kuhn por facilitar datos de propiedades físicas, carbonatos y carbono orgánico e inorgánico, que han sido utilizados en esta tesis.

Quiero dar un agradecimiento especial a mis compañeros de laboratorio Sres. Alejandro Ávila y Víctor Acuña por el apoyo en los análisis de opal biogénico y esteroides, respectivamente y al Dr. Benjamín Srain por su ayuda y dedicación en la identificación e interpretación de esteroides.

Finalmente, quiero agradecer en general a mis amigos, compañeras de generación y familia por su ánimo y soporte, y especialmente a Gerardo, quien es mi compañero de vida y más grande apoyo.



Curriculum Vitae

Paola Andrea Cárdenas Parada

Nacida el 8 de agosto, 1988, en Talcahuano, Chile

2009–2013: Licenciada en Biología con mención en Biodiversidad y Conservación Biológica. Universidad de Concepción, Chile.

2009–2014: Título de Biólogo. Universidad de Concepción, Chile.

2016–2018: Magíster en Ciencias con mención en Oceanografía, Universidad de Concepción, Chile.

PUBLICACIONES

Cárdenas, P., C. B. Lange, M. Vernet, O. Oliver, B. Srain, M.E. Vorrath, S. Ehrhardt, J. Müller, G. Kuhn, H.W. Arz, L. Lembke-Jene, F. Lamy. 2018. Biogeochemical proxies and diatoms in surface sediments across the Drake Passage reflect oceanic domains and frontal systems in the region. *Progress in Oceanography*, <https://doi.org/10.1016/j.pocean.2018.10.004>.

Rebolledo, L., S. Bertrand, C. B. Lange, F. J. Tapia, E. Quiroga, M. Troch, N. Silva, **P. Cárdenas**, S. Pantoja. 2018. Compositional and biogeochemical variations of sediments across the terrestrial-marine continuum of the Baker-Martínez fjord system (Chile, 48°S). *Progress in Oceanography*, <https://doi.org/10.1016/j.pocean.2018.12.004>.

Muñoz, P., L. Rebolledo, L. Dezileau, A. Maldonado, C. Mayr, **P. Cárdenas**, K. Lalangui, G. Sanchez, C. B. Lange, M. Salamanca, K. Araya, I. Jara, G. Vargas, M. Ramos. Reconstructing past variations in environmental conditions and paleoproductivity over the last ~8000 years off Central Chile (30° S). Manuscrito en revisión en *Biogeosciences* (bg-2018-396).

ÁREAS DE INVESTIGACIÓN

Principal: Oceanografía

Secundaria: Paleoceanografía

Otras: Biología Marina

EXPERIENCIA DOCENTE

2013. Alumna ayudante curso “Biología III, Biodiversidad Chilena” (Cod. 245201) dictada para Pedagogía en Ciencias Naturales.

2016–2017. Alumna ayudante curso “Oceanografía Física y Geológica” (Cod. 242310) dictado para alumnos de la carrera de Biología Marina, Universidad de Concepción.

2016–2018. Alumna ayudante curso “Oceanografía General” (Cod. 242207) dictado para alumnos de la carrera de Biología Marina e Ingeniería Biotecnología y Acuicultura, Universidad de Concepción.

2018. Charla “Microfósiles, una pequeña máquina del tiempo” en el Museo de Historia Natural, Concepción.

ESTADÍAS DE INVESTIGACIÓN O ENTRENAMIENTO

Pasantía en el Laboratorio de Oceanografía, Departamento de Biología Marina, Universidad Católica del Norte. Profesor responsable Dra. Praxedes Muñoz. Julio 2015.

Micropaleontology Laboratory, Ho Science Center, Colgate University. Profesor responsable Dra. Amy Leventer. Septiembre - Noviembre 2018.

FORMACIÓN COMPLEMENTARIA

2013. Curso “Grupo de las Diatomeas (Bacillariophyceae)” Cod. 243315. Dr. Patricio Rivera y Dra. Fabiola Cruces. Departamento de Botánica, Universidad de Concepción, Chile.

2015. Workshop Latinoamericano “Paleoecología del Cuaternario: Reconstrucción de Paleoambientes”. Dra. Sonia Fontana y Dr. Thomas Giesecke. 23 de noviembre al 4 de diciembre, 2015. Georg-August-Universität Göttingen y Universidad de Cuyo, Argentina.

2016. Austral Summer Institute XVI “Impact of coastal hypoxia and anoxia on marine sediments”, 25 al 29 de enero, 2016. Universidad de Concepción, Chile.

2017. Curso “Métodos Estadísticos Multivariados” Cod. 402235. Dr. Fabián Tapia. Departamento Oceanografía. Universidad de Concepción, Chile.

2018. Curso “*Fjord Ecosystems and Climatic Change*”. Dr. Craig R. Smith y Dra. Maria Vernet. Friday Harbor Laboratories, University of Washington, EE.UU.

EXPERIENCIA PROFESIONAL

2012. Práctica profesional Proyecto Fondecyt #11100281: “Radiocarbon and stable isotope evolution of Intermediate to Deep Water Masses along the Chilean Margin during the past 50,000 years” (IP: Dr. Ricardo De Pol).

2014. Seminario de Título Proyecto Fondecyt #11110103 “Reconstruction of siliceous productivity and the source of terrigenous organic matter in the sediments of Reloncaví

Fjord (41 °S) reveal changes in precipitation and the stream flow of the Puelo River during the Late Holocene” (IP: Dra. Lorena Rebolledo).

2014–2015. Apoyo en terreno Proyecto Fondecyt #11130418 “Nitrous oxide in rivers of central Chile: driven production mechanisms and contribution to the atmosphere and marine coastal zone” (IP: Dra. Marcela Cornejo).

2014–2015. Asistente de investigación Proyecto Fondecyt #1140851 “Reconstruction of past variations in environmental conditions in a semi-arid coastal area of the SE Pacific (30 °S), susceptible to atmospheric and oceanographic forcing” (IP: Dra. Praxedes Muñoz).

BECAS Y RECONOCIMIENTOS

2016. Beca 100% de arancel para estudios de postgrado. Dirección de Postgrado, Universidad de Concepción, Chile.

2016. Beca Centro Copas Sur-Austral (CONICYT PIA PFB31). Universidad de Concepción, Chile.

2017. Beca Conicyt Magister Nacional (CONICYT-PFCHA/MagisterNacional/2017-2217101).

2018. Beca de estudios “Friday Harbor Laboratories”. University of Washington, EE.UU.



CONGRESOS

Cárdenas P., V. Merino, D. Reyes, R. De Pol, M. Mohtadi, D. Hebbeln. Distribución latitudinal de $\delta^{18}\text{O}$ y $\delta^{13}\text{C}$ en foraminíferos planctónicos, del margen continental norte-centro de Chile (27°-36°S). XXXII Congreso de Ciencias del Mar, 22 al 25 de octubre 2012. Punta Arenas, Chile. Panel.

Cárdenas P., L. Rebolledo, C. B. Lange, M. Gutiérrez. Distribución espacial y temporal de las características geoquímicas presente en los sedimentos del Glaciar Jorge Montt (48°20'S/73°30'W). XXXIV Congreso de Ciencias del Mar, 26 al 30 de mayo, 2014. Osorno, Chile. Presentación oral.

Cárdenas P., L. Rebolledo, P. Muñoz, L. Cárdenas, K. Araya. Microfósiles silíceos (diatomeas y fitolitos) preservados en sedimentos de los humedales del Semi-árido chileno (29°–30°S). XXXV Congreso de Ciencias del Mar, 25 al 29 de mayo, 2015. Coquimbo, Chile. Panel.

Cárdenas P., P. Muñoz, L. Rebolledo, K. Lalangui. Microfósiles (foraminíferos y radiolarios) presentes en sedimentos frente a Bahía Guanaqueros (30° S; 71° W). XXXVI Congreso de Ciencias del Mar, 23 al 27 de mayo, 2016. Concepción, Chile. Panel.

Cárdenas P., C. B. Lange, J. L. Iriarte, J. Müller, G. Kuhn. Composición y características

biogeoquímicas de los sedimentos superficiales del Paso de Drake: resultados preliminares. XXXVII Congreso de Ciencias del Mar, 22 al 26 de mayo, 2017. Valparaíso, Chile. Panel.

Cárdenas P., C. B. Lange, M. Vernet, B. Srain, J. Müller, M. E. Vorrath, S. Ehrhardt, G. Kuhn, J. L. Iriarte. Distribution and abundance of biogeochemical proxies in surface sediments of the Drake Passage, from the Strait of Magellan to the Bransfield Strait. IX Congreso Latinoamericano de Ciencia Antártica, 4 al 6 de octubre, 2017. Punta Arenas, Chile. Panel.

Cárdenas P., O. Esper, C. B. Lange. Diatomeas marinas preservadas en sedimentos superficiales del Paso de Drake. XXXVIII Congreso de Ciencias del Mar, 14 al 18 de mayo, 2018. Valdivia, Chile. Presentación oral.



Tabla de Contenidos

Índice de figuras.....	x
Índice de tablas.....	x
RESUMEN.....	xii
ABSTRACT.....	xiv
1. INTRODUCCIÓN	1
1.1 Generalidades del Océano Austral	1
1.2 Área de estudio.....	8
1.3 Indicadores biogeoquímicos.....	15
1.4 Motivación	19
2. HIPÓTESIS Y OBJETIVOS ESPECÍFICOS	21
2.1 Hipótesis.....	21
2.2 Objetivos específicos.....	21
3. METODOLOGÍA	22
3.1 Materiales.....	22
3.2 Composición geoquímica de los sedimentos.....	26
3.3 Isotopos Estables.....	27
3.4 Pigmentos.....	27
3.5 Esteroles	28
3.6 Diatomeas.....	30
3.7 Análisis Estadísticos.....	30
4. RESULTADOS.....	33
4.1 Artículo Científico	33
5. DISCUSIÓN	52
6. CONCLUSIONES	65
7. REFERENCIAS.....	67
Anexo 1.....	79
Anexo 2.....	88

Índice de Figuras

Figura 1.1 Clorofila <i>a</i> superficial de verano y frentes del Océano Austral.....	2
Figura 1.2 Circulación y distribución de masas de agua del Océano Austral	4
Figura 1.3 Diagrama representativo de los procesos físicos y biológicos que influyen en la Circulación Termohalina del Océano Austral.	6
Figura 1.4 Ópalo biogénico preservado en los sedimentos	7
Figura 1.5 Principales patrones de circulación de las masas de agua someras y profundas presentes en Paso de Drake.....	9
Figura 1.6 Esquema de la apertura del Paso de Drake y el origen de la Corriente Circumpolar Antártica.....	10
Figura 1.7 Tectónica de placas del Paso de Drake	11
Figura 1.8 Vectores de velocidad promedio a 500 m (a) y 2500 m (b) en el Paso de Drake	12
Figura 1.9 Resumen de la circulación del oeste de la Península Antártica	13
Figura 1.10 Razón C/N y valores de $\delta^{13}\text{C}$ identificados en materia orgánica de origen marino (algas), origen lacustre (algas) y plantas terrestres C_3 y C_4	16
Figura 1.11 Ejemplo de la biozonación de diatomeas del Plio-Pleistoceno de los sitios analizados del <i>Ocean Drilling Program Leg 177</i>	19
Figura 3.1 Localización de las estaciones de muestreo de sedimentos superficiales desde el margen continental chileno-argentino a la Península Antártica.....	23
Figura 3.2 Ejemplo de cromatograma obtenido del sedimento de la estación PS97/069-1	29
Figura 5.1 Fotografías de foraminíferos y diatomeas preservados.....	53
Figura 5.2 Distribución de foraminíferos planctónicos preservados en el Paso de Drake	54
Figura 5.3 C/N molar versus $\delta^{13}\text{C}$ de los sedimentos superficiales del área de estudio.....	55
Figura 5.4 Comparación de las concentraciones de clorofila <i>a</i> y feopigmentos en sedimentos superficiales y fitodetrito.....	58
Figura 5.5 Valores de la razón clorofila <i>a</i> : feopigmentos en sedimentos superficiales y fitodetrito	59
Figura 5.6 Distribución clorofila <i>a</i> en columna de agua y concentración y preservación de clorofila <i>a</i> en los sedimentos del Paso de Drake	60

Índice de Tablas

Tabla 3.1 Zona de extracción, coordenadas, profundidad, tipo de sedimento de las estaciones muestreadas en el área de estudio	25
--	----

ABREVIATURAS UTILIZADAS EN ESTA TESIS

Abreviatura	Nombre en inglés	Nombre en español
<i>ACC</i>	<i>Antarctic Circumpolar Current</i>	Corriente Circumpolar Antártica
<i>SAF</i>	<i>Subantarctic Front</i>	Frente Subantártico
<i>PF</i>	<i>Polar Front</i>	Frente Polar
<i>SACCF</i>	<i>Southern Antarctic Circumpolar Current Front</i>	Frente Sur de la Corriente Circumpolar Antártica
<i>SAZ</i>	<i>Subantarctic Zone</i>	Zona Subantártica
<i>PFZ</i>	<i>Polar Front Zone</i>	Zona del Frente Polar
<i>POOZ</i>	<i>Permanent Open Ocean Zone</i>	Zona de Océano Abierto Permanente
<i>TZ</i>	<i>Transitional Zone</i>	Zona de Transición
<i>AZ</i>	<i>Antarctic Zone</i>	Zona Antártica
<i>sSIZ</i>	<i>seasonal Sea-Ice Zone</i>	Zona de Hielo Marino Estacional
<i>SSI</i>	<i>Southern Shetland Islands</i>	Islas Shetland del Sur
<i>BS</i>	<i>Bransfield Strait</i>	Estrecho de Bransfield
<i>CDW</i>	<i>Circumpolar Deep Water</i>	Agua Circumpolar Profunda
<i>LCDW</i>	<i>Lower Circumpolar Deep Water</i>	Fracción Inferior del Agua Circumpolar Profunda
<i>UCDW</i>	<i>Upper Circumpolar Deep Water</i>	Fracción Superior del Agua Circumpolar Profunda
<i>AAIW</i>	<i>Antarctic Intermediate Water</i>	Agua Intermedia Antártica
<i>SAMW</i>	<i>Subantarctic Mode Water</i>	Agua de Modo Antártico
<i>AASW</i>	<i>Antarctic Surface Water</i>	Agua Superficial Antártica
<i>SASW</i>	<i>Subantarctic Surface Water</i>	Agua Superficial Subantártica
<i>MUC</i>	<i>Multicorer</i>	Sacatestigo múltiple
<i>GKG</i>	<i>Giant Box Corer</i>	Sacatestigo de caja



RESUMEN

Distribución y abundancia de indicadores biogeoquímicos en sedimentos superficiales desde el Estrecho de Magallanes al Estrecho de Bransfield (54–62°S)

Paola Andrea Cárdenas Parada

Programa de Magister en Ciencias mención en Oceanografía

Universidad de Concepción, 2019

El Océano Austral influye trascendentalmente el sistema climático del planeta mediante la distribución de nutrientes y calor y la captación de CO₂ desde la atmósfera. Su principal componente es la Corriente Circumpolar Antártica que aísla térmicamente al continente Antártico, conecta las cuencas Atlántica, Pacífica e Índica y presenta un robusto sistema frontal, el cual delimita zonas oceanográficas, cada una con características físicas, químicas y biológicas particulares.

El Paso de Drake, ubicado entre el Cabo de Hornos y la Península Antártica, constituye la mayor restricción geográfica del flujo de la Corriente Circumpolar Antártica y desempeña un papel esencial en los patrones modernos de circulación oceánica y el clima global. Es por esto que diferentes centros a través del mundo han recopilado importante información sobre la biología, la química y sobre todo la física del Paso de Drake. Sin embargo, a pesar de su importancia para el clima moderno y futuro, se conoce poco sobre los cambios climáticos y oceanográficos en escalas de tiempo geológicas en esta región. El presente estudio entrega nuevos resultados de la composición biogeoquímica de sedimentos superficiales del Paso de Drake desde el trabajo geológico realizado con el buque de investigación estadounidense USNS Eltanin en la década de 1960, con el objetivo principal de evaluar si dicha composición refleja los dominios oceánicos del Océano Austral.

Los sedimentos superficiales fueron recolectados con sacatestigos múltiple o sacatestigos de caja durante la expedición R/V Polarstern PS97 entre el 16 de febrero y 8 de abril del año 2016, abarcando la zona comprendida entre 52°–63 °S y 55°–76 °O, desde el margen continental de Chile a la Península Antártica. Se escogieron 51 estaciones de muestreo que presentaron sedimento superficial no perturbado y se estudiaron microfósiles silíceos (diatomeas) y varios parámetros geoquímicos inorgánicos (ópalo biogénico,

carbonato de calcio, contenido siliciclástico) y orgánicos (carbono orgánico, los isótopos estables de carbono y nitrógeno, pigmentos fotosintéticos y esteroides). El objetivo de esta investigación fue documentar la variación latitudinal de la composición biogeoquímica de los sedimentos superficiales, y evaluar si esta composición refleja el gradiente oceanográfico N-S y los dominios oceánicos del Océano Austral.

A partir de nuestros resultados, se relaciona la composición de los sedimentos superficiales con las características productivas del Paso de Drake, los aportes terrígenos provenientes del continente e islas, la intensidad de las corrientes, la proximidad de los hielos (tanto continentales como hielo marino), los sistemas frontales y la batimetría. Por lo tanto, y en base a la composición de diatomeas y parámetros geoquímicos, se diferenciaron cuatro zonas oceanográficas: 1) Zona Subantártica, ubicada al norte del Frente Subantártico, se caracteriza por un alto contenido de carbonatos, reflejando la producción y preservación de organismos con esqueletos calcáreos (cocolitos y foraminíferos). A su vez, la asociación de diatomeas se distingue por especies de aguas relativamente más cálidas. 2) Zona del Frente Polar y Zona de Océano Abierto Permanente, limitada al sur por el Frente Sur de la Corriente Circumpolar Antártica, se diferencia de la Zona Subantártica por una clara disminución en el contenido de carbonatos – excepto en las estaciones menos profundas – y un aumento del ópalo biogénico y carbono orgánico hacia el sur. Esta zona se caracteriza por corrientes intensas que pueden influenciar la depositación o remoción del sedimento. 3) Zona de Transición, limitada al sur por la plataforma de las Islas Shetland del Sur, se distingue por bajas concentraciones de pigmentos y esteroides y un leve aumento del contenido de ópalo biogénico y carbono orgánico. 4) Finalmente, la Zona de Hielo Marino Estacional, que cubre el Estrecho de Bransfield y las Islas Shetland, se caracteriza por un alto contenido de ópalo biogénico, carbono orgánico y alta concentración de pigmentos, esteroides y diatomeas asociadas al hielo marino.

Estos nuevos resultados constituyen un valioso conjunto de datos de referencia para la calibración de indicadores biogeoquímicos con datos observacionales y proporcionan una línea de base regional útil para futuras paleo-investigaciones.

Palabras clave: Paso de Drake, sedimentos superficiales, carbono orgánico, pigmentos fotosintéticos, esteroides, diatomeas

ABSTRACT

Distribution and abundance of biogeochemical proxies in surface sediments of the Drake Passage, from the Strait of Magellan to the Bransfield Strait (54–62°S)

Paola Andrea Cárdenas Parada

Programa de Magister en Ciencias mención en Oceanografía

Universidad de Concepción, 2019

The Southern Ocean influences the planet's climate system transcendently through the distribution of nutrients and heat, and the uptake of CO₂ from the atmosphere. Its main component is the Antarctic Circumpolar Current that thermally isolates the Antarctic continent, connects the Atlantic, Pacific and Indian basins, and has a robust frontal system, which delimits oceanographic zones, each one with particular physical, chemical and biological characteristics.

The Drake Passage, located between Cape Horn and the Antarctic Peninsula, is the largest geographical restriction on the flow of the Antarctic Circumpolar Current and plays an essential role in the modern patterns of ocean circulation and global climate. This is why different research centers around the world have gathered important information about the biology, chemistry and especially the physics of the Drake Passage. However, despite its importance for the modern and future climate, little is known about the climatic and oceanographic changes in geological time scales in this region. This study provides new results on the biogeochemical composition of surface sediments from the Drake Passage since the geological work carried out by the American research vessel USNS Eltanin in the 1960s. The main objective was to evaluate if the biogeochemical composition reflect the oceanic domains of the Southern Ocean.

The surface sediments were collected with a Multicorer or Box corer during R/V Polarstern PS97 expedition between February 16 and April 8, 2016, covering the area between 52 °–63 °S and 55 °–76 °W, from the Chilean continental margin to the Antarctic Peninsula. Fifty-one sampling stations that presented undisturbed surface sediment were chosen and siliceous microfossils (diatoms) and various inorganic (biogenic opal, calcium carbonate, siliciclastic content) and organic (organic carbon, stable carbon and nitrogen

isotopes, photosynthetic pigments and sterols) geochemical parameters were studied. The objective of this research was to document the latitudinal variation of the biogeochemical composition of surface sediments and to evaluate if this composition reflects the oceanographic N-S gradient and the oceanic domains of the Southern Ocean.

The results show a strong relationship between the composition of surface sediments and the productive characteristics of the Drake Passage, the terrigenous contributions from the mainland and islands, the intensity of the currents, the proximity of the ice (both continental and sea ice), the frontal systems and the bathymetry. Therefore, and based on the composition of diatoms and geochemical parameters, four oceanographic zones were differentiated: 1) Subantarctic Zone, located to the north of the Subantarctic Front, is characterized by a high content of carbonates that reflects the production and preservation of organisms with calcareous skeletons (coccolithophores and foraminifera). In turn, the diatom assemblage is distinguished by the presence of warmer water species. 2) Polar Front Zone and Permanent Open Ocean Zone, limited to the south by the Southern Antarctic Circumpolar Current Front, differs from the Subantarctic Zone by a clear decrease in carbonate content – except at shallowest stations – and a southerly increase in biogenic opal and organic carbon contents. This area is characterized by strong currents that can influence the deposition or removal of sediment. 3) Transitional Zone, limited to the south by the South Shetland Islands shelf, is distinguished by low concentrations of pigments and sterols and a slight increase in the content of biogenic opal and organic carbon. 4) Finally, the Seasonal Sea Ice Zone, which covers the Bransfield Strait and the Shetland Islands, is characterized by high contents of biogenic opal, organic carbon and high concentrations of pigments and sterols, and diatoms associated with sea ice.

These new results constitute a highly valuable reference dataset for the calibration of biogeochemical proxies against observational data and provide a useful regional baseline for future paleo-research.

Keywords: Drake Passage, surface sediments, organic carbon, photosynthetic pigments, sterols, diatoms

1. INTRODUCCIÓN

1.1 Generalidades del Océano Austral

El Océano Austral es un componente fundamental del sistema climático del planeta ya que tiene un rol crucial en el transporte de nutrientes, distribución de calor y la concentración de CO₂ en la atmósfera (Marinov et al. 2006; Frölicher et al. 2015; Fay et al. 2018; Rintoul 2018). La Corriente Circumpolar Antártica (*Antarctic Circumpolar Current, ACC*, por sus siglas en inglés) es impulsada por los Vientos del Oeste (Orsi et al. 1995) y representa el sistema de corrientes más importante del océano mundial. La ACC es el único vínculo que conecta las cuencas Atlántica, Pacífica e Índica, permitiendo el intercambio de calor, sales, carbono y de propiedades biológicas y químicas, además de limitar el transporte de calor hacia el sur, aislando térmicamente al continente Antártico (Toggweiler & Bjornsson 2000; Meredith et al. 2011; Ladant et al. 2018; Rintoul 2018).

El Océano Austral presenta tres frentes oceanográficos principales que definen áreas que difieren en sus características físicas, químicas y biológicas (Fig. 1.1). Este robusto sistema frontal actúa como límite termohalino entre los regímenes subtropical y subpolar (Naveira Garabato et al. 2009). De norte a sur, el Frente Subantártico (*SAF, Subantarctic Front*, por sus siglas en inglés) limita al sur las aguas subantárticas superficiales relativamente cálidas; el Frente Polar (*PF, Polar Front*) marca el límite entre aguas subantárticas y antárticas, y es definida como la extensión de más al norte de la isoterma de 2 °C a 200 m de profundidad y el Frente Sur de la ACC (*SACCF, Southern Antarctic Circumpolar Current Front*), que es el más cercano al continente Antártico y que en algunas áreas del Océano Austral coincide con el límite máximo estacional de hielo marino (Orsi et al. 1995; Sprintall 2003; Kim & Orsi 2014; Giglio & Johnson 2016; Nghiem et al. 2016). El flujo de la ACC, la posición de los frentes SAF y PF y las corrientes de fondo están influenciadas por la topografía del fondo marino (Dutkiewicz et al. 2016). Los frentes se caracterizan por altas velocidades geostroficas en superficie y se asocian con la subducción o surgencia de diferentes masas de agua (Fig. 1.2a; Orsi et al. 1995; Carter et al. 2009; Sokolov & Rintoul 2009).

Las cuatro zonas que se delimitan por los frentes se mencionan a continuación de norte a sur: (1) Zona Subantártica (*SAZ, Subantarctic Zone*) limitada al norte por el SAF y al sur

por el Frente Subtropical; (2) Zona del Frente Polar (*PFZ*, *Polar Front Zone*) situada al sur del *SAF* y al norte del *PF*; (3) Zona de Océano Abierto Permanente (*POOZ*, *Permanent Open Ocean Zone*) que se encuentra entre el *PF* y la máxima extensión de hielo marino en invierno que generalmente coincide con el *SACCF* y (4) Zona Antártica, ubicada al sur del *SACCF* y el margen continental antártico (Fig. 1.2b; Deppeler & Davidson 2017).

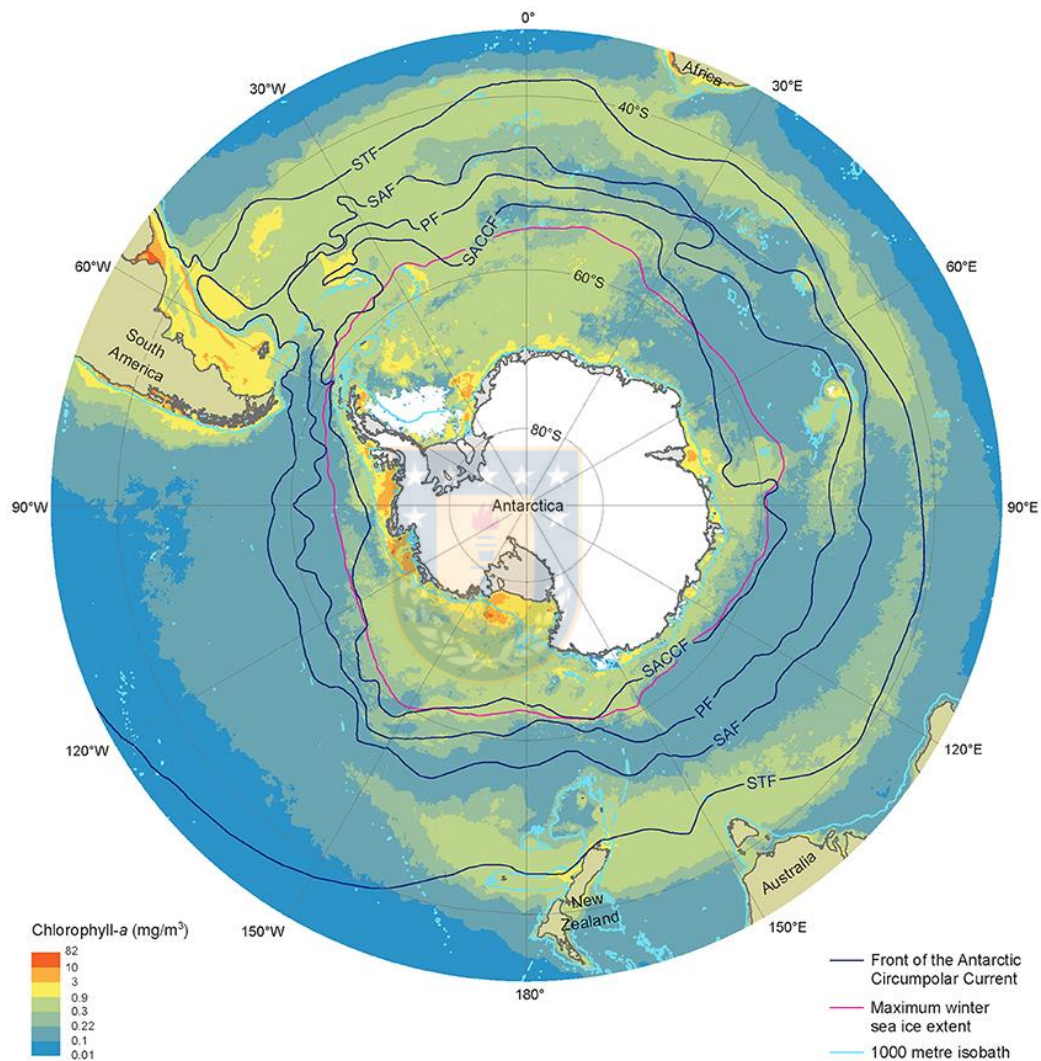


Figura 1.1. Clorofila *a* superficial de verano y frentes del Océano Austral. La clorofila *a* fue promediada entre 2002/03 y 2015/16 (MODIS, *MODerate-resolution Imaging Spectroradiometer*). Líneas azules representan la ubicación de los frentes y las líneas rojas la extensión de hielo marino de invierno, promediada desde 1979/80 al 2007/08. Las líneas de color celeste representan la isobata de 1000 m de profundidad (*General Bathymetric Chart of the Oceans*, versión 20150318). Frente Subtropical (*STF*, *Subtropical Front*), Frente Subantártico (*SAF*, *Subantarctic Front*), Frente Polar (*PF*, *Polar Front*), Frente Sur de la Corriente Circumpolar Antártica (*SACCF*, *Southern Antarctic Circumpolar Current Front*). Fuente: Deppeler & Davidson (2017).

Adicionalmente, el Océano Austral se caracteriza por una compleja disposición de masas de agua. Básicamente, la distribución de las masas de agua superficiales se define mediante los frentes (Carter et al. 2009). Tal es el caso del Agua Superficial Antártica (*AASW, Antarctic Surface Water*) que se limita al norte por el *PF* y comprende una capa de ~100 m de espesor y se define comúnmente como la extensión más al norte de la temperatura mínima subsuperficial (Belkin & Gordon 1996). Sus características principales son su baja temperatura (desde <0 a 2,5 °C cerca del *PF* y salinidad ~34 psu; Gordon (1975)). Al norte del *SAF* se distribuye el Agua Superficial Subantártica (*SASW, Subantarctic Surface Water*) que se distingue por temperaturas que varían entre 6 y 12 °C y salinidades típicas >34,3 psu, excepto en el Pacífico sureste y el Paso de Drake, donde la salinidad es <34,2 psu. Entre el *PF* y el *SAF* existe una masa de agua superficial de transición producto de la interacción entre la *AASW* y *SASW*. Por ende, sus propiedades son variables y se mueven en un rango entre 34 y 34,4 psu y de 3 a 8 °C de salinidad y temperatura, respectivamente.

La masa de agua de mayor espesor en el Océano Austral es el Agua Circumpolar Profunda (*CDW, Circumpolar Deep Water*) la cual se extiende desde la superficie al fondo del océano y se divide en dos tipos: 1) Fracción Inferior (*LCDW, Lower Circumpolar Deep Water*) que se distingue por un máximo de salinidad (~34,75 psu). 2) Fracción Superior del Agua Circumpolar Profunda (*UCDW, Upper Circumpolar Deep Water*) que se caracteriza por presentar baja concentración de oxígeno y alta concentración de nutrientes. La importancia de ésta última radica en la formación del Agua Intermedia Antártica (*AAIW, Antarctic Intermediate Water*) y el Agua Modal Subantártica (*SAMW, Subantarctic Mode Water*), como resultado de la surgencia y posterior subducción al norte del *PF* y *SAF*, respectivamente.

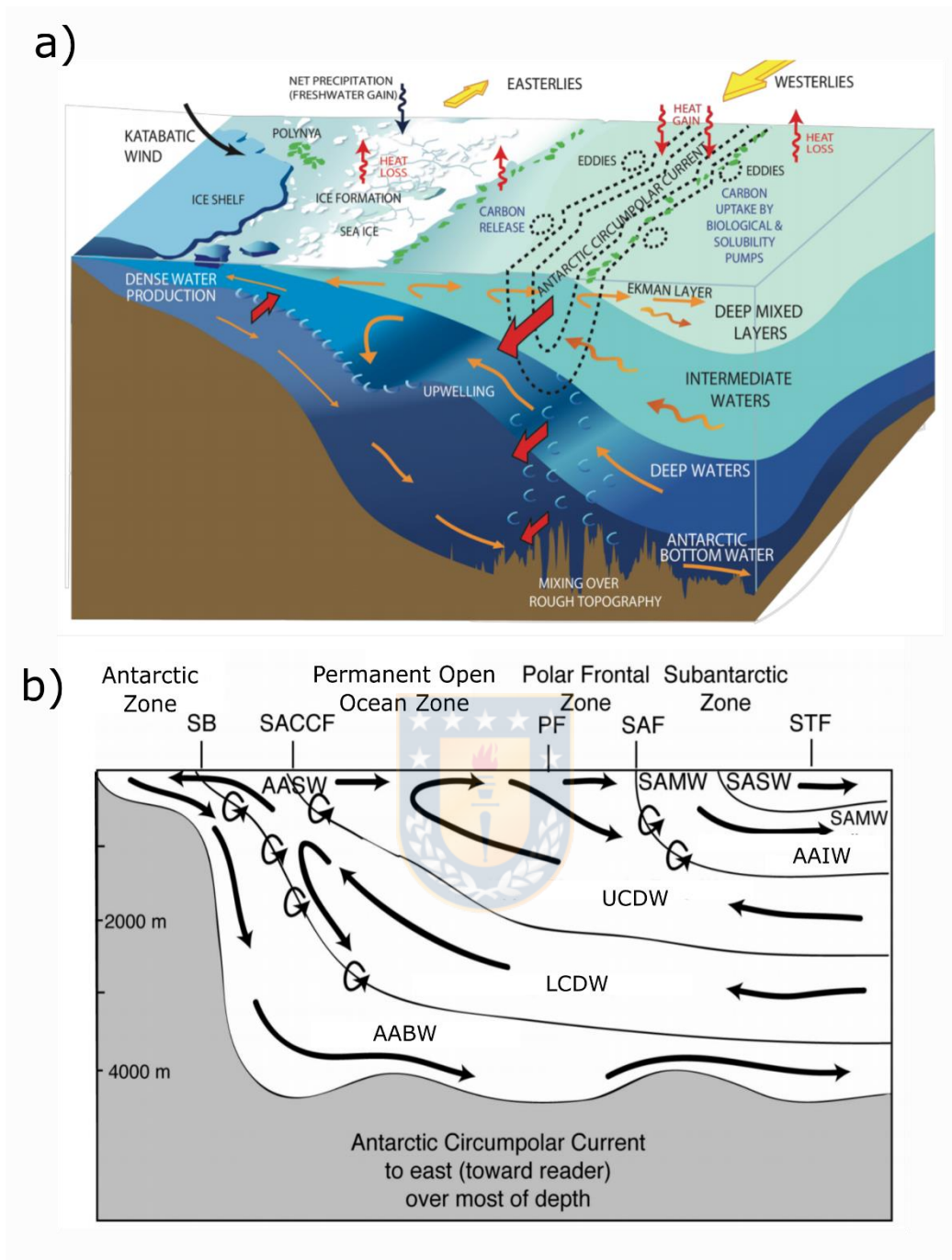


Figura 1.2. Circulación y distribución de masas de agua del Océano Austral. a) Esquema de la Circulación Meridional y procesos físicos. La Fracción Superior del Agua Circumpolar Profunda que surge a la superficie es transportada hacia el norte. Fuente: <http://porclabs.ucsd.edu>. b) Esquema de la distribución de masas de agua: Agua de Fondo Antártica (AABW); Fracción Inferior y Superior del Agua Circumpolar Profunda (LCDW y UCDW, respectivamente); Agua Intermedia Antártica (AAIW); Agua Modal Subantártica (SAMW); Agua Superficial Antártica (AASW); Agua Superficial Subantártica (SASW). Para las abreviaturas de los frentes ver la figura 1.1. Limite Sur de la ACC (SB, *Southern Boundary*). Fuente: modificado de Speer et al. (2000).

La productividad biológica en el Océano Austral es sostenida principalmente por la surgencia del *UCDW* que provee nutrientes inorgánicos disueltos a la capa superficial de la columna de agua (Fig. 1.2a; Sarmiento et al. 2004). Este proceso permite el crecimiento del fitoplancton y promueve la absorción de CO₂ desde la atmósfera (Anderson et al. 2002; Morrison et al. 2015). El mayor suministro de nutrientes por surgencia ocurre al sur del *PF*, donde el ácido silícico es consumido preferentemente sobre el nitrato, resultando en que las aguas que se desplazan hacia el norte tengan bajas concentraciones en ácido silícico (Fig. 1.3; Sarmiento et al. 2004; Anderson et al. 2009; Chase et al. 2015). Esta variación latitudinal de las concentraciones de la sílice disuelta varía desde 1–5 μM al norte del *PF* a 60 μM al sur del *PF* (Coale et al. 2004). En consecuencia, al sur del *PF*, las diatomeas, con el fin de formar sus frústulos, son las principales gestoras de la transformación de la sílice disuelta a sílice biogénica (Tréguer & De La Rocha 2013). Al exportarse al fondo oceánico forman el fango silíceo (*ooze*) que actúa como un reflejo de la producción exportada a los sedimentos subyacentes y que comúnmente es llamado cinturón de opal u *Opal Belt* (Fig. 1.4a; Chase et al. 2015). Por lo tanto, el Océano Austral es considerado un sumidero neto ya que preserva un tercio del total de la Si del océano mundial (Cortese et al. 2004; Geibert et al. 2005; Tréguer & De La Rocha 2013; Tréguer 2014). Sin embargo, este cinturón no es continuo y presenta su mayor interrupción en el Paso de Drake (*DP*, *Drake Passage*; Fig. 1.4b; Dutkiewicz et al. 2015).

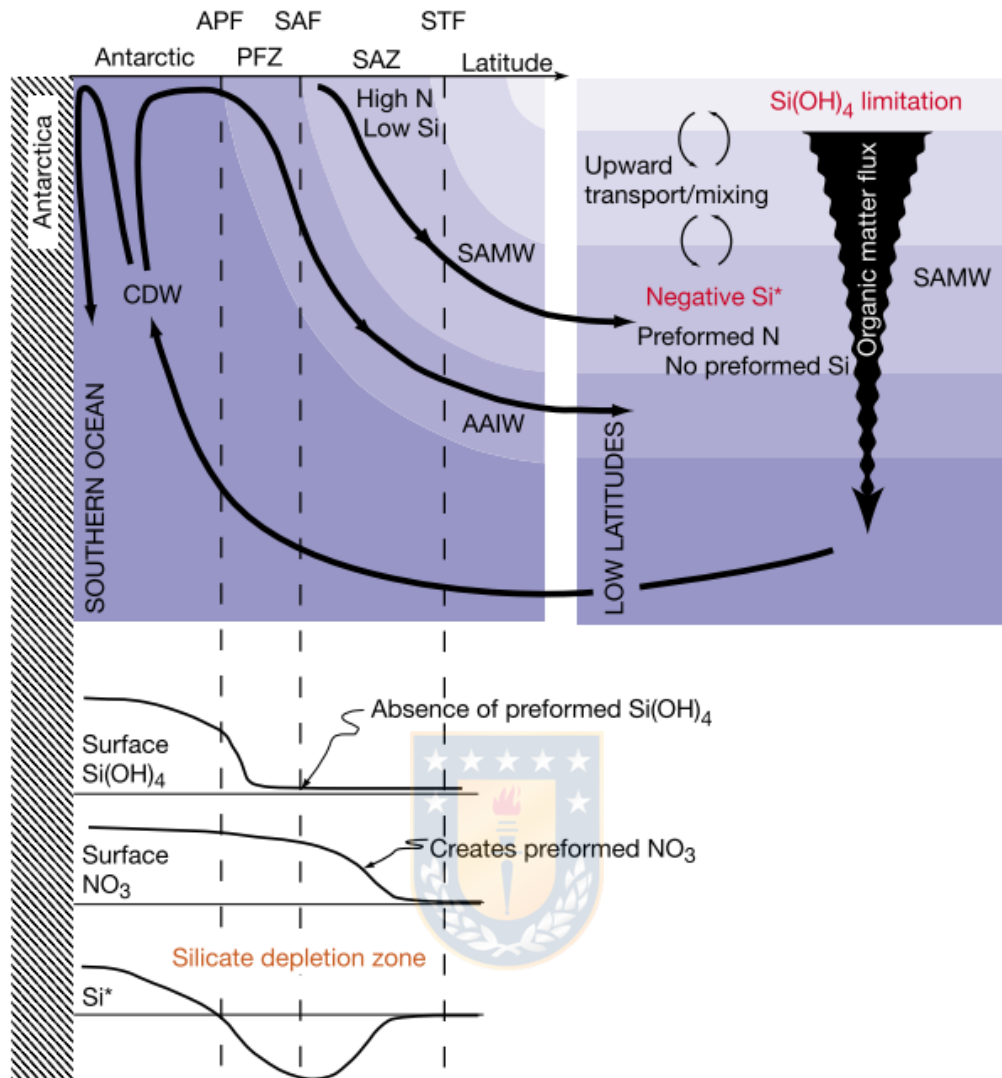


Figura 1.3. Diagrama representativo de los procesos físicos y biológicos que influyen en la Circulación Termohalina del Océano Austral. La parte inferior del diagrama muestran los detalles de los procesos superficiales respecto al nitrato (NO_3^-), ácido silícico y Si^* (ácido silícico - NO_3^-). Fuente: Sarmiento et al. (2004).

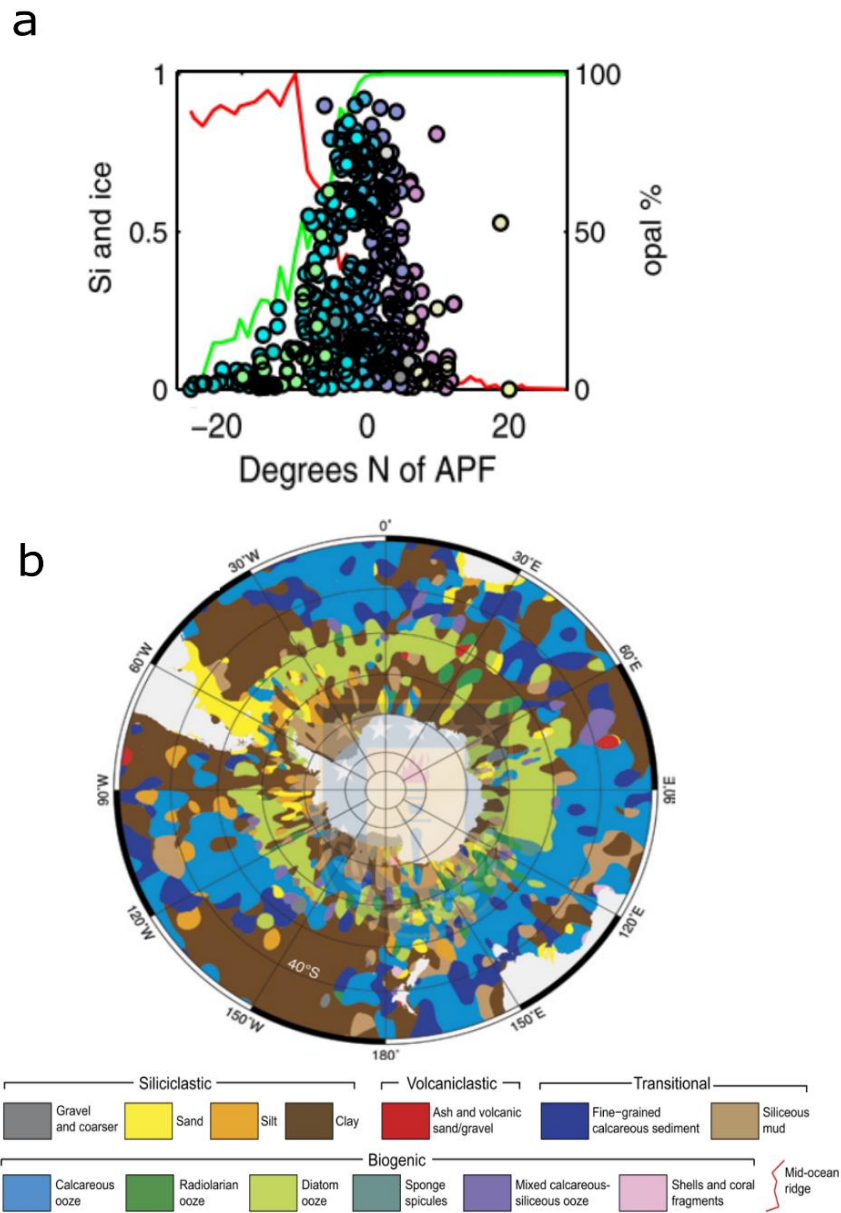


Figura 1.4. Ópalo biogénico preservado en los sedimentos. a) Porcentaje preservado del Océano Austral 20° al norte y 20° al sur del *PF*. En verde se señala los días libres de hielo marino y en rojo la disponibilidad de ácido silícico (los datos fueron normalizados entre 0 y 1). Fuente: de Chase et al. (2015). b) Mapa digital de las principales litologías de los sedimentos superficiales del Océano Austral. Fuente: Dutkiewicz et al. (2015).

De acuerdo a la variabilidad latitudinal de nutrientes en el Océano Austral, la *SAZ* se caracteriza por la alta producción de carbonatos, que proviene principalmente de cocolitofóridos (Honjo 2004; Rigual-Hernández et al. 2015). La producción es acompañada

de nanoflagelados, cianobacterias y diatomeas de pequeño tamaño y poco silicificadas (e.g., Kopczynska et al. 2001; Rigual-Hernández et al. 2015). En contraste, la *PFZ* presenta una mayor concentración de macro y micronutrientes los que dan soporte a la producción de floraciones de diatomeas de gran tamaño y en consecuencia a un máximo subsuperficial de clorofila (Kopczynska et al. 2001). Tanto la *SAZ* como la *PFZ* contribuyen a la máxima absorción de CO₂ atmosférico en el mundo (Frölicher et al. 2015). Por su parte, la *POOZ* se caracteriza por un régimen estacional de productividad biológica dominada por una comunidad fitoplanctónica compuesta de nano y picoflagelados (Moore & Abbott 2000; Kopczynska et al. 2001). Esta es un área de altas concentraciones de macro-nutrientes y bajas concentraciones de clorofila (*HNLC, High Nutrient - Low Chlorophyll*; Martin et al. 1990; Venables & Moore 2010), excepto en ciertas áreas donde se suministra hierro a la superficie, tales como las áreas cercanas a las islas y/o donde los frentes interactúan con zonas de menor profundidad (Pollard et al. 2006; Ardelan et al. 2010; Frants et al. 2013; Wadley et al. 2014), permitiendo la producción de grandes diatomeas fuertemente silicificadas que contribuyen significativamente a la exportación de carbono (Rigual-Hernández et al. 2015).

La Zona Antártica (*AZ, Antarctic Zone*) se encuentra al sur de la *SACCF* (Fig. 1.2b; Sokolov & Rintoul 2007; Rintoul 2009; Deppeler & Davidson 2016) y puede ser subdividida en una zona de hielo estacional (*sSIZ, seasonal Sea Ice Zone*) donde el hielo marino sostiene una comunidad diversa de algas; zona de hielo marino marginal de alta productividad en primavera y verano, y la zona de la plataforma continental antártica que se caracteriza por una alta productividad y la ocurrencia de *blooms* que sustenta la alta diversidad de organismos antárticos (Deppeler & Davidson 2017).

1.2 Área de estudio

El área de estudio que cubre esta tesis se extiende desde el margen continental chileno/argentino hasta la Península Antártica (Fig. 1.5). Dada la gran extensión latitudinal y las diversas condiciones ambientales de la zona, a continuación, se entrega una breve reseña de su geología, circulación y biología.

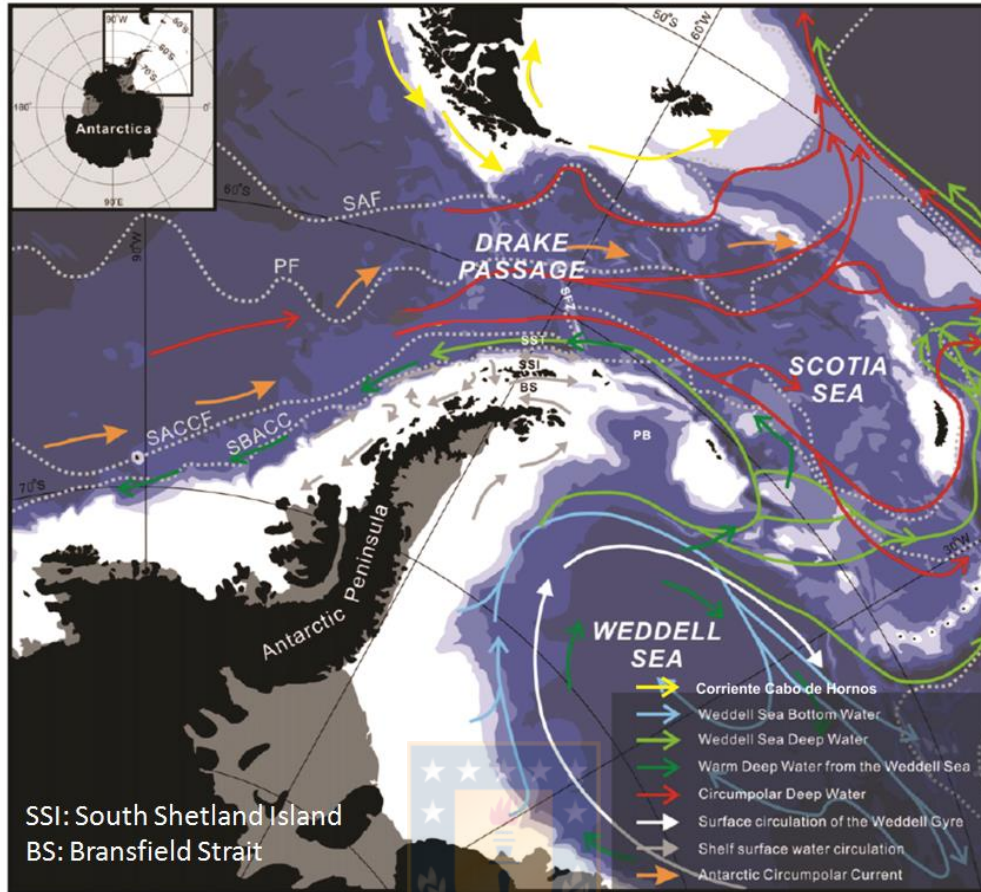


Figura 1.5. Principales patrones de circulación de las masas de agua someras y profundas presentes en Paso de Drake, sur de Chile y norte de la Península Antártica. Abreviaturas de los frentes oceanográficos como en figura 1.1. Límite Sur de la Corriente Circumpolar Antártica (SBACC, *Southern boundary of the Antarctic Circumpolar Current*). Fuente: modificado de Lee et al. (2012).

Geología

El DP es la vía marítima entre el Cabo de Hornos y las Islas Shetland del Sur (SSI, *South Shetland Island*) y se compone de un complejo mosaico de placas y batimetría formadas como resultado de la fragmentación y separación de las placas Sudamericana y la Antártica (e.g., Maldonado et al. 2014). La evidencia indica que su apertura superficial ocurrió durante el Eoceno Temprano (Livermore et al. 2009) con una posterior profundización hace ~41 millones de años (Ma) en el Eoceno Medio (Fig. 1.6; Scher & Martin 2006). La evolución de este paso oceánico y la apertura del Paso de Tasmania (hace ~30 Ma) permitieron el desarrollo gradual de la ACC, el aislamiento térmico de la Antártica, intensificando el congelamiento del continente (Kennett 1977) y la evolución de la

Circulación de Retorno del Atlántico Meridional (Abelson & Erez 2017). Sin embargo, las estimaciones sobre la apertura del *DP* siguen siendo debatidas.

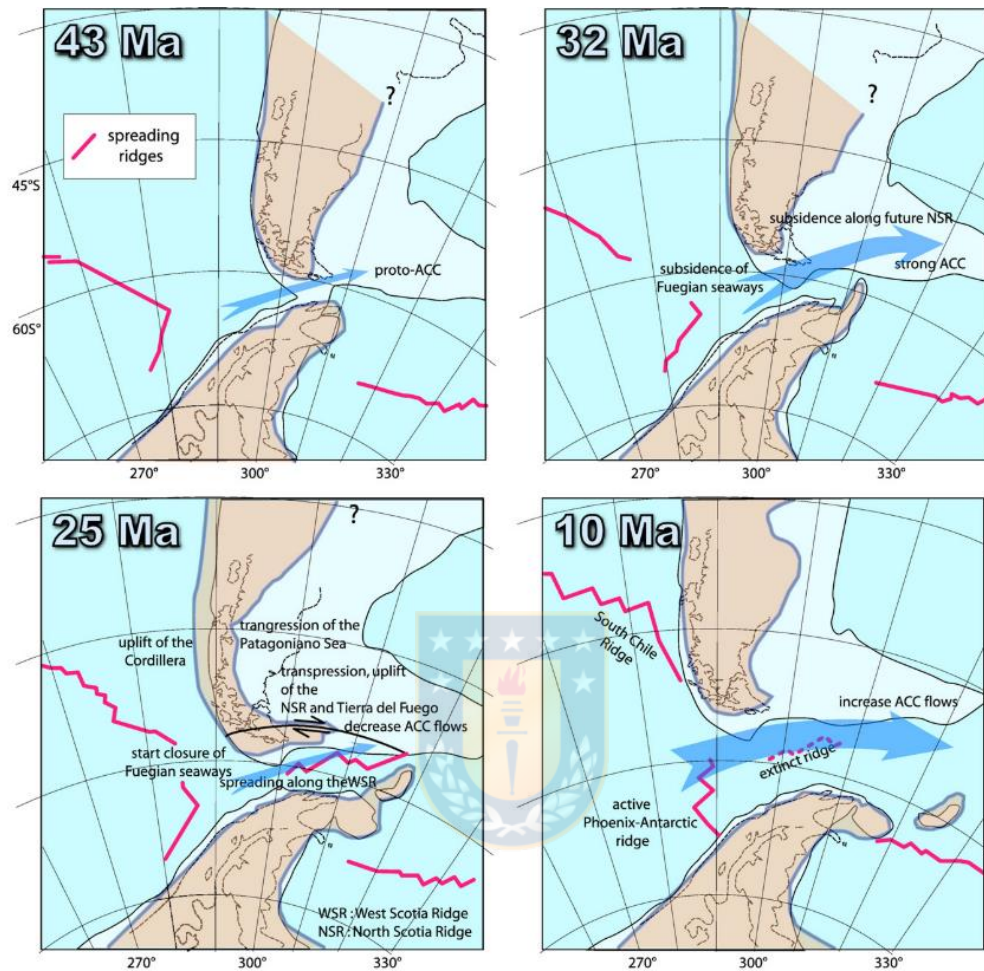


Figura 1.6. Esquema de la apertura del Paso de Drake y el origen de la Corriente Circumpolar Antártica. Se observa la subsidencia en la región de Tierra del Fuego (32 Ma) seguido de un estrechamiento en respuesta al cierre de antiguas vías marítimas debido al levantamiento tectónico de la dorsal norte de Scotia y de la Cordillera Fueguina y Patagónica; Ma= millones de años. Fuente: Lagabrielle et al. (2009).

Una de las principales características de la batimetría del *DP* es la presencia de la Zona de Fractura de Shackleton que separa la placa de Scotia al este de las placas Phoenix y Antártica al oeste (Lodolo et al. 1997; Maldonado et al. 2000, 2014). Ésta se define como una zona de falla transpresiva lateral ubicada a lo largo de la dorsal de Scotia del Sur que se extiende hacia el noroeste, entre la fosa Chile (*Chile Trench*) y las Shetland del Sur, como una prominente cordillera submarina (Fig. 1.7). Al suroeste de la Zona de Fractura de

Shackleton se ubica la Zona de Fractura de Hero, que es una falla de deslizamiento que actúa como frontera entre los márgenes pasivos y activos de las *SSI* (Okoń et al. 2016). Tanto la zona de la fractura de Hero como la de Shackleton se elevan varios cientos a miles de metros por encima del lecho marino circundante.

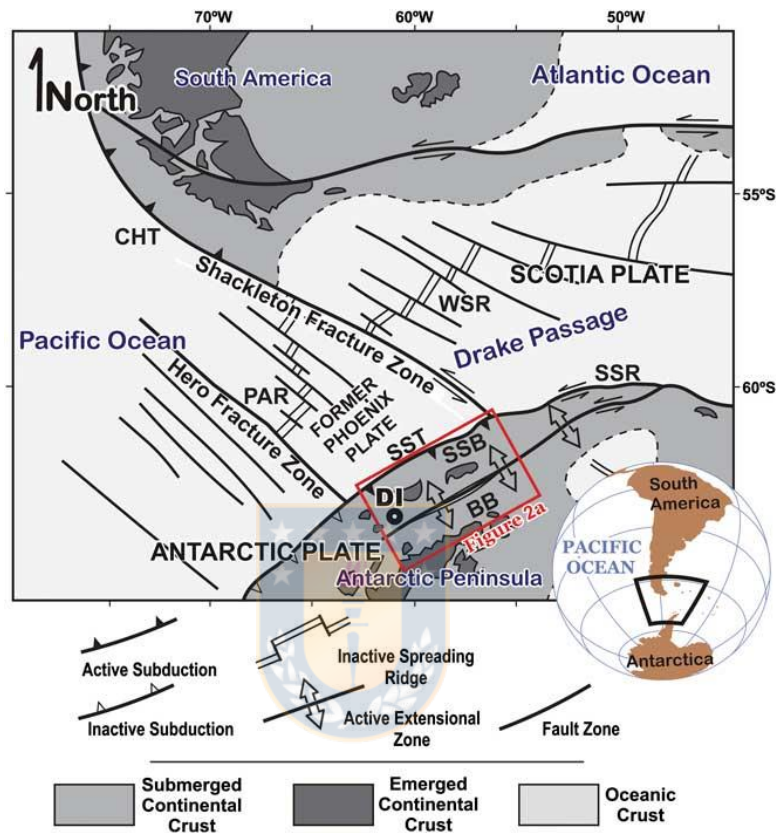


Figura 1.7. Esquema de la tectónica del Paso de Drake. Cuenca de Bransfield (*BB*, Bransfield Basin); Fosa Chile (*CHT*, Chile Trench); Dorsal Phoenix-Antártica (*PAR*, Phoenix-Antarctica Ridge); Bloque de las Shetland del Sur (*SSB*, South Shetland Block); Dorsal de Scotia del Sur (*SSR*, South Scotia Ridge); Fosa de las Shetland del Sur (*SST*, South Shetland Trench); Dorsal Scotia Oeste (*WSR*, West Scotia Ridge). Fuente: modificado de Galindo-Zaldivar et al. (2004).

Circulación

En la actualidad, el *DP* tiene una extensión aproximada de solo 800 Km desde el Cabo de Hornos a la Península Antártica y constituye el área de paso más estrecha de la *ACC* en todo el Océano Austral (Fig. 1.5). A través del *DP*, aguas frías y de baja salinidad retornan al Atlántico (ruta de agua fría), que en conjunto con la Corriente de las Agujas (*Agulhas Current*, ruta de agua cálida), afectan la Circulación Meridional de Retorno del Atlántico

(*Atlantic Meridional Overturning Circulation*, Gordon 1986; Beal et al. 2011). La Corriente del Cabo de Hornos que fluye a lo largo del margen continental Chileno ingresa al *DP* a velocidades de 15–35 cm/s (Fig. 1.6; Chaigneau & Pizarro 2005) transportando aguas de baja salinidad (~33) debido a la influencia de aguas continentales de Patagonia sur (Dávila et al. 2002).

La mayor intensidad de transporte de la *ACC* está asociada al *SAF* y el *PF* que, junto a la escarpada topografía, permiten el desarrollo de remolinos de alta energía cinética en toda la columna de agua (Fig. 1.8; Ferrari et al. 2014). Estos remolinos proveen un eficiente mecanismo de intercambio meridional de masas de agua a través del *DP* y contribuyen a una mezcla eficiente a lo largo de la isopícnica (Provost et al. 2011; Ferrari et al. 2014). Al sur del *PF* se han observado remolinos de menor energía que permiten la inyección de agua fría y densa a la *ACC* (Fig. 1.8; e.g., Provost et al. 2011).

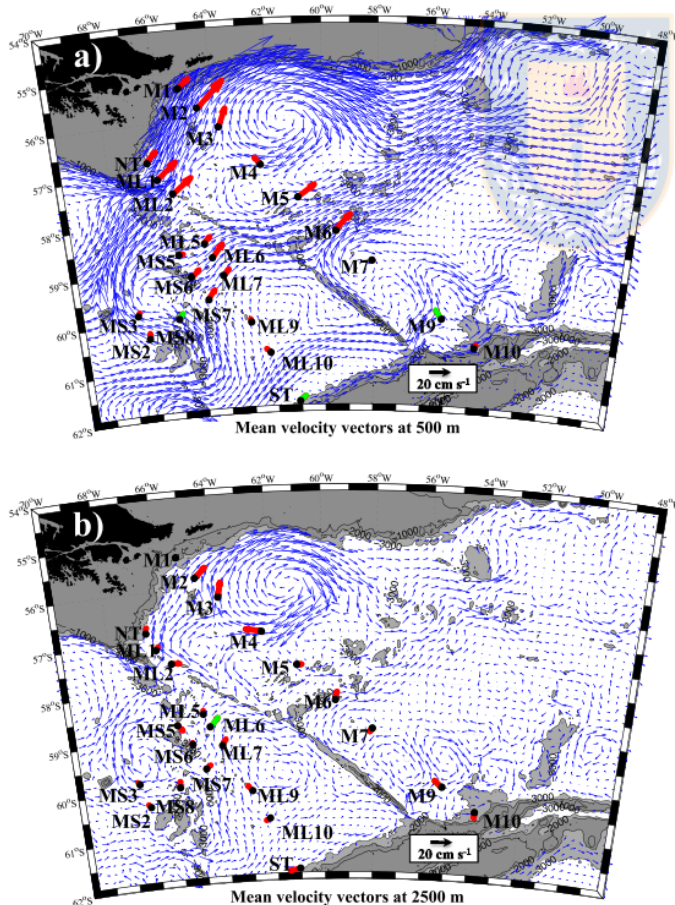


Figura 1.8. Vectores de velocidad promedio a 500 m (a) y 2500 m (b) en el Paso de Drake usando el modelo Orca 12 (flechas azules) y de los sensores *in situ* (flechas rojas). Dicho modelo se estimó mediante datos registrados entre 2006 y 2009. Fuente: Ferrari et al. (2014).

El agua fría (temperaturas de hasta $-1,6\text{ }^{\circ}\text{C}$) proveniente del Mar de Weddell ocupa la mayor parte del volumen del BS. Ésta se aloja a lo largo de la Península Antártica hasta el Estrecho de Gerlache y bajo 100–150 m cerca de las SSI. Sobre dicha profundidad y extendiéndose dos tercios el ancho del BS se ubican aguas provenientes del Mar de Bellinghausen y el Estrecho de Gerlache. Éstas se caracterizan por temperaturas relativamente cálidas (mayores a $-0,4\text{ }^{\circ}\text{C}$) y de baja salinidad ($<34,3$) (Fig. 1.9; Moffat & Meredith 2018). Existen dos frentes principales en el BS: uno somero (100 a 150 m) que separa las aguas del Bellinghausen y del Weddell al que se le denomina Frente Península y otro que se encuentra a mayor profundidad (200 a 500 m), en el talud de las SSI al que se le denomina Frente Bransfield, que separa a las aguas provenientes del Mar de Bellinghausen de una lengua de aguas con características de agua circumpolar profunda modificada la cual presenta mayor temperatura y salinidad (Sangrà et al. 2011, 2017).

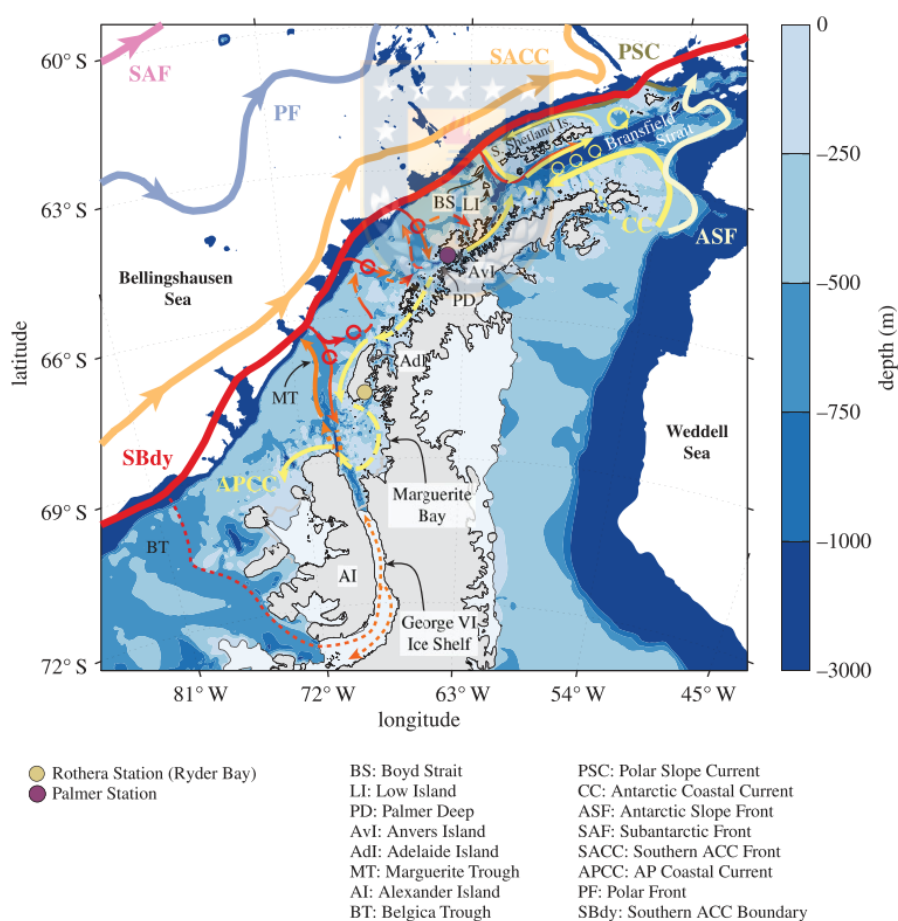


Figura 1.9. Resumen de la circulación del oeste de la Península Antártica. Fuente: Moffat & Meredith (2018).

Biología

Parámetros como producción primaria y concentraciones de clorofila en columna de agua han sido poco estudiados en el *DP*. En general, se ha caracterizado como un área de floraciones fitoplanctónicas que ocurren durante la primavera austral y que factores como la inestabilidad de la capa de mezcla, la disponibilidad de micronutrientes, aumento de la temperatura y el desarrollo de la pycnoclina influyen en su desarrollo (Demidov et al. 2011). Mediante series de tiempo de *backscattering* (entre 1999 y 2004) se ha reportado que la densidad y biomasa del zooplancton presenta cambios estacionales, siguiendo un patrón similar al fitoplancton, es decir, con máximos durante las estaciones de primavera y verano, seguido de un suave descenso en otoño y un mínimo durante el invierno. Adicionalmente, durante los meses de primavera y verano, la biomasa de zooplancton es mayor al norte del *PF* mientras que en los mínimos de invierno la biomasa es prácticamente uniforme en todo el *DP* (Chereskin & Tarling 2007).

La hidrografía y biología del *BS* y las *SSI* ha sido recientemente revisada y publicada por la *Philosophical Transactions of the Royal Society A* (Hendry et al. 2018) y la variabilidad y cambios temporales de este sistema marino por Henley et al. (2019). Esta zona ha sido considerada una de las regiones más productivas del Océano Austral ya que sustenta altas densidades de fitoplancton, zooplancton y predadores de niveles tróficos superiores (Klunder et al. 2014; Meredith et al. 2018) y varía significativamente en el tiempo y espacio debido a su regulación por la física del océano, la disponibilidad de luz y el suministro de macro y micronutrientes (Henley et al. 2019). Asimismo, la producción primaria en la plataforma está relacionada con la dinámica del hielo marino (Vernet et al. 2008) y bajo un régimen estacional de floraciones fitoplanctónicas durante la primavera y verano dominado por diatomeas y haptofitas coloniales, especialmente *Phaeocystis* (Marrari et al. 2008). Adicionalmente, el derretimiento de los glaciares en la zona del *BS* y *SSI* que transportan grandes cantidades de partículas litogénicas, permitirían el suministro de hierro y otros micronutrientes al océano (Ardelan et al. 2010). En consecuencia, la *SSI* y el *BS* son áreas importantes tanto para los depredadores de krill como para la pesquería (Hinke et al. 2017). Cabe resaltar que el oeste de la Península Antártica ha experimentado significativos cambios en la temperatura y el hielo estacional desde mediados del siglo XX con fuerte impacto en la biogeoquímica, hidrografía y también en el ecosistema regional (Henley et al. 2019).

1.3 Indicadores biogeoquímicos

Los indicadores (*proxies*) de condiciones ambientales y oceanográficas que pueden medirse en los sedimentos marinos son importantes herramientas en estudios paleoceanográficos y paleoclimáticos ya que reemplazan las variables que ya no se pueden medir directamente. Dado que la biogeoquímica estudia los procesos químicos, físicos geológicos y biológicos y su interacción en un ecosistema, esta tesis se basa en una variedad de indicadores biogeoquímicos de, por ejemplo, producción biogénica exportada (abundancia de diatomeas, carbono orgánico total, ópalo biogénico y carbonato de calcio), trazadores de la fuente de materia orgánica (razón C/N y $\delta^{13}\text{C}_{\text{org}}$), gradientes ambientales de temperatura y hielo marino (asociaciones de diatomeas) y de biomasa y procesos diagenéticos (pigmentos y esteroides). Se pretende caracterizar los sedimentos superficiales a partir de su composición y dilucidar si replican o no las condiciones de la superficie del océano y qué procesos pueden haber actuado para alterar/modificar la señal original. Cada uno de estos *proxies* es explicado a continuación:

Carbono orgánico total (TOC), ópalo biogénico y carbonatos (CaCO_3)

La composición y abundancia de estos parámetros son comúnmente utilizados para dilucidar información importante sobre el ambiente depositacional, circulación oceánica y especialmente de productividad en la columna de agua (Stein et al. 1994). Tanto el ópalo biogénico y el CaCO_3 son producidos biogénicamente y se relacionan con el ciclo del carbono. Por su parte, la sílice biogénica es originada por organismos que capturan la sílice disuelta ($\text{Si}(\text{OH})_4$) para formar sus esqueletos. Cerca de la mitad de la sílice biogénica se produce en el Océano Austral especialmente por las diatomeas y es un indicador sumamente útil para estudios de productividad silíceo exportada, de la intensidad de la surgencia y/o del suministro de nutrientes como el ácido silícico (Anderson et al. 2009). El CaCO_3 , producido por los organismos de esqueletos calcáreos ha sido utilizado como indicador de aguas agotadas en ácido silícico e identificado como el principal promotor de la bomba biológica al norte del *PF* en el Océano Austral (Honjo 2004).

Carbono orgánico y sus fuentes

La razón C/N molar es ampliamente utilizada para discriminar el origen de la materia orgánica, especialmente entre fuentes marinas y terrígenas (e.g., Meyers 1994). Las algas

presentan razones C/N que varían entre 4 y 10, mientras que las plantas vasculares terrestres presentan valores ≥ 20 (Fig. 1.10). Esta diferencia ocurre a causa de la presencia de celulosa en las plantas vasculares y su ausencia en las algas. Los valores de $\delta^{13}\text{C}$ del carbono orgánico son útiles para distinguir fuentes marinas y continentales y además permiten identificar diferentes tipos de plantas terrestres. Las plantas C_3 presentan valores de $\delta^{13}\text{C}$ cercanos a -27‰ mientras que las C_4 presentan razones isotópicas de alrededor de -7‰ (O'Leary 1981). La materia orgánica marina generalmente tiene valores de $\delta^{13}\text{C}$ entre -22 y -20‰ . Combinar estos dos indicadores permite una mejor discriminación del origen de la materia orgánica.

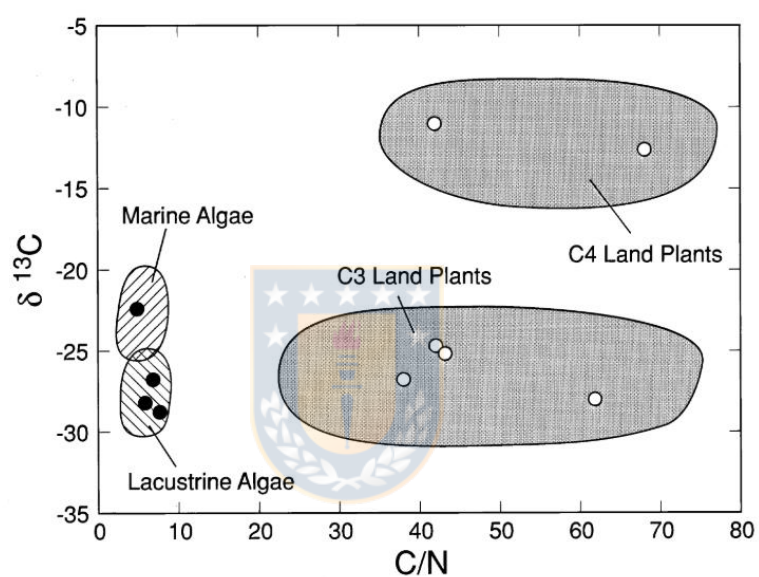


Figura 1.10. Razón C/N y valores de $\delta^{13}\text{C}$ identificados en materia orgánica de origen marino (algas), origen lacustre (algas) y plantas terrestres C_3 y C_4 . Fuente: Meyers (1994).

Pigmentos fotosintéticos

La clorofila-*a* (chl-*a*) es el pigmento fotosintético más abundante en los organismos del océano mundial. Su concentración en el océano se utiliza comúnmente para estimar la biomasa de fitoplancton en la columna de agua (e.g., Mantoura & Llewellyn 1983; Sun et al. 1994). Adicionalmente, si se correlaciona con el carbono orgánico proveniente del fitoplancton también puede considerarse un indicador útil de la productividad primaria (Sun et al. 1991; Villanueva & Hasting 2000). En la columna de agua la degradación de la chl-*a* es sustancial, especialmente durante la senescencia de las células de fitoplancton (Vernet & Lorenzen 1987). Estudios de degradación de carbono orgánico han demostrado cambios

dramáticos en la composición de la materia orgánica con la profundidad en la columna de agua y en la interfase agua-sedimento (Wakeham et al. 1997). Sin embargo, la formación de agregados de fitoplancton y de pellets fecales permiten preservar una fracción de la chl-*a* en el registro sedimentario. Los feopigmentos, que es la fracción degradada de la chl-*a*, han sido relacionados con los procesos diagenéticos tempranos de la clorofila (Mantoura & Llewellyn 1983). En consecuencia, la razón chl-*a* / feopigmentos ha sido comúnmente utilizada como indicador de la preservación de chl-*a* y los altos valores son indicativos de su buena preservación (Reuss et al. 2005; Sañé et al. 2011).

Esteroles

Los esteroides son moléculas orgánicas que forman parte de las membranas celulares de los organismos eucariontes y que cumplen la función de regular su fluidez y permeabilidad mediante la condensación de la membrana lipídica (e.g., Volkman 2003). Los esteroides han sido considerados excelentes biomarcadores que se preservan en los sedimentos de diferentes ambientes ya que son relativamente estables y por lo tanto tienen un largo rango geológico (Volkman 1986). Poseen ciertas características estructurales, como la cantidad de átomos de carbono, posiciones de dobles enlaces y alquilaciones en la cadena lateral que pueden estar restringidos a una fuente específica, grupos de organismos o pueden estar ampliamente distribuidos en los sistemas biológicos (e.g., Volkman 2003; Wisniewski et al. 2014). Por lo tanto, los esteroides preservados en los registros sedimentarios han sido utilizados en estudios de reconstrucción de producción primaria, la transferencia de carbono orgánico a los sedimentos, las fuentes de materia orgánica y las condiciones ambientales pasadas (Gagosian et al. 1980; Sauer et al. 2001; Ceschim et al. 2016). Es importante indicar que, al contrario de los pigmentos, los esteroides no se limitan a la zona eufótica, pueden proceder de diferentes fuentes biológicas (Gagosian et al. 1980; Volkman 2003) y son menos lábiles (Lee et al. 2000).

Diatomeas

Las diatomeas del Océano Austral dominan la productividad primaria alrededor de la Antártica. Sus frústulos se preservan en los sedimentos y por lo tanto han sido usados ampliamente en estudios paleoceanográficos y paleoclimáticos. Estos estudios han enfatizado en el patrón de abundancia de diatomeas, especies y/o asociaciones como una

herramienta poderosa para la reconstrucción de regímenes de productividad (Abelmann et al. 2006), de temperatura superficial del océano (Esper et al. 2010; Esper & Gersonde 2014a) y de extensión de hielo marino (e.g., Gersonde et al. 2005; Armand et al. 2005; Esper & Gersonde 2014b). Adicionalmente, el mapeo de la composición de diatomeas de los sedimentos superficiales ha permitido el desarrollo de funciones de transferencia, las cuales han demostrado que la distribución de diatomeas en el Océano Austral presenta un claro patrón latitudinal que refleja el gradiente de temperatura del océano superficial y la presencia de hielo marino (Esper et al. 2010; Esper & Gersonde 2014a, b).

Dado que las diatomeas son abundantes en el Océano Austral, también se utilizan como una importante herramienta bioestratigráfica (e.g., Baldauf & Barron 1991; Zielinski & Gersonde 2002). Como el Océano Austral se caracteriza por presentar fuertes gradientes latitudinales de temperatura, salinidad, nutrientes, entre otros, éstos influyen en la distribución de las especies, produciendo eventos diacrónicos entre la SAZ en el norte y la PFZ y AZ en el sur (Zielinski & Gersonde 2002). La bioestratigrafía se fundamenta en zonaciones de especies que han sido relacionadas con escalas de tiempo basadas en polaridad geomagnética y en edades absolutas (Fig. 1.11). Por lo tanto, el establecimiento de las unidades bioestratigráficas es definida por los cambios de uno o más taxones que permiten determinar una edad relativa en estudios paleoceanográficos (Zielinski & Gersonde 2002).

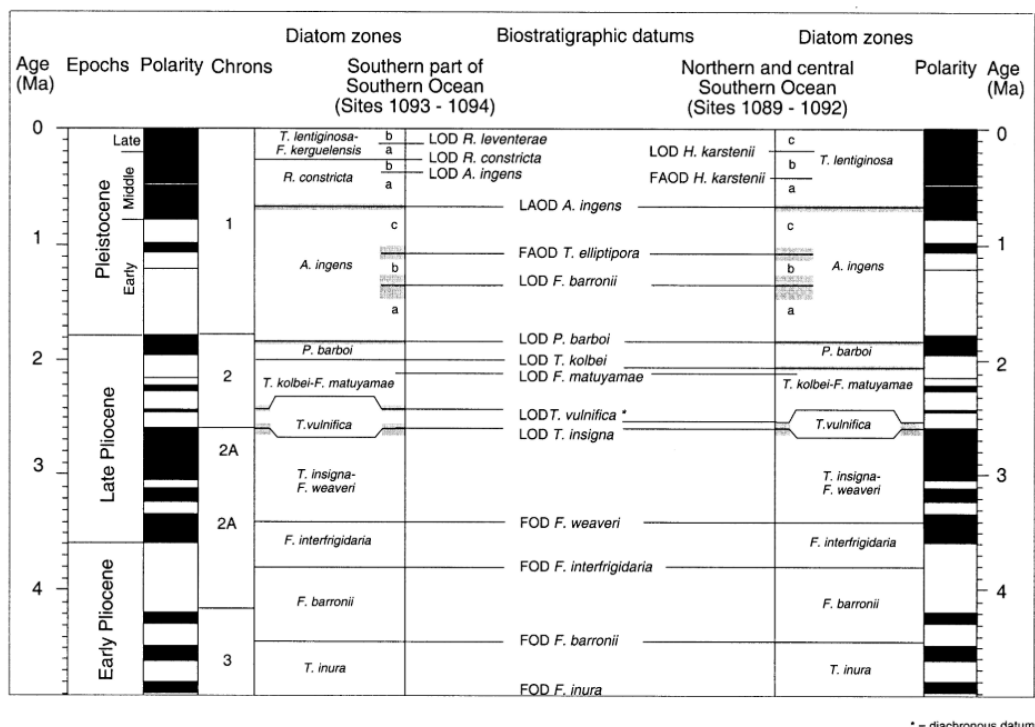


Figura 1.11. Ejemplo de la biozonación de diatomeas del Plio-Pleistoceno de los sitios analizados del *Ocean Drilling Program* Leg 177 que demuestra su importancia en bioestratigrafía. Fuente: Zielinski & Gersonde (2002).

1.4 Motivación

El área de estudio que cubre esta tesis es extensa geográficamente y sus características oceanográficas y climáticas son complejas. El *DP* es un área que cubre patrones climáticos diversos de alta variabilidad ecológica y ambiental por lo que los efectos del cambio climático han sido sustanciales. La Península Antártica es una de las regiones con mayor tasa de aumento de la temperatura atmosférica a causa de la actividad antropogénica (Marshall et al. 2006) y en consecuencia, está experimentando una transición de un clima de tipo polar frío-seco a uno subantártico húmedo y cálido, con decrecimiento de las concentraciones de *chl-a* en los últimos 30 años debido a los cambios temporales de la densidad de nubes, del viento y la disminución de la extensión de hielo marino (Montes-Hugo et al. 2009).

Esta tesis se fundamenta en una evaluación multi-*proxy* de los sedimentos superficiales, desde el margen continental chileno/argentino hasta el oeste de la Península Antártica. Este tipo de estudio se basa en el principio de que los sedimentos son archivos de las condiciones oceanográficas y ambientales pasadas. Los indicadores que aquí se prueban

nos permitirán evaluar si las diferencias oceanográficas y climáticas se reflejan en los sedimentos superficiales del *DP* y adicionalmente nos darán valiosa información sobre su fiabilidad y aplicabilidad a escala regional. Esta tesis contribuye en entregar una nueva base de datos de esta amplia región de importantes cambios ambientales y a establecer una línea de base para futuros estudios paleoceanográficos.

Por lo tanto, el objetivo general de esta investigación es estudiar la composición y abundancia de los indicadores biogeoquímicos preservados en sedimentos superficiales desde margen continental chileno/argentino a la Península Antártica, y evaluar si éstos reflejan la variabilidad latitudinal asociada a las zonas oceanográficas cuyos límites están dados por los frentes, el gradiente de temperatura superficial, la productividad de la columna de agua y otros factores como son el aporte de materia orgánica terrígena y la presencia de hielo marino.



2. HIPÓTESIS Y OBJETIVOS ESPECÍFICOS

En consideración a los antecedentes expuestos, se señala la siguiente hipótesis general:

2.1 Hipótesis

La composición y abundancia de los indicadores biogeoquímicos en sedimentos superficiales se corresponden con el gradiente oceanográfico N-S y los dominios oceánicos del Océano Austral.

Sub-hipótesis

1. Las concentraciones de ópalo biogénico, carbono orgánico, pigmentos y esteroides preservados en los sedimentos reflejan las características productivas de las zonas oceanográficas del Paso de Drake.
2. La clorofila *a* en los sedimentos y el fitodetrito del Estrecho de Bransfield presenta una mayor preservación que en el Paso de Drake.
3. La abundancia y preservación de diatomeas en los sedimentos del Paso de Drake es mayor al sur del Frente Polar.
4. Las especies de diatomeas varían latitudinalmente de acuerdo principalmente a los gradientes de temperatura y la extensión del hielo marino.

2.2 Objetivos específicos

- i) Determinar el contenido de ópalo biogénico preservado en los sedimentos como indicador de la producción silíceo exportada en la zona de estudio.
- ii) Determinar la abundancia y composición de esteroides en los sedimentos superficiales y asociarlos a posibles fuentes biológicas.
- iii) Analizar la abundancia y composición de diatomeas preservadas en los sedimentos y establecer asociaciones ecológicas representativas de las condiciones ambientales del océano superficial.
- iv) Detectar posibles señales de aporte terrígeno preservados en los sedimentos a partir de esteroides específicos, C/N molar y $\delta^{13}\text{C}_{\text{org}}$.
- v) Cuantificar las abundancias de pigmentos en los sedimentos y evaluar si pueden utilizarse como indicadores de la biomasa fitoplanctónica de la columna de agua y/o si están afectados por procesos que alteren su preservación.

3. METODOLOGÍA

3.1 Materiales

Durante la expedición del rompehielos alemán Polarstern PS97 “*Paleoceanography of the Drake Passage* (PaleoDrake)” se extrajeron muestras de sedimentos superficiales desde el margen continental chileno/argentino hasta el Estrecho de Bransfield, atravesando el Paso de Drake en dos transectos, uno a la largo de la zona de fractura de Hero y el segundo a lo largo de la zona de fractura de Shackleton (Fig. 3.1; Lamy 2016).

En base a los objetivos del estudio y a la disponibilidad de las muestras, se seleccionaron 51 estaciones, muestreadas con sacatestigo múltiple (*MUC, Multicorer*) y sacatestigo de caja (*GKG, Giant Box Corer*). En la Tabla 3.1 se resume la información específica para cada estación. Todas las muestras utilizadas correspondieron a testigos con la interfase agua-sedimento intacta. Posteriormente, las muestras se almacenaron a temperatura de -80 °C para evitar, por ejemplo, problemas de fotooxidación y degradación. Para fines de este estudio, se utilizó la parte superficial de 1 cm de espesor de cada testigo y en 5 estaciones el fitodetrito acumulado por encima del sedimento superficial (Tabla 3.1). Dado que el área de estudio presenta diferentes ambientes depositacionales, los sedimentos superficiales pueden integrar diferentes edades y no necesariamente representar una depositación “reciente”. Sin embargo, todas las muestras son del Holoceno tardío y representan desde los últimos 100 años (en el *BS*) hasta máximo 4.800 años atrás (en el centro del *DP*) (comunicación personal María Elena Vorrath, *AWI*).

Perfiles acústicos medidos a bordo con ecosonda *PARASOUND DS III - P70* exhibieron la ausencia de sedimentos entre el *SAF* y cercano al *PF*, por ende, no existen muestras de esta área. Sobre el *PF* y al sur la cobertura sedimentaria aumentó especialmente hacia el este del *DP*, sobre la Fractura de Shackleton (Fig. 3.1).

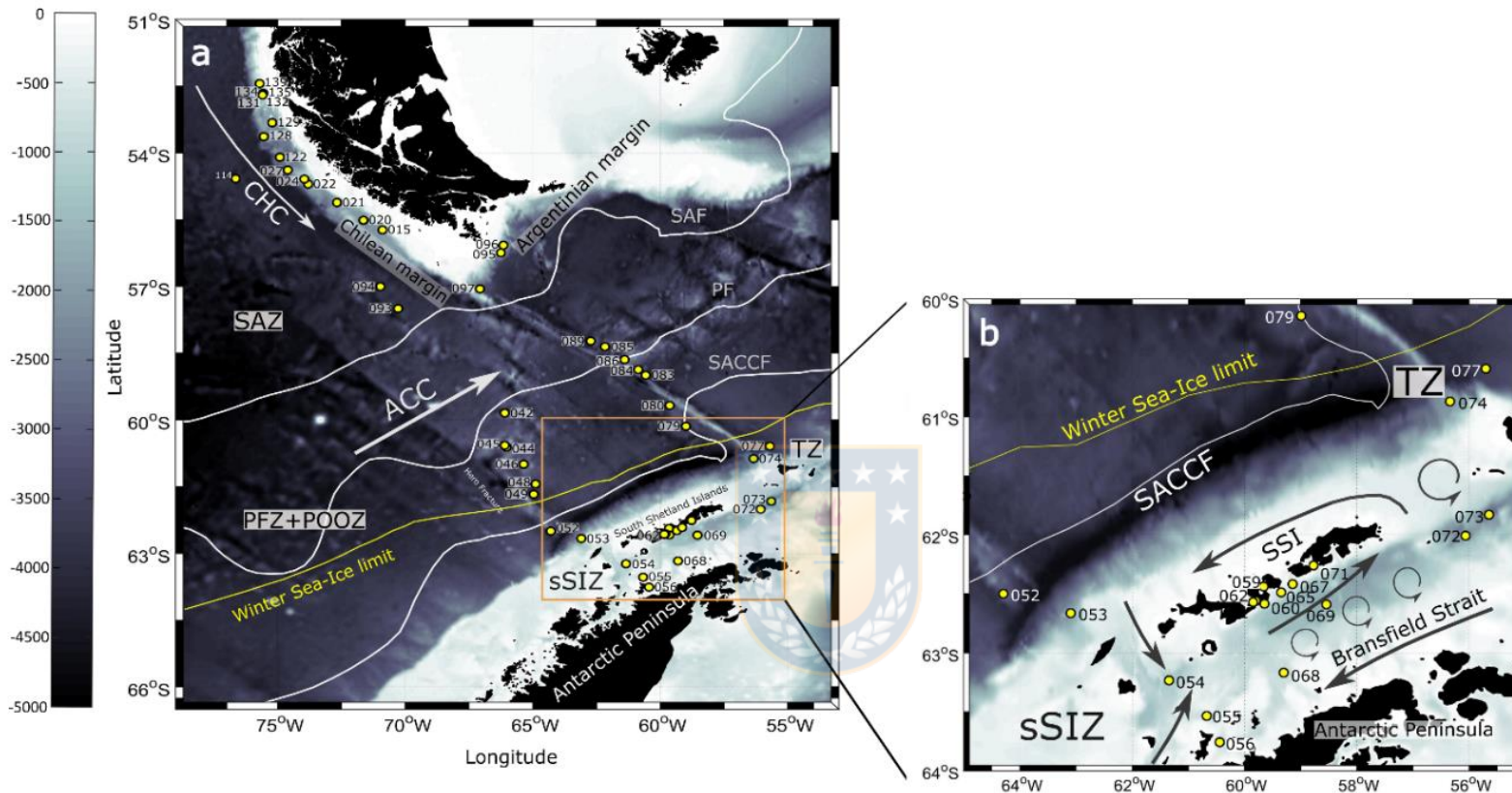


Figura 3.1. a) Localización de las estaciones de muestreo de sedimentos superficiales desde el margen continental chileno-argentino a la Península Antártica. Detalles se muestran en la tabla 3.1. La batimetría del Paso de Drake fue obtenida desde la base de datos ETOPO 1 (Amante & Eakins, 2009). ACC= Corriente Circumpolar Antártica; SAF= Frente Subantártico; PF= Frente Polar; SACCf= Frente Sur de la Corriente Circumpolar Antártica, de acuerdo a Orsi et al. (1995). SAZ= Zona Subantártica; PFZ+POOZ= Zona del Frente Polar + Zona de Océano Abierto Permanente; TZ= Zona de Transición; sSIZ= Zona de Hielo Marino Estacional, según Deppeler & Davidson (2017). Máxima extensión de hielo marino en invierno (promedio entre 1979–2009, extraído de *Australian Antarctic Data Center*, <https://www1.data.antarctica.gov.au/>). b) Detalle de los sitios de muestreo en la Península Antártica. Circulación del oeste de la Península Antártica fue realizada acorde a Moffat & Meredith (2018). Fuente: Elaboración propia.

De acuerdo a las descripciones de Rigual-Hernandez et al. (2015) y Deppeler & Davidson (2017), los sitios de muestreo se distribuyen dentro de cuatro zonas oceanográficas, las cuales se mencionan a continuación (Tabla 3.1):

- *Zona Subantártica (SAZ)*

Comprende la zona al norte del *SAF* e incluye 17 estaciones en el margen continental chileno-argentino y 3 en mar abierto. Tres de estas estaciones incluyen la fracción de fitodetrito.

- *Zona del Frente Polar + Zona de Océano Abierto Permanente (PFZ + POOZ)*

Ambas zonas fueron agrupadas en una sola debido a la escasa cobertura entre el *SAF* y *PF*. Esta área fue muestreada en 14 sitios, de los cuales 7 provienen del centro del *DP* (Fractura de Shackleton) y 7 del oeste del *DP* (Fractura de Hero).

- *Zona de Transición (TZ)*

Incluye 3 estaciones que se ubican en el margen norte de las *SSI*.

- *Zona de Hielo Marino Estacional (sSIZ)*

Se incluyen 14 sitios, de los cuales 7 se alojan en el margen sur de las *SSI* y 7 en el *BS*. Dos estaciones del *BS* incluyen fitodetrito.

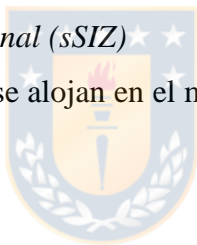


Tabla 3.1. Zona de extracción, coordenadas, profundidad y tipo de sedimento de las estaciones muestreadas en la zona de estudio. *MUC 67*= sacatestigo múltiple de 12 tubos (diámetro interior 6 cm, longitud 60 cm); *MUC 100*= sacatestigo múltiple de 8 tubos (diámetro interior 10 cm, longitud 60 cm); *GKG*= sacatestigo de caja (volumen 50×50×60 cm). Las abreviaturas corresponden a las indicadas en la figura 3.1. Se incluyen muestras de fitodetrito simbolizadas (*). Fuente: Elaboración propia.

Zona	Estación	Latitud	Longitud	Equipo de extracción	Profundidad (m)	
SAZ	139-2	52° 26.54' S	75° 42.41' W	MUC 67	638.9	
	132-2	52° 39.59' S	75° 33.96' W	MUC 67	843.0	
	131-1	52° 39.58' S	75° 33.97' W	MUC 67	1028.2	
	134-1	52° 40.97' S	75° 34.85' W	MUC 67	1075.1	
	135-1	52° 41.96' S	75° 35.54' W	MUC 67	1093.9	
	Margen Continental	129-2	53° 19.28' S	75° 12.84' W	MUC 67	1879.4
		128-1	53° 38.04' S	75° 32.71' W	MUC 67	2293.7
		122-2	54° 05.85' S	74° 54.89' W	MUC 67	2560.0
		027-1*	54° 23.05' S	74° 36.30' W	MUC 67	2349.2
		024-2	54° 35.27' S	73° 57.30' W	MUC 67	1272.8
		022-1	54° 42.03' S	73° 48.38' W	MUC 67	1615.1
		021-1	55° 06.91' S	72° 40.09' W	MUC 67	1840.4
		020-1*	55° 30.80' S	71° 38.22' W	MUC 67	2104.3
		015-2*	55° 43.88' S	70° 53.54' W	MUC 67	1886.3
		096-1	56° 04.53' S	66° 8.96' W	MUC 67	1620.7
	095-1	56° 14.68' S	66° 14.95' W	MUC 67	1652.1	
	097-1	57° 03.27' S	67° 04.00' W	MUC 67	2318.6	
	Oceano Abierto	114-1	54° 34.68' S	76° 38.85' W	MUC 67	3863.0
		094-1	57° 00.17' S	70° 58.32' W	MUC 67	3993.4
		093-3	57° 29.94' S	70° 16.56' W	MUC 67	3782.2
PFZ+POOZ	089-2	58° 13.60' S	62° 43.63' W	MUC 67	3431.9	
	085-2	58° 21.28' S	62° 10.07' W	MUC 67	3090.7	
	086-2	58° 38.65' S	61° 23.82' W	MUC 67	2968.9	
	042-1	59° 50.62' S	66° 05.77' W	MUC 67	4172.0	
	084-2	58° 52.14' S	60° 51.91' W	MUC 67	3617.4	
	083-1	58° 59.65' S	60° 34.28' W	MUC 67	3756.3	
	044-1	60° 36.80' S	66° 01.34' W	MUC 67	1202.8	
	045-1	60° 34.27' S	66° 5.67' W	MUC 67	2292.0	
	046-6	60° 59.74' S	65° 21.40' W	MUC 67	2776.4	
	048-1	61° 26.40' S	64° 53.27' W	MUC 67	3455.2	
	049-2	61° 40.28' S	64° 57.74' W	MUC 67	3752.2	
	080-2	59° 40.49' S	59° 37.86' W	MUC 67	3112.7	
	079-1	60° 08.55' S	58° 59.42' W	MUC 67	3539.3	
	052-3	62° 29.93' S	64° 17.63' W	MUC 67	2889.8	
	TZ	053-1	62° 39.79' S	63° 05.68' W	MUC 67	2021.4
077-1		60° 35.44' S	55° 42.19' W	MUC 67	3586.5	
074-1		60° 52.11' S	56° 20.49' W	MUC 67	1831.4	
SSIZ	059-1	62° 26.25' S	59° 39.49' W	GKG	353.9	
	060-1	62° 34.99' S	59° 38.70' W	GKG	462.4	
	SS/	061-1	62° 33.53' S	59° 48.00' W	GKG	466.6
		062-1	62° 34.19' S	59° 50.82' W	GKG	477.4
		065-2	62° 29.22' S	59° 20.84' W	GKG	480.1
		067-2	62° 25.01' S	59° 08.59' W	GKG	550.3
		071-2	62° 15.52' S	58° 46.31' W	MUC 67	441.0
	BS	073-2	61° 49.72' S	55° 38.82' W	MUC 100	2682.9
		072-2	62° 00.39' S	56° 03.88' W	MUC 67	1991.7
		069-1	62° 35.37' S	58° 32.53' W	MUC 67	1641.8
		054-2	63° 13.99' S	61° 20.62' W	MUC 67	1283.1
		055-2	63° 32.07' S	60° 40.38' W	MUC 67	725.7
		068-2*	63° 10.05' S	59° 18.12' W	MUC 67	793.6
056-1*	63° 45.42' S	60° 26.51' W	MUC 67	633.4		

3.2 Composición geoquímica de los sedimentos

Carbono total y nitrógeno total

Luego de la recolección de los sedimentos, éstos fueron liofilizados y homogeneizados para los análisis de contenido de carbono total (*TC, total carbon*) y nitrógeno total (*TN, total nitrogen*). Para ello se utilizó un analizador elemental CNS (*Elementar Vario EL III*) en el AWI en Bremerhaven, Alemania. El contenido de carbono orgánico total (*TOC, total organic carbon*) fue determinado mediante un analizador de carbono-sulfuro (*CS-2000, ELTRA*) después de la eliminación del carbono inorgánico (carbonatos) mediante la adición de ácido clorhídrico.

La razón C/N fue calculada mediante la siguiente ecuación:

$$C/N = (TOC\% / C \text{ atomic mass}) / (TN\% / N \text{ atomic mass})$$

El porcentaje de carbonato se calculó a partir de la diferencia entre la cantidad de carbono total y la de carbono orgánico, utilizando la siguiente ecuación:

$$CaCO_3 \% = (TC\% - TOC\%) \times 8.333$$

Sílice biogénica

El análisis de la sílice biogénica se realizó de acuerdo al método de Mortlock & Froehlich (1989) en el Laboratorio de Paleoceanografía de la Universidad de Concepción. Se pesaron ~50 mg de sedimento liofilizado al cual se le realizó una extracción ácida con H₂O₂ al 10% y HCl 1N en ultrasonido durante 30 minutos. Luego se agregaron 20 ml de agua desionizada a cada muestra, se centrifugó durante 5 minutos a 4000 rpm y se eliminó el sobrenadante. Las muestras se dejaron durante 12 h en una estufa a 60°C. Posteriormente se realizó la extracción alcalina la cual fue modificada de acuerdo al procedimiento de Müller & Schneider (1993) utilizando 40 ml NaOH 1M (pH ~13) a 85 °C durante 5 horas. Las muestras fueron centrifugadas y de inmediato se extrajeron 20 ml del sobrenadante. Posteriormente se realizó la reacción de color en base a la reducción completa del complejo silicomolibdato. Finalmente, se midió la absorbancia y se determinó el porcentaje de la sílice como indica la siguiente ecuación:

$$Cs = F * (As - Ao)$$

Donde, *Cs* es la concentración de sílice de la muestra, *As* es la absorbancia del

estándar, A_0 es la absorbancia del blanco operacional y F es $1/S$, donde S es la pendiente de la regresión lineal de la curva del estándar.

La concentración de sílice disuelto en cada muestra se determinó mediante la siguiente ecuación (Mortlock & Froelich 1989):

$$\%Si_{OPAL} = 112.4 * (C^S/M)$$

Donde, C^S es la concentración de sílice en la muestra (mM) y M es la masa de muestra. Finalmente, los resultados fueron expresados como ópalo biogénico (%Opal) de acuerdo a la siguiente ecuación

$$\%Opal = 2.4 * Si_{OPAL}$$

Material Siliciclástico

Se calcularon porcentajes de material siliciclástico mediante la siguiente ecuación:

$$Siliciclástico = 100\% - (CaCO_3\% + 2 \times TOC\% + opal\ biogénico\%)$$

Todos los parámetros fueron corregidos por el contenido de sal en los sedimentos siguiendo el protocolo de Kuhn (2013).

3.3 Isotopos Estables

Las mediciones de isótopos estables de carbono ($\delta^{13}C_{org}$) y nitrógeno ($\delta^{15}N$) fueron realizadas en *Bioanalytical Laboratory, School of Biological Sciences, Washington State University*, Estados Unidos. Se utilizaron ~100 mg de sedimento liofilizado. La medición se realizó en un analizador elemental acoplado a un espectrómetro de masas *Isoprime* (IRMS), con una precisión de 0,1‰ para el $\delta^{13}C_{org}$ y 0,3‰ para el $\delta^{15}N$. Como estándar se utilizó un hidrolizado de proteína calibrado respecto a los estándares NIST. Las razones isotópicas fueron expresadas en partes por mil (‰).

3.4 Pigmentos

Las concentraciones de chl-*a* y feopigmentos se estimaron mediante fluorimetría a partir de ~1 g de sedimento liofilizado. Los pigmentos se extrajeron en acetona al 90% a 20 °C durante 24 horas. Luego de la filtración se midió la fluorescencia con un fluorómetro *Turner Designs* modelo AU10, calibrado mediante seis diluciones utilizando chl-*a* pura

(Sigma Co.) como estándar. Las concentraciones de dichos estándares fueron medidas mediante espectrofotometría (Jeffrey & Humphrey 1975). Estos análisis se realizaron en el *Polar Phytoplankton Laboratory* de *Scripps Institution of Oceanography*, La Jolla, California, Estados Unidos. Las concentraciones de pigmentos son reportadas en $\mu\text{g/g}$ de sedimento seco y normalizadas por *TOC* ($\mu\text{g/g TOC}$).

La relación chl-*a* / feopigmentos se utilizó como indicador de la preservación de la clorofila, donde los valores altos indican una buena preservación (e.g., Sañé et al. 2011).

3.5 Esteroles

La extracción de lípidos totales fue realizada en el Laboratorio de Geoquímica Orgánica Marina (GOM) siguiendo la metodología de Bligh & Dyer (1959) la cual se modificó reemplazando el cloroformo por diclorometano (DCM). Las muestras de sedimentos liofilizados (~3 g) fueron extraídas secuencialmente por ultrasonido con 30 mL de DCM/metanol (1:3 v/v, 2X), (1:1 v/v, 1X) y DCM (2X). Los extractos de lípidos totales se concentraron con un evaporador rotativo, se secaron con Na_2SO_4 anhidro y luego se separaron en cuatro fracciones por columna cromatográfica (30 cm de longitud, 1 cm de ID) rellenas con aproximadamente 7 g de sílica gel desactivada. Los hidrocarburos alifáticos (F1) se eluyeron con 40 mL de hexano, las cetonas (F2) con 50 mL de tolueno/hexano (1:3 v/v), los alcoholes (F3) con 50 mL de etilacetato/hexano (1:9 v/v) y los compuestos polares (F4) con 35 mL de acetato de etilo/metanol/hexano (4:4:1 v/v). La fracción de alcoholes (F3), la cual contenía los esteroides, fue derivatizada con 80 μL de BSTFA (N,O-Bis(trimethylsilyl)trifluoroacetamide) y 40 μL de TMCS (trimethylchlorosilane) a 70 °C durante 1 h antes del análisis de cromatografía de gases-espectrometría de masas (Agilent 6890 GC acoplado a Agilent 5972 MS). Los esteroides fueron analizados con una columna DB-5 de 30 m (0,5 mmID, 0,25 μm de espesor) utilizando He como gas conductor. El programa de temperatura del horno varió desde 60 °C (2 min), incrementándose 15 °C/min hasta llegar a 150 °C. Posteriormente se aumentó 4 °C/min hasta llegar a una temperatura máxima de 320 °C la cual se mantuvo durante 34,5 min.

La ionización fue llevada a cabo mediante impacto de electrones (70 eV) con la fuente de iones a 250 °C. Los espectros de masas se adquirieron en modo de escaneo completo (rango m/z 40–600, velocidad de exploración 2,6 s^{-1}). Los esteroides se identificaron mediante

el patrón de fragmentación de sus derivados de trimetilsilyl (TMS).

La cuantificación de los esteroides se realizó mediante la comparación de las áreas cromatográficas obtenidas desde las muestras con las áreas obtenidas con estándares externos originales (Fluka; Sigma-Aldrich) (Fig. 3.2).

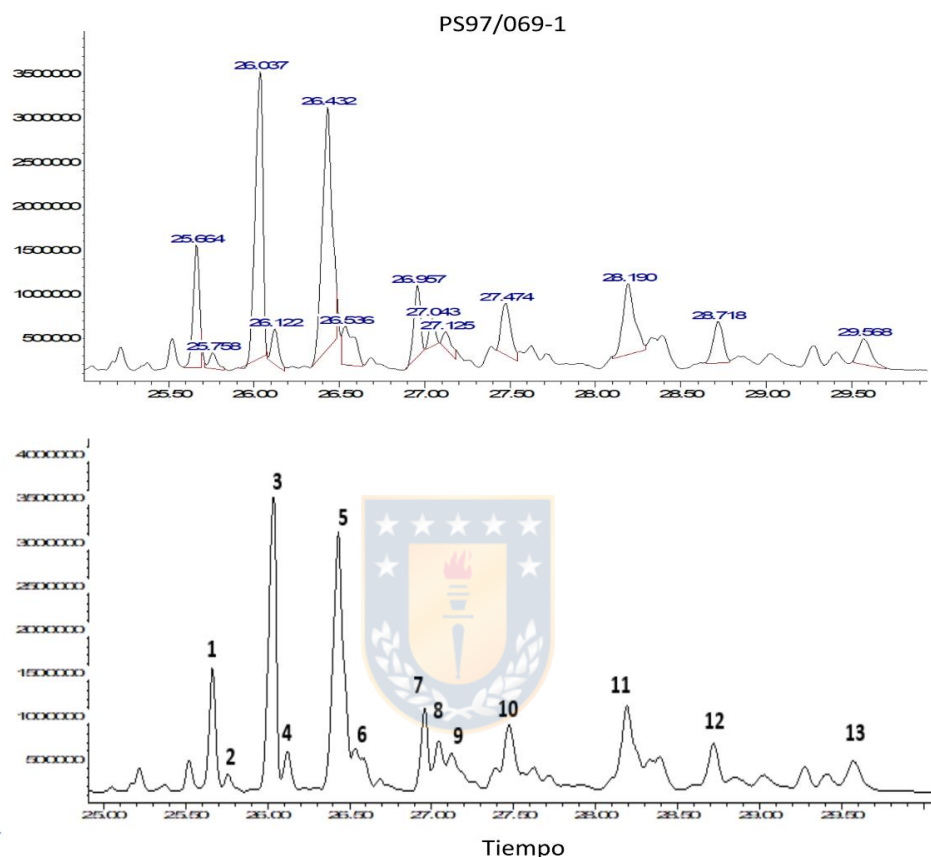


Figura 3.2. Ejemplo de cromatograma obtenido del sedimento de la estación PS97/069-1 (0–1 cm). El panel superior muestra los tiempos de retención de cada esteroide detectado y el panel inferior el número de las asignaciones. 1) Propil $C_{26}\Delta^5$; 2) $C_{26}\Delta^{22}$; 3) Colesterol; 4) Colestanol; 5) Brasicasterol; 6) Desmosterol; 7) Colestenona; 8) Metilencolesterol; 9) Campesterol; 10) Estigmasterol; 11) β -sitosterol; 12) Fucosterol; 13) Dinosterol. Fuente: Elaboración propia.

La concentración de esteroides se basó en una curva de calibración elaborada con un estándar de colesterol (Sigma Aldrich Grade, $\geq 99\%$) y los resultados se entregan en $\mu\text{g/g}$ y normalizados por *TOC* ($\mu\text{g/g TOC}$).

También se calculó el índice de Shannon (Shannon 1948) mediante la siguiente ecuación:

$$H' = - \sum_{i=1}^n p_i \ln(p_i)$$

3.6 Diatomeas

Para el análisis de diatomeas se seleccionaron estratégicamente 24 muestras representativas del área de estudio. La preparación de las muestras para el microscopio óptico se realizó en el AWI siguiendo el procedimiento estándar desarrollado Gersonde & Zielinski (2000) que consiste básicamente en someter al sedimento seco a peróxido de hidrógeno al 35%, de ácido clorhídrico y agua destilada. En promedio, se contaron 560 valvas de diatomeas por preparado (mínimo 224, máximo 1395) usando microscopio Zeiss Axioplan II con una magnificación de 1000X y siguiendo el procedimiento de Schrader & Gersonde (1978).

Las diatomeas fueron identificadas a nivel de especie o género y en algunos casos por variedad o forma, siguiendo la taxonomía descrita en Hasle & Syvertsen (1997), Zielinski & Gersonde (1997) y Armand & Zielinski (2001). Las concentraciones de diatomeas son presentadas en valvas/g de sedimento seco.

La mayor parte de los taxones fueron combinados dentro de grupos ecológicos representativos de las condiciones del océano superficial, de acuerdo a Zielinski & Gersonde (1997), Crosta et al. (2005), Armand et al. (2005), Romero et al. (2005), Esper et al. (2010), y Esper & Gersonde (2014a, b).

También se categorizó el estado de preservación de las diatomeas en “buena”, “moderada” y “pobre” de acuerdo a Esper et al. (2010).

3.7 Análisis Estadísticos

Se realizó un Análisis de Componentes Principales (*PCA*, *principal component analysis*) utilizando el software libre de Rstudio (R Core Team 2017) con 12 variables: diatomeas (valvas/g de sedimento seco), contenido de material siliciclástico, CaCO₃, opal biogénico, *TOC* y *TN* (%), concentración de pigmentos y esteroides totales (μg/g de sedimento seco), C/N molar, isótopos estables de δ¹³C_{org} y δ¹⁵N (‰) y profundidad de la columna de agua en cada sitio de muestreo (m). Los parámetros del biplot generado pueden estar directamente relacionados con la composición del sedimento y las diferencias entre las zonas comparadas. En este caso, la longitud de la flecha que representa una variable conocida

depende de su importancia para determinar la variabilidad de los parámetros. Aquellos que se alojan cerca del origen del biplot no representaran variaciones significativas dentro del conjunto de datos.

Con el fin de identificar si las diferencias entre zonas geográficas son significativas se realizó un análisis multivariado de permutaciones de varianza (*PERMANOVA*, *permutational multivariate analysis of variance*). Para este análisis se utilizó la función ADONIS en el logaritmo (x+1) de la matriz. *PERMANOVA* es una técnica de remuestreo que permite identificar diferencias significativas en la composición de los parámetros entre grupos de muestras (estaciones), tras lo cual es posible realizar comparaciones por pares (pares de zonas). Los valores de $p < 0,05$ se consideraron significativos.

A su vez, se realizó un segundo *PCA* en base a los datos de abundancia de diatomeas usando el programa *CANOCO* (*CANONical Community Ordination*: version 4.5 para MS Windows, author C.J.F. Tel' Braak 1992, Wageningen, The Netherland). De este análisis se excluyeron los taxones que aparecieron solo una vez en las muestras analizadas y los taxones identificados solo a nivel de género. *Asteromphalus hookeri* también fue removido del *PCA* debido a la baja abundancia relativa en todas las estaciones (<0.4%). Basándonos en las preferencias ecológicas reportadas por Esper et al. (2010, 2014a, b), hemos agrupado *Azpeitia tabularis* var. *tabularis* y *A. tabularis* var. *egregius* en *A. tabularis* group; *Thalassionema nitzschioides* var. *lanceolata* y *T. nitzschioides* var. *capitulata* en *T. nitzschioides* group, y *Thalassiosira gracilis* var. *gracilis* y *T. gracilis* var. *expecta* en *T. gracilis* group. Por lo tanto, 43 taxones de diatomeas fueron incluidas en este *PCA*.

Para mejorar la significancia estadística de las especies raras y de la clasificación de las pocas especies dominantes como las esporas de *Chaetoceros* (CRS) y *Fragilariopsis kerguelensis*, los datos de abundancia relativa (%) se transformaron a valores logarítmicos, utilizando la ecuación:

$$X = \text{LOG}(10 * [\textit{abundancia relativa}] + 1)$$

El *PCA* se basa en el supuesto de que las especies de diatomeas muestran una respuesta lineal a los gradientes ambientales, por ejemplo, pueden ser más o menos abundantes en un gradiente de temperatura. En el *PCA*, las especies están dispuestas a lo largo de ejes hipotéticos de tal manera que el primer eje (eje x) representa un gradiente (o

una combinación de gradientes) que causa la mayor variación en la composición de especies y el segundo eje (eje y) representa el segundo gradiente de variación más importante. Los gradientes que determinan la varianza de la especie pueden ser bióticos o abióticos.



4. RESULTADOS

4.1 Artículo Científico

Biogeochemical proxies and diatoms in surface sediments across the Drake Passage reflect oceanic domains and frontal systems in the region.

Proxies biogeoquímicos y diatomeas en sedimentos superficiales a través del Paso de Drake reflejan los dominios oceánicos y los sistemas frontales en la región.

Manuscrito en prensa *Progress in Oceanography*

<https://doi.org/10.1016/j.pocean.2018.10.004>

Resumen en español

La Corriente Circumpolar Antártica es el sistema de corrientes más grande del mundo y conecta las principales cuencas oceánicas del océano global. Su flujo, impulsado por los fuertes vientos del oeste, se contrae a su extensión más estrecha en el Paso de Drake, que se ubica entre América del Sur y la Península Antártica. Debido a la lejanía del área, las condiciones climáticas adversas y las fuertes corrientes de fondo, la recolección de sedimentos es difícil y la cobertura de datos sigue siendo insuficiente. Aquí informamos sobre la composición de 51 sedimentos superficiales recolectados durante la expedición R/V Polarstern PS97 (febrero-abril del 2016) a través del oeste y centro del Paso Drake, desde el margen continental chileno/argentino hasta las Islas Shetland del Sur y el Estrecho de Bransfield (profundidad del agua: ~100–4000 m). Se estudiaron microfósiles (diatomeas) y la composición geoquímica (ópalo biogénico, carbono orgánico, carbonato de calcio, isótopos estables de carbono y nitrógeno, esteroides y pigmentos fotosintéticos) de los sedimentos y se evaluó si reflejan los dominios oceánicos y los sistemas frontales polares y subpolares en esta región. Nuestro enfoque multi-*proxy* muestra una fuerte relación entre la composición de los sedimentos superficiales y la productividad del océano, los aportes terrígenos, la intensidad de las corrientes oceánicas y la proximidad del hielo marino, diferenciando claramente entre 4 zonas biogeográficas. La Zona Subantártica se caracterizó por presentar diatomeas de aguas más cálidas, alto contenido de carbonato (>45%) y bajo contenido de carbono orgánico (promedio= 0,26%), así como bajas concentraciones de pigmentos (promedio= 1,75 µg/g) y esteroides (promedio= 0,90 µg/g). En el Paso de Drake, se observó una transición de N-S, desde sedimentos ricos en carbonatos a sedimentos ricos

en ópalo biogénico en los sitios de la Zona del Frente Polar y la Zona de Océano Abierto Permanente. Estos sitios se caracterizaron por un bajo contenido de carbono orgánico (0,22%), una alta abundancia relativa de diatomeas fuertemente silicificadas ($\geq 60\%$ *Fragilariopsis kerguelensis*) y abundantes foraminíferos en estaciones más someras. En las cercanías de la Península Antártica, en la Zona de Transición, se observó un aumento en las concentraciones de pigmentos y esteroides (promedio 2,57 $\mu\text{g/g}$ y 1,44 $\mu\text{g/g}$, respectivamente) y una fuerte disminución en el contenido de carbonato. La Zona de Hielo Marino Estacional, en la sección más al sur de nuestra área de estudio, tuvo los contenidos más altos de ópalo biogénico (promedio 14,6%) y carbono orgánico (promedio 0,7%), bajo contenido de carbonatos (promedio 2,4%) y la presencia de diatomeas y esteroides relacionados con el hielo marino. Si bien se detectó aporte terrígeno en todas las zonas, los datos de la razón carbono/nitrógeno y $\delta^{13}\text{C}_{\text{org}}$ sugieren un predominio de materia orgánica de origen marino; los valores más bajos de $\delta^{13}\text{C}_{\text{org}}$ se detectaron al sur del Frente Polar. Los nuevos resultados que aquí se presentan constituyen un valioso set de datos de referencia para la calibración de microfósiles y *proxies* geoquímicos y proporciona una línea de base regional útil para futuras paleo-investigaciones.





Contents lists available at ScienceDirect

Progress in Oceanography

journal homepage: www.elsevier.com/locate/pocean

Biogeochemical proxies and diatoms in surface sediments across the Drake Passage reflect oceanic domains and frontal systems in the region

Paola Cárdenas^{a,b,c}, Carina B. Lange^{b,c,d,*}, María Vernet^e, Oliver Esper^f, Benjamin Strain^b,
 María-Elena Vorrath^g, Sophie Ehrhardt^g, Juliane Müller^{f,h}, Gerhard Kuhnⁱ, Helge W. Arz^j,
 Lester Lembke-Jene^f, Frank Lamy^f

^a Programa de Postgrado en Oceanografía, Departamento de Oceanografía, Facultad de Ciencias Naturales y Oceanográficas, Universidad de Concepción, Concepción, Chile

^b Centro Oceanográfico COPAS Sur-Austral, Universidad de Concepción, Concepción, Chile

^c Centro de Investigación Dinámica de Ecosistemas Marinos de Altas Latitudes (IDEAL), Universidad Austral de Chile, Valdivia, Chile

^d Departamento de Oceanografía, Universidad de Concepción, Chile

^e Scripps Institution of Oceanography, University of California San Diego, La Jolla, CA 92093-0218, USA

^f Alfred-Wegener Institut, Helmholtz Zentrum für Polar und Meeresforschung, Bremerhaven, Germany

^g Helmholtz-Zentrum für Umweltforschung – UFZ, Leipzig, Germany

^h Universität Bremen, Zentrum für Marine Umweltwissenschaften MARUM, Bremen, Germany

ⁱ Leibniz-Institut für Ostseeforschung Warnemünde (IOW), Rostock-Warnemünde, Germany

ARTICLE INFO

Keywords:

Drake Passage
 Surface sediments
 Organic carbon
 Photosynthetic pigments
 Sterols
 Diatoms

ABSTRACT

The Antarctic Circumpolar Current is the world's largest current system connecting all major ocean basins of the global ocean. Its flow, driven by strong westerly winds, is constricted to its narrowest extent in the Drake Passage, located between South America and the Antarctic Peninsula. Due to the remoteness of the area, harsh weather conditions and strong bottom currents, sediment recovery is difficult and data coverage is still inadequate. Here, we report on the composition of 51 surface sediments collected during the R/V Polarstern PS97 expedition (February–April 2016) across the western and central Drake Passage, from the Chilean/Argentinian continental margin to the South Shetland Islands and the Bransfield Strait (water depth: ~100–4000 m). We studied microfossils (diatoms), bulk sediment composition and geochemical proxies (biogenic opal, organic carbon, calcium carbonate, carbon and nitrogen stable isotopes, sterols and photosynthetic pigments), and evaluated how they respond to, and reflect oceanic domains and polar to subpolar frontal systems in this region. Our multi-proxy approach shows a strong relationship between the composition of surface sediments and ocean productivity, terrigenous input, intensity of ocean currents, and ice proximity, clearly differentiating among 4 biogeographical zones. The Subantarctic Zone was characterized by warmer-water diatoms, high carbonate (> 45%) and low organic carbon contents (avg. 0.26%), as well as low concentrations of pigments (avg. 1.75 µg/g) and sterols (avg. 0.90 µg/g). A general N-S transition from carbonate-rich to opal-rich sediment was observed at Drake Passage sites of the Polar Front and Permanently Open Ocean Zone. These sites were characterized by low organic carbon content (0.22%), high relative abundances of heavily silicified diatoms ($\geq 60\%$ *Fragilariopsis kerguelensis*), and abundant foraminifera at shallower stations. Approaching the Antarctic Peninsula in the Transitional Zone, an increase in the concentrations of pigments and sterols (avg. 2.57 µg/g and 1.44 µg/g, respectively) and a strong decrease in carbonate content was observed. The seasonal Sea-Ice Zone in the southern section of the study area, had the highest contents of biogenic opal (avg. 14.6%) and organic carbon (avg. 0.7%), low carbonate contents (avg. 2.4%), with the occurrence of sea-ice-related diatoms and sterols. In all zones, terrigenous input was detected, although carbon/nitrogen ratios and $\delta^{13}\text{C}_{\text{org}}$ suggest a predominance of marine-derived organic matter; lower values of $\delta^{13}\text{C}_{\text{org}}$ occurred south of the Polar Front. The new results presented here constitute a highly valuable reference dataset for the calibration of microfossil and geochemical proxies against observational data and provide a useful regional baseline for future paleo-research.

* Corresponding author at: Departamento de Oceanografía, Universidad de Concepción, Chile.

E-mail address: clange@udec.cl (C.B. Lange).

<https://doi.org/10.1016/j.pocean.2018.10.004>

0079-6611/ © 2018 Elsevier Ltd. All rights reserved.

Please cite this article as: Cardenas, P., Progress in Oceanography, <https://doi.org/10.1016/j.pocean.2018.10.004>

1. Introduction

The Southern Ocean (SO) plays an essential role in the Earth's climate and biogeochemical cycles, regulating both the circulation of nutrients in the ocean and CO₂ concentrations in the atmosphere (e.g., Marinov et al., 2006; Frölicher et al., 2015; Rintoul, 2018). The dominant feature of the SO is the eastward-flowing Antarctic Circumpolar Current (ACC). It is the world's largest current system, driven by strong westerly winds. It connects the Atlantic, Pacific, and Indian ocean basins, allowing for inter-basin exchange of heat, salt, carbon, and other chemical and biological properties while thermally isolating Antarctica by limiting poleward meridional heat transport (Toggweiler and Bjornsson, 2000; Meredith et al., 2011; Ladant et al., 2018; Rintoul, 2018).

Three primary oceanographic fronts in the SO separate major zones of relatively uniform water properties, and distinct phytoplankton chlorophyll levels and species assemblages. The Subantarctic Front (SAF) marks the southernmost limit of relatively warm subantarctic surface water; the Polar Front (PF) is the boundary between the relatively warmer subantarctic and the cold Antarctic waters, defined as the northernmost extent of the 2 °C isotherm at 200 m depth; and the southern ACC Front (SACCF), which often coincides with the seasonal maximum sea-ice extent (e.g., Orsi et al., 1995; Sprintall, 2003; Kim and Orsi, 2014; Giglio and Johnson, 2016; Nghiem et al., 2016). The flow of the ACC and the position of the SAF and PF are strongly influenced by bottom topography, and in the DP, the fronts are closely spaced (Fig. 1). The fronts are characterized by large geostrophic surface velocities and are associated with deep-reaching jets and the subduction or upwelling of different water masses (e.g., Orsi et al., 1995; Carter et al., 2009; Sokolov and Rintoul, 2009).

The surface waters of the Subantarctic Zone (SAZ), located between the Subtropical Front and the SAF are defined as a carbonate-dominated regime with coccolithophores accompanied by cyanobacteria and dinoflagellates; diatom production and export flux are relatively low (e.g., Honjo, 2004; Rigual-Hernández et al., 2015). The Polar Front Zone (PFZ) lies between the SAF and the PF and is characterized by a subsurface chlorophyll maximum dominated by high abundances of large diatoms (Kopczynska et al., 2001). To the south, the Permanently Open Ocean Zone (POOZ) stretches from the PF to the northern limit of the winter sea ice extent. It is an area with strong seasonality in biological production (Moore and Abbott, 2000) where waters are predominantly high-nutrient low-chlorophyll (HNLC; e.g., Martin et al., 1990; Venables and Moore, 2010), except where iron is supplied to the surface ocean (i.e., downstream of islands and where fronts interact with large bathymetric features; Pollard et al., 2006; Ardelan et al., 2010; Frants et al., 2013; Wadley et al., 2014). The Antarctic Zone (AZ) lies south of the SACCF (e.g., Sokolov and Rintoul, 2007; Rintoul, 2009; Deppeler and Davidson, 2017). It can further be subdivided into the seasonal Sea-Ice Zone (sSIZ), where sea-ice supports a diverse community of algae; the Marginal Ice Zone, with high productivity in spring-summer; and the Antarctic Continental Shelf Zone, characterized by high productivity with blooms supporting abundant and diverse Antarctic life (see review in Deppeler and Davidson, 2017).

Wind-driven upwelling in the SO allows nutrient-rich Upper Circumpolar Deep Water to rise to the surface, providing dissolved inorganic nutrients to the upper water column (e.g., Pollard et al., 2006). These support biological production (Sarmiento et al., 2004), which leads to CO₂ uptake from the atmosphere (Anderson et al., 2002; Morrison et al., 2015). The upwelled deep waters are then transformed into intermediate (Antarctic Intermediate Water) and mode waters

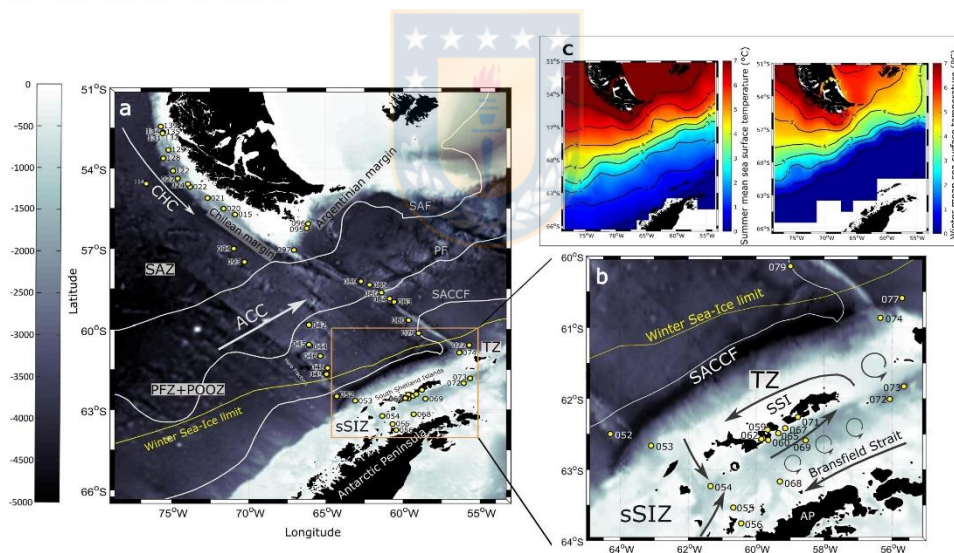


Fig. 1. (a) Location of PS97 surface sediment sampling sites (yellow dots) from the Chilean/Argentinian continental margin to the Antarctic Peninsula. Detailed locations are provided in Table S1. Background is the bathymetry of Drake Passage area obtained from ETOPO 1 database (Amante and Eakins, 2009). ACC = Antarctic Circumpolar Current, CHC = Cape Horn Current, SSI = South Shetland Islands, SAF = Subantarctic Front; PF = Polar Front, SACCFF = Southern Antarctic Circumpolar Current Front, after Orsi et al. (1995). SAZ = Subantarctic Zone, PFZ + POOZ = Polar Front Zone + Permanently Open Ocean Zone, TZ = Transitional Zone encompassing three sites on the Antarctic continental margin, and sSIZ = seasonal Sea-Ice Zone. Maximum sea-ice extent in winter (mean 1979–2009 from the Australian Antarctic Data Centre, <https://www1.data.antarctica.gov.au/>). (b) Detail of sampling sites in the Antarctic Peninsula (AP) area. Overview of the circulation on the western of AP shelf according to Moffat and Meredith (2018). (c) 2015 summer and winter mean sea surface temperature (°C) obtained from Woods Hole Oceanographic Institution (WHOI) OaFlux Project (<http://oafux.whoi.edu/index.html>). (For interpretation of the references to colour in this figure legend, the reader is referred to the web version of this article.)

(Subantarctic Mode Water) and are subducted northward across the PF and SAF to lower latitudes (e.g., Sarmiento et al., 2004; Anderson et al., 2009; Marshall and Speer, 2012). The supply of dissolved nutrients to surface waters by upwelling is greatest just south of the PF; silicic acid is stripped out preferentially over nitrate as the water moves north (Sarmiento et al., 2004; Anderson et al., 2009; Chase et al., 2015); thus, Si concentrations differ markedly from north to south (e.g., Subantarctic waters 1–5 μM vs. as high as Si \sim 60 μM south of the PFZ; Coale, 2004). The large amounts of silicic acid at the surface (Trull et al., 2001) are converted to biogenic Si, primarily by diatoms (e.g., Nelson et al., 2002; Tréguer and De La Rocha, 2013). Diatom export production in the SO is reflected in the underlying sediments in the form of a band of siliceous ooze, the opal belt that preserves one-third of the world's biogenic Si (Cortese et al., 2004; Geibert et al., 2005; Tréguer and De La Rocha, 2013; Tréguer, 2014). This belt is not continuous, and a break occurs in the Drake Passage (DP) (Chase et al., 2015; Dutkiewicz et al., 2015).

The DP, located between Cape Horn (the most southerly point of South America) and the Antarctic Peninsula, is the narrowest constriction (\sim 800 km) through which the ACC must pass on its way to the east around the SO. Through the DP, cool, low-salinity waters return to the Atlantic, affecting the strength of the Atlantic meridional overturning circulation, together with saline subtropical Indian Ocean waters that enter at the Agulhas Retroflection (cold- and warm-water routes, respectively; Gordon, 1986; Beal et al., 2011).

Most previous knowledge on the texture and composition of seafloor sediments and sediment cores taken across the entire DP area comes from the USNS Eltanin expeditions carried out in the 1960s (Goodell, 1964; 1965; see Herb, 1968, 1971 for foraminifera studies in surface sediments). Severe weather conditions and strong bottom currents make the recovery of sediment records within the DP difficult. Thus, marine sediment coverage and data are still sparse in this area; most are restricted to the southernmost South American continental margin (e.g., Caniupán et al., 2011; Harada et al., 2013; Lamy et al., 2015) and, in particular, to the Antarctic Peninsula area (e.g., Domack et al., 2001, 2003; Heroy et al., 2008; Milliken et al., 2009; Yoon et al., 2009; Hass et al., 2010; Majewski et al., 2012; Isla, 2016; Veit-Köhler et al., 2018).

The goal of this study was to determine if the biogeochemical composition of surface sediments across the DP - from the Chilean/Argentinian continental margin to the South Shetland Islands (SSI) and the Bransfield Strait (BS) - reflects the oceanic domains, environmental gradients, and polar to subpolar frontal systems in this remote and understudied region. We base our evaluation on a multi-proxy approach including: biogenic opal, total organic carbon (TOC), and calcium carbonate (CaCO_3), as proxies for biological export production; C/N ratios and stable carbon isotope signatures of organic carbon for tracing sources of organic matter; and diatom species assemblages and their geographical distribution as proxies for environmental gradients. We also deliver novel results on sedimentary photosynthetic pigments and sterols; the former is used as an estimator of euphotic zone biomass and early diagenetic processes, whereas the diversity of sterols helps in assigning their different biological sources. We show that the biogeochemical composition of the surface sediments varies latitudinally according to oceanographic conditions that are mostly determined by oceanographic fronts and sea-ice dynamics close to Antarctica. By enlarging the data coverage in this sparsely sampled region, we contribute towards establishing a useful regional baseline for future paleo-studies.

2. Study area

Our study covers an extensive geographical area (Fig. 1). Along the Chilean margin south of 45°S, the narrow (extending 100–150 km offshore) and strong (velocities of 15–35 cm/s) Cape Horn Current transports low salinity and modified ACC waters into the Atlantic through the northern DP (Chaigneau and Pizarro, 2005). This area is characterized by a strong latitudinal gradient in sea surface temperature and

salinity, high concentrations of dissolved oxygen (Provost et al., 2011), and high inputs of dissolved iron from fluvial and glacial Patagonian sources (Klunder et al., 2014; Paparazzo et al., 2016).

Since the 1970s, numerous oceanographic surveys across the DP have contributed to our understanding of seasonal and interannual variability in ACC transport (see reviews by Meredith et al., 2011 and Sprintall et al., 2012). The majority of the ACC transport is associated with the SAF and PF, whose positions are determined by the location of maximum westerly wind stress and the rough bottom topography of the DP (i.e., Shackleton Fracture Zone; e.g., Meredith et al., 2011; Ferrari et al., 2014; Donohue et al., 2016). Local maxima in eddy kinetic energy are observed in the northern half of the DP; these eddies may constitute an efficient mechanism for meridional heat flux across the DP (Barré et al., 2011; Ferrari et al., 2014). Although biological parameters have not been measured with the same density and intensity as hydrological properties in the DP, changes over time and space have been observed (Munro et al., 2015a,b; Eveleth et al., 2017). Phytoplankton blooms in the DP typically occur in austral spring (e.g., Demidov et al., 2011), although Gradone (2016) revealed the presence of both a spring and a fall bloom between 2012 and 2015, using underway fluorometer-derived chlorophyll data along with satellite-derived chl *a* estimates from the MODIS sensor. Zooplankton (from a 1999 to 2004 time-series acoustic backscatter) has a well-defined annual cycle, moving from a late-winter minimum to a spring-summer maximum (Chereskin and Tarling, 2007), and a higher density and biomass of copepods is seen in Subantarctic rather than in Antarctic waters (Thompson et al., 2012).

Hendry et al. (2018) have recently reviewed the marine ecosystem of the West Antarctic Peninsula (WAP). Close to the Peninsula, hydrographic surveys have contributed to the knowledge of water mass structure and circulation patterns in the region comprising the southern DP, SSI and the BS (see review by Moffat and Meredith, 2018). Surface waters in the BS have two main sources: from the southwest, the Bellingshausen Sea provides warm, relatively fresh waters which flow northeastward inside the BS along the southern slope of the SSI; and the Weddell Sea supplies a large amount of cold (below 0 °C) and dense water (e.g., Gordon and Nowlin, 1978; Sangrà et al., 2011, 2017). The slope of the SSI is occupied by fresher and warmer (above -0.4 °C) waters spanning about two-thirds of the strait's width (Moffat and Meredith, 2018). Dissolved iron concentrations are high over the shelf off the Antarctic Peninsula and the SSI (Klunder et al., 2014; Meredith et al., 2018), making it a highly productive ecosystem. Primary production over the WAP shelf is related to sea-ice dynamics (Vernet et al., 2008), and phytoplankton blooms (i.e., diatoms, colonial haptophyte *Phaeocystis*) are common throughout spring and summer, consistently occurring in Marguerite Bay and the Bellingshausen Sea areas (Marrari et al., 2008). Near the shelf break and in coastal waters along the northern Antarctic Peninsula, phytoplankton bloom development seems to be controlled by the upwelling of iron-rich deep water (Marrari et al., 2008). The northern shelf of the SSI and the BS are important areas for both the krill fishery and krill-dependent predators (Hinke et al., 2017).

3. Material and methods

3.1. Sampling

We analyzed 51 surface sediment samples collected during the R/V Polarstern expedition PS97 "PaleoDrake" in 2016. The expedition's sampling scheme included the Chilean/Argentinian continental margin, two N-S transects across the western and central DP, and the SSI and the BS area (Fig. 1; Lamy, 2016).

In contrast to the sediments from earlier campaigns with R/V Eltanin across the DP, which were retrieved with an Ewing corer, as short phleger cores or grab samples (Goodell, 1964; 1965) and may have suffered from considerable loss at the core-top, our new dataset consists of surface samples carefully recovered with a Multicorer sampling device (MUC, 45 stations) and a giant box corer (GKG; 6 stations

in the SSI area) (Table S1). Only cores with an intact surface and a water layer on top of the sediment were sampled onboard, immediately after recovery, and stored at -80°C to avoid e.g., photo-oxidation and the degradation of pigments and biomarkers. All samples used in this study represent the upper 1-cm of surface sediment. Given the contrasting depositional environments of our study area, the surface sediments do not necessarily represent “modern” deposition and may integrate over different times.

Initial micropaleontological and sedimentological information was obtained at each station during the cruise (Lamy, 2016; Lange et al., 2016). Onboard sediment acoustic profiles taken with a PARASOUND sub-bottom profiling system documented the absence of, or very sparse sediment cover between the SAF and the PF (Lamy, 2016) in the Hero Fracture Zone (no samples; Fig. 1), whereas sediment cover slightly increased in the central DP just north of the PF, along the Shackleton Fracture Zone (station PS97/089). Both, the Hero and Shackleton Fracture zones rise several hundred to thousands of meters above the surrounding seafloor and form the main bathymetric characteristics of the DP.

The geographical distribution of the sampling stations falls within the following oceanographic zones, broadly following descriptions by Rigual-Hernández et al. (2015) and Deppeler and Davidson (2017): (a) The SAZ includes 17 sites on the Chilean/Argentinian continental margins and 3 offshore sites. (b) Due to the sparse coverage of surface samples between the SAF and the PF, we combine the PFZ with the POOZ sites (14) into one large, open-ocean zone termed PFZ + POOZ encompassing the western and central DP. (c) Approaching the Antarctic Peninsula, 3 sites from the continental margin represent a “transitional zone” (TZ) between the open DP and the SSI-BS area. d) Finally, we include the 14 sites in the SSI-BS region into the sSIZ.

3.2. Sediment composition

Total carbon (TC) and nitrogen (TN) contents were analyzed using a CNS analyzer (Elementar Vario EL III) at the Alfred Wegener Institute (AWI) in Bremerhaven on freeze-dried and homogenized sediments. Total organic carbon (TOC) contents were determined with a carbon-sulfur determinator (CS-2000, ELTRA) after the removal of inorganic carbon (TIC, carbonates) by adding hydrochloric acid.

The percentage of carbonate was calculated from the difference between the amount of total carbon and organic carbon, using the following equation: $\text{CaCO}_3 \text{ (wt.\%)} = (\text{TC} - \text{TOC}) \times 8.333$.

The C/N ratio was calculated as: $(\text{TOC wt.\%} / \text{C atomic mass}) / (\text{TN/N atomic mass})$.

Biogenic opal was estimated following the alkaline extraction procedure described by Mortlock and Froelich (1989), but using NaOH as a digestion solution (Müller and Schneider, 1993). Fifty milligrams of freeze-dried sediment were first treated with 10% H_2O_2 and 1 N HCl, and then extracted with 1 M NaOH (40 mL; pH \sim 13) at 85°C for 5 h. Extraction and analysis by molybdate-blue spectrophotometry were conducted at the Laboratories of Marine Organic Geochemistry and Paleoceanography, University of Concepción, Chile. Values are expressed as biogenic opal by multiplying the Si (%) by 2.4 (Mortlock and Froelich, 1989).

Percentages of siliciclastic material were estimated as:

$$100 \text{ wt.\%} - (\text{CaCO}_3 \text{ wt.\%} + 2 \times \text{TOC wt.\%} + \text{biogenic opal wt.\%}).$$

All parameters were porewater salt corrected (Kuhn, 2014).

3.3. Stable isotopes

Carbon ($\delta^{13}\text{C}_{\text{org}}$) and nitrogen ($\delta^{15}\text{N}$) stable isotopes were measured on freeze-dried surface sediment samples (\sim 100 mg) at the

Bioanalytical Laboratory, School of Biological Sciences, Washington State University, USA. An elemental analyzer coupled with an Isoprime isotope ratio mass spectrometer (IRMS) was used, with a precision of 0.1‰ for $\delta^{13}\text{C}_{\text{org}}$ and 0.3‰ for $\delta^{15}\text{N}$. The running standard was a protein hydrolysate calibrated against NIST standards. Isotope ratios are expressed in units per mil (‰).

3.4. Pigments

Chlorophyll *a* (chl *a*) and phaeopigment (phae) concentrations were estimated fluorometrically from a known amount of freeze-dried sediment (\sim 1 g). Pigments were extracted in 90% acetone at -20°C for 24 h. After filtration, fluorescence was measured with a digital Turner Designs Model AU10. The fluorometer was calibrated with six dilutions using chlorophyll *a* from SIGMA Co. as standard; concentrations were measured spectrophotometrically (Jeffrey and Humphrey, 1975). These analyses were carried out at the Polar Phytoplankton Laboratory of Scripps Institution of Oceanography, La Jolla, California. Pigment concentrations are reported in $\mu\text{g/g}$ and also normalized to TOC ($\mu\text{g/g}$ TOC). The chl *a*:phae ratio was used as an indicator of chlorophyll preservation, where high values are indicative of good preservation (Salé et al., 2011).

3.5. Sterols

Extraction of total lipids was carried out following Bligh and Dyer (1959), with a slight modification: dichloromethane (DCM) was substituted for chloroform. Freeze-dried sediment samples (ca. 3 g) were sequentially extracted by ultra-sonication with 30 mL DCM/methanol (1:3 v/v, 2X), (1:1 v/v, 1X), and DCM (2X). Lipid extracts were concentrated with a rotary evaporator, dried with anhydrous Na_2SO_4 , and then separated into four fractions by column chromatography (30 cm length, 1 cm ID) filled with ca. 7 g of deactivated silica gel. Aliphatic hydrocarbons (F1) were eluted with 40 mL hexane, ketones (F2) with 50 mL toluene/hexane (1:3 v/v), alcohols (F3) with 50 mL ethylacetate/hexane (1:9 v/v), and polar compounds (F4) with 35 mL ethylacetate/methanol/hexane (4:4:1 v/v). The alcohol fraction (F3) containing steroidal biomarkers was derivatized with 80 μL BSTFA (N,O-bis(trimethylsilyl) trifluoroacetamide) and 40 μL TMS (trimethylchlorosilane) at 70°C for 1 h before gas chromatography-mass spectrometry analysis, using an Agilent 6890 GC series coupled to an Agilent 5972 MS. Sterols were analyzed with a 30 m DB-5 column (0.5 mmID, 0.25 μm film thickness), using He as a carrier gas. The oven temperature program included 60°C (2 min) to 150°C at $15^{\circ}\text{C min}^{-1}$, to 320°C (held for 34.5 min) at $4^{\circ}\text{C min}^{-1}$. The MS was operated in electron impact mode (70 eV) with the ion source at 250°C . Mass spectra were acquired in full scan mode (m/z range 40–600, scan rate 2.6 s^{-1}). Sterols were identified through the fragmentation pattern of their trimethylsilyl (TMS) derivatives.

Sterol concentrations were based on the calibration curve made with the external standard cholesterol (Sigma Aldrich Grade, \geq 99%) and were normalized to TOC ($\mu\text{g/g}$ TOC) to account for differences in sedimentation rates.

We also calculated Shannon's diversity index (Shannon, 1948) as:

$$H' = -\sum_{i=1}^n p_i \ln(p_i),$$

where n is the total number of sterols and p_i the proportion of concentration of each compound.

3.6. Diatoms

We selected a set of 24 surface sediment samples across the study area for diatom analysis. Samples were treated with hydrogen peroxide (35%) and HCl, and quantitative slides for light microscopy were prepared following the standard procedure developed at AWI (Gersonde

and Zielinski, 2000). An average of 560 (minimum 224, maximum 1395) diatom valves was counted per slide using a Zeiss Axioplan II microscope at a magnification of $\times 1000$. The counting procedure followed Schrader and Gersonde (1978).

Diatoms were identified to species or species group level and, if applicable, to a variety or form level following the taxonomy described in Hasle and Syvertsen (1997), Zielinski and Gersonde (1997), and Armand and Zielinski (2001). *Chaetoceros* species (representing mostly resting spores) were not identified to species level. The two varieties *Eucampia antarctica* var. *antarctica* and *E. antarctica* var. *recta* could not clearly be separated and were combined in the *Eucampia antarctica* group. *Thalassiosira* sp. 3 resembles the resting spore morphological type 1 (*Thalassiosira antarctica* T1) described by Taylor et al. (2001), typically found in sea-ice associated environment.

The preservation state of the diatoms was noted, providing additional information for assessing the robustness of the observed sedimentary distributions, as selective diatom preservation might bias the reference dataset. The preservation stages “good”, “moderate”, and “poor” were distinguished following Esper et al. (2010).

3.7. Statistical analyses

A correlation matrix of Spearman was used for a Principal Component Analysis (PCA) on the following 12 variables: diatom abundance (valves/g dry sediment), contents of siliciclastic material, CaCO_3 , biogenic opal, TOC, TN, total pigments and total sterols, molar C/N, stable isotopes $\delta^{13}\text{C}_{\text{org}}$ and $\delta^{15}\text{N}$, and water depth at each sampling site. This analysis was performed with the software Rstudio (R Core Team, 2017). The parameters of a biplot can be directly related to sediment composition and differences in the oceanographic areas to be compared. In this case, the length of the arrow representing a known variable is a function of its importance in determining the parameters' variation. Those that plot close to the center of the diagram show no significant variation within the dataset.

Permutational multivariate analysis of variance (PERMANOVA) was carried out to compare the different oceanographic zones. The adonis function was used for this analysis in RStudio on the logarithm ($x + 1$) of the matrix. PERMANOVA is a resampling technique that allows identifying significant differences in the composition of parameters between groups of samples (stations), after which it is possible to make comparisons by pairs (zone pairs). Values of $p < 0.05$ were considered significant.

Additionally, a PCA was performed on the diatom abundance data using the program CANOCO (CANONical Community Ordination: version 4.5 for MS Windows, author C.J.F. Tel' Braak 1992, Wageningen, The Netherlands). Taxa occurring only once within the 24 samples studied and taxa identified to genus level only were excluded from the analysis. *Asteromphalus hookeri* was also removed from the PCA because of its very low abundances (cumulative % in 24 samples $< 0.4\%$). Due to similar ecological preferences reported by Esper et al. (2010), Esper and Gersonde (2014a,b), we grouped *Azpeitia tabularis* var. *tabularis* and *A. tabularis* var. *egregius* to *A. tabularis* group; *Thalassionema nitzschioides* var. *lanceolata* and *T. nitzschioides* var. *capitulata* to *T. nitzschioides* group, and *Thalassiosira gracilis* var. *gracilis* and *T. gracilis* var. *expecta* to *T. gracilis* group. Thus, 43 diatom taxa remained and were included in the PCA. To enhance the statistical significance of rare species and down rank the significance of the few dominant species, i.e. *Fragilaropsis kerguelensis* and *Chaetoceros* resting spores (CRS), relative abundance data (%) were transformed to logarithm values, using the equation: $X = \text{LOG}(10 * [\text{relative abundance}] + 1)$.

The PCA is based on the assumption that diatom species show a linear response to changing environmental gradients, i.e. increase or decrease in abundance linearly along an increasing environmental gradient such as temperature. In the PCA, species are arranged along hypothetical axes in such a way that the first axis (or x-axis) represents a gradient (or a combination of gradients) which causes the largest

variation in species composition; the second axis (or y-axis) represents the second most important direction of variation, etc. The gradients determining the species variance can be biotic or abiotic.

4. Results

4.1. Bulk sediment composition

The bulk composition of the surface sediments varied latitudinally and showed the highest contents of biogenic opal (8–19%) and siliciclastic material (75–89%) in the BS and SSI, whereas carbonate dominated in the SAZ (45–71%; Fig. 2). Exceptions occurred at two sites located at relatively shallow depths on the Hero Fracture Zone south of the PF (PS97/045 and PS97/044, Table S1); these sites yielded $\geq 90\%$ CaCO_3 (Table S1). The relative concentrations of TOC and TN increased southward, reaching peak values of $\sim 1\%$ and $\sim 0.17\%$, respectively, in the SSI-BS area (Table S1). C/N values ranged 4.7–11.9, with lower values at the continental Chilean/Argentinian margin sites and higher values south of the SACCF (Fig. 3a). The notably higher C/N values in the Hero Fracture Zone (11.1 and 11.9) occurred at sites PS97/044 and PS97/045 (mentioned above), where extremely high CaCO_3 and low TOC contents were found (Table S1).

4.2. Stable isotopes

Surface sediments of the study area displayed a wide range of $\delta^{13}\text{C}_{\text{org}}$ values (Fig. 3b), varying between -25.74 and -19.13‰ . The highest values corresponded to sediments along the Chilean continental margin, whereas lower values occurred south of the PF (Fig. 3b). Values of $\delta^{15}\text{N}$ were in the range of 2.6–6.2‰ and were lowest at sites PS97/089 and PS97/086 close to the PF (Fig. 3c, Table S1).

4.3. Pigments

The abundance of total photosynthetic pigments preserved in the surface sediments increased from the coast of Chile towards Antarctica, with minimum values in the DP (Fig. 4; normalized and non-normalized data are given in Table S1). On average for the entire study area, the concentration of total pigments was $2062.6 \pm 3324.6 \mu\text{g/g}$ TOC (phaeopigments $1859.7 \pm 3016.0 \mu\text{g/g}$ TOC and chl *a* $209.3 \pm 332.7 \mu\text{g/g}$ TOC). Total pigment spatial distribution was patchy, especially south of the SACCF, from an extremely low value northwest of Elephant Island (station PS97/077: $92.5 \mu\text{g/g}$ TOC at 3586 m water depth) to the highest values offshore Nelson Island (station PS97/067: $12878.3 \mu\text{g/g}$ TOC at 550 m water depth) and in Maxwell Bay (PS97/071: $12194.3 \mu\text{g/g}$ TOC at 441 m water depth) (Table S1, Fig. 4). Low values were also found on the Chilean margin and in the western section of the DP (Fig. 4b).

Phaeopigments dominated the sediment pigment inventory with concentrations being one to two orders of magnitude higher than chl *a* values (Table S1, Fig. 4d). In fact, poor chl *a* preservation was observed over the entire study area, with chl *a*:phae ratios of 0.004–0.31 (Table S1). No clear latitudinal pattern could be discerned, although our findings point to somewhat better preservation of chl *a* in the PFZ (PS97/084, 085 and 086) and within the BS (site PS97/056; Table S1).

4.4. Sterols

Total sterol concentrations were lowest in the DP ($263.3 \pm 95.1 \mu\text{g/g}$ TOC), somewhat higher and very variable along the Chilean/Argentinian margin ($382.8 \pm 209.7 \mu\text{g/g}$ TOC), and highest in the SSI ($2197.8 \pm 1380.2 \mu\text{g/g}$ TOC). The total range in the study area was 78.0 to $4363.4 \mu\text{g/g}$ TOC (Fig. 4e; normalized and non-normalized data are given in Table S1). We identified 13 sterols (Fig. 5, Table S2), including: (1) C_{26} -sterols: 22,24-cyclocholest-5-en (propil $\text{C}_{26}\Delta^5$), 24-nor-5 α -cholest-22-en-3 β -ol ($\text{C}_{26}\Delta^{22}$); (2) C_{27} -sterols: cholest-

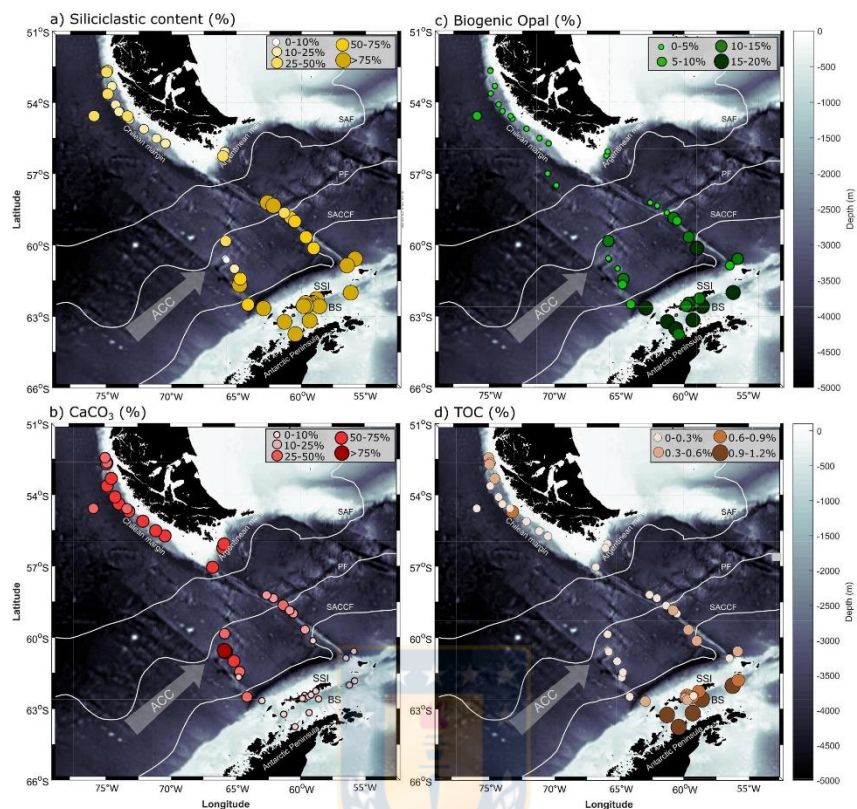


Fig. 2. Spatial distribution of bulk sediment composition in surface sediments of the study area expressed as percentages of (a) siliciclastic content (wt.%), (b) carbonates (CaCO_3 , wt.%), (c) biogenic opal (wt.%), and total organic carbon (TOC, wt.%). Data are presented in Table S1. Background is the bathymetry of the Drake Passage area obtained from the ETOPO 1 database (Amante and Eakins, 2009). Fronts SAF, PF and SACC, after Orsi et al. (1995), as in Fig. 1.

5-en-3 β -ol ($\text{C}_{27}\Delta^5$, Cholesterol), 5 α -cholestan-3 β -ol ($\text{C}_{27}\Delta^0$, Cholestanol), cholesta-5,24-dien-3 β -ol ($\text{C}_{27}\Delta^{5,24}$, Desmosterol), and cholest-4-en-3-one ($\text{C}_{27}\Delta^4$, Cholestenone); (3) C_{28} -sterols: 24-methylcholest-5,22E-dien-3 β -ol ($\text{C}_{28}\Delta^{5,22}$, Brassicasterol), 24-methylcholesta-

5,24(28)-dien-3 β -ol ($\text{C}_{28}\Delta^{5,24(28)}$, methylenecholesterol), 24-methylcholest-5-en-3 β -ol ($\text{C}_{28}\Delta^5$, Campesterol), and stigmata-5,24(28)-dien-3 β -ol ($\text{C}_{28}\Delta^{5,24}$, Fucosterol); (4) C_{29} -sterols: 24 ethylcholest-5,22E-3 β -ol ($\text{C}_{29}\Delta^{5,22}$, Stigmasterol); 24-ethylcholest-5-en-3 β -ol ($\text{C}_{29}\Delta^5$, β -

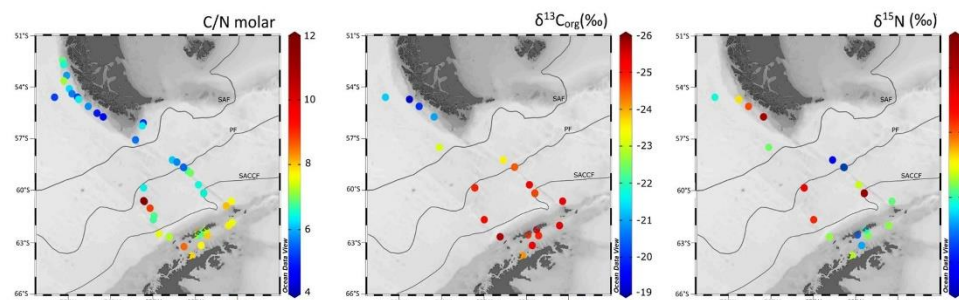


Fig. 3. Spatial distribution of C/N molar ratio (a), $\delta^{13}\text{C}_{\text{org}}$ (‰) (b), and $\delta^{15}\text{N}$ (‰) (c) in surface sediments of the study area. Fronts SAF, PF and SACC, after Orsi et al. (1995), as in Fig. 1. Data are presented in Table S1.

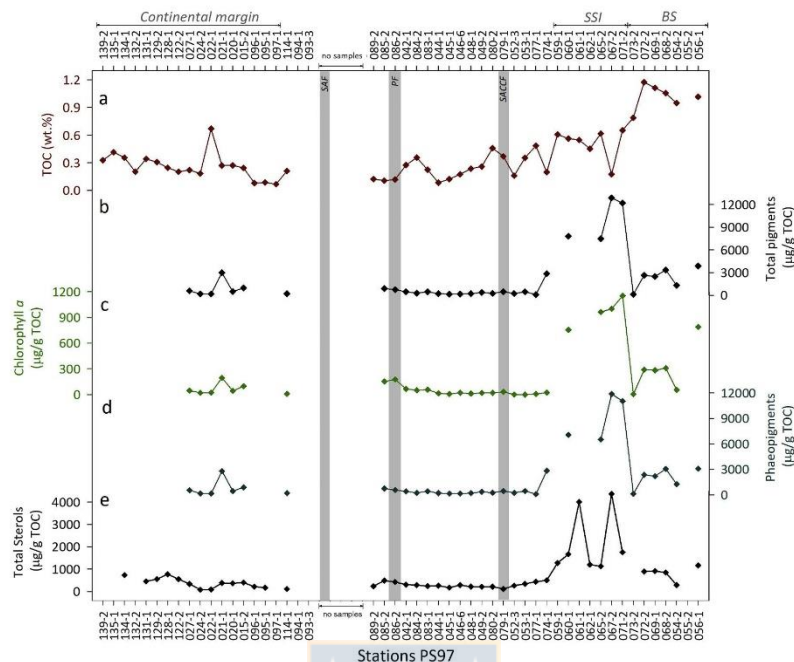


Fig. 4. Spatial variability of organic geochemistry parameters in surface sediments of the study area expressed as: (a) percent total organic carbon (TOC wt.%) and concentrations of (b) total pigments, (c) total chlorophyll, (d) phaeopigments, and (e) total sterols. All concentrations are standardized by TOC ($\mu\text{g/g TOC}$). Stations are arranged from N to S with respect to fronts (SAF, PF and SACCZ, after Orsi et al. (1995)). DP = Drake Passage, SSI = South Shetland Islands, BS = Bransfield Strait. Data are presented in Table S1.

sitosterol); and (5) C_{30} -sterols: $4\alpha,22,23$ -trimethylcholest-22E-en-3 β -ol ($C_{30}\Delta^{22}$, Dinosterol). Possible sources of these sterols are given in Table 1.

Overall, sterol diversity (H') was low (0.62–0.72); relatively higher and rather constant values were found south of the PF and more variable values in subantarctic waters. Lowest diversity occurred at offshore stations PS97/114, PS97/093, and PS97/094 and at the continental margin stations PS97/024, 095 and 096 (Fig. 5). Cholesterol was the dominant sterol component detected in practically the entire study area representing, on average, 34% of the total sterols (total abundance range: 14–1835 $\mu\text{g/g TOC}$). An exception was station PS97/086 on the PF, where cholesterol accounted for only 3% of total sterols (Fig. 5, Table S2). Desmosterol (14–584 $\mu\text{g/g TOC}$) was found exclusively in the SSI-BS area. Third in absolute abundance was β -sitosterol (14–544 $\mu\text{g/g TOC}$), with the highest values in the SSI area (avg. 249 $\mu\text{g/g TOC}$) and moderately high along the Chilean/Argentinian continental margins (avg. 108 $\mu\text{g/g TOC}$); relative abundance of this sterol was highest at the low diversity stations PS97/095 and 096. Concentrations of stigmaterol (7.5–259 $\mu\text{g/g TOC}$) were also highest in the SSI area. Campesterol (2.8–151 $\mu\text{g/g TOC}$) was only observed at Chilean continental margin sites and in the sSIZ where it reached a maximum value at station PS97/056 (Table S2). Brassicasterol was present in practically the entire study area (11–274 $\mu\text{g/g TOC}$), with peak concentrations at SSI-BS stations (Table S2). Dinosterol abundance reached $> 75 \mu\text{g/g TOC}$ at SSI stations and was absent from SAZ offshore samples and most of the western DP sites. Methylenecholesterol was measured along the Chilean margin and south of the SACCZ. The occurrence of fucosterol was very sporadic in the SAZ and in the DP, whereas it was regularly

present in the SSI-BS area with peak concentration at station PS97/067 (166 $\mu\text{g/g TOC}$; Table S2).

4.5. Diatom abundance and species distribution pattern

The concentration of diatoms in surface sediments varied between 1.2×10^6 and 112.2×10^6 valves/g dry sediment, and an overall N-S pattern from lower to higher concentrations was seen (Fig. 6, Table S3): average 4.5×10^6 valves/g in the SAZ, 20.9×10^6 valves/g in the PFZ + POOZ, and 44.8×10^6 valves/g in the Antarctic Peninsula area. This pattern was mirrored by the content of sedimentary biogenic opal (Fig. 2c); the correlation between both variables was positive and significant ($r = 0.75$, $p < 0.001$; Table 3). Diatoms were moderately preserved (Fig. 6) except at stations PS97/114, PS97/094, PS97/052, PS97/069, and PS97/072 (moderate to poor preservation) and stations PS97/071 and PS97/073 (good to moderate preservation; Fig. 6, Table S3).

A total of 53 diatom taxa were identified and counted (Table 2; relative abundances in Table S3). To investigate the relationship between diatom assemblage composition and oceanographic regions in the study area, a PCA of the 24 selected sediment surface samples and 42 diatom taxa was performed (Fig. 7). The PCA explains 71% of variance with the first four principal components (PC1: 44.9%, PC2: 13.5%, PC3: 7.6%, PC4: 5.1%; Tables S4 and S5). PC1 resembles an indirect gradient most likely associated with variation in sea surface temperature/sea-ice cover, with cold water/sea-ice related taxa in the sSIZ (e.g., *Actinocyclus actinochilus*, *Fragilariopsis curta*, *F. cylindrus*, *Odontella weissflogii* and *Chaetoceros* resting spores) plotting to the right-

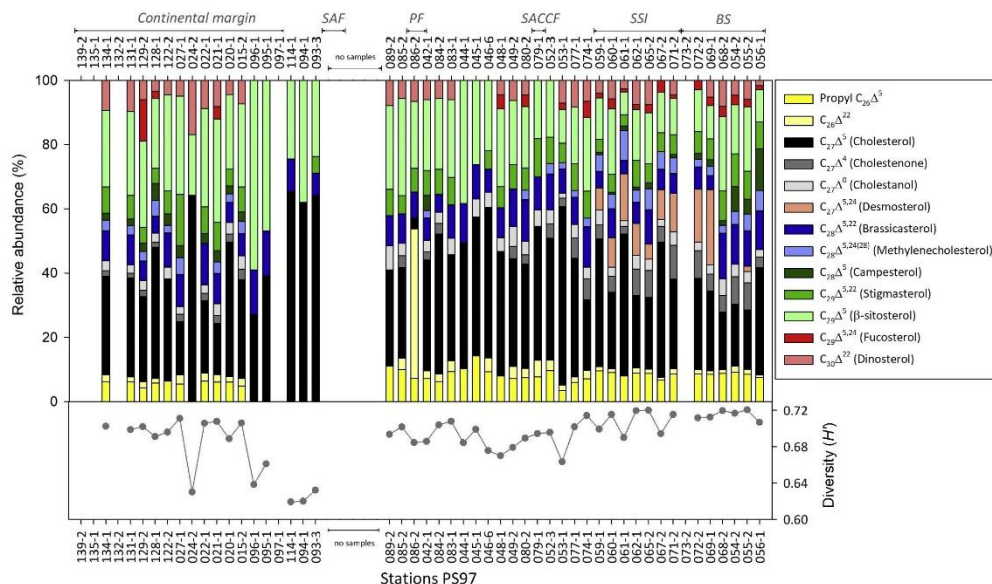


Fig. 5. Spatial variability of sterols in the study area. Relative abundance of sterols (upper panel) and diversity index (Shannon-Wiener; lower panel). Stations are arranged from N to S with respect to fronts (SAF, PF and SACCF, after Orsi et al. (1995)). Abbreviations SSI and BS as in Fig. 4. Data are presented in Table S2. See also Table 1 in main text.

hand side (positive PC1-values). Warmer water related taxa in the SAZ (e.g., *Aspeitia tabularis*, *Eucampia antarctica*, *Roperia tessellata* and *Thalassionema nitzschioides*), on the other hand, plot to the left-hand side (negative PC1-values). PC2 is associated with taxa representing the transitional zone (TZ) of the Antarctic Peninsula continental margin (*Fragilariopsis separanda* and *Thalassiosira gracilis*) between the sSIZ and the PFZ + POOZ (Fig. 7a), the latter is dominated by the coarsely silicified species *Fragilariopsis kerguelensis* and accompanied by *Thalassiosira lentiginosa*. The two-dimensional distribution of the 24 samples within the PC1/PC2-space clearly reflects a regional character of the diatom assemblage composition. Samples dominated by taxa associated with the sSIZ plot to the right-hand side of PC1, taxa characterizing the SAZ assemblage plot to the left-hand side of PC1. Negative values of PC2 are associated with assemblages from the PFZ + POOZ area, with a clear distinction of the 3 stations representing the TZ (Fig. 7b).

4.6. Geochemical-environment relationships

The PCA of the 12 variables measured in the 51 surface samples revealed two main axes that explain 58.3% of the total variance (Fig. 8; Table S6). The first component (PC1) accounted for 44% of the total variance. The variables with the highest positive loadings were biogenic opal (1.19), TOC (1.19), sterols (1.15), TN (1.14), and siliciclastics (1.03) and plot on the right-hand side of PC1. Negative loadings correspond to CaCO_3 (-1.12) and $\delta^{13}\text{C}_{\text{org}}$ (-0.71) (Fig. 8). The second component (PC2) explained 14% of the variance, with the highest positive loadings for depth (0.90) and siliciclastic content (0.79) and negative loadings for CaCO_3 (-0.74) and $\delta^{13}\text{C}_{\text{org}}$ (-0.68) (Fig. 8). All variables showed significant correlations (Table 3). Almost all continental margin samples and/or those shallower than 2500 m fell on negative values of the PC2 axis, whereas the deeper stations grouped on positive values (Fig. 8).

Based on the parameters measured, the PERMANOVA analysis

indicated significant differences among the biogeographical zones (SAF, PFZ + POOZ, TZ and sSIZ): PERMANOVA global: $p < 0.05$ and PERMANOVA pairwise: $p < 0.05$.

5. Discussion

Our multi-proxy approach documents the N-S spatial variability in the composition of surface sediments across the entire DP. The organic and inorganic proxies and the diatom species preserved in the surface sediments of the study area revealed large spatial variability that seems to be associated with sea surface temperature gradients, organic matter pulses to the sea floor, intensity of currents, proximity to ice, and terrigenous input, clearly differentiating among biogeographical zones (Figs. 7 and 8).

In the following sections, we discuss each of the proxies analyzed herein, and compare them with published work.

5.1. Variations in sediment composition

A contrasting trend is seen in the distribution of biogenic opal vs. CaCO_3 contents ($r = -0.79$, $p < 0.001$, Table 3), with biogenic opal being most important in the TZ and close to the SACCF in the central DP (> 8%) whereas CaCO_3 dominates in the SAZ ($\geq 45\%$) and at the topographic rise in the western DP (Fig. 2; Table S1). The geochemical results agree with the microscopic characterization of the sediments done onboard R/V Polarstern (smear-slide and coarse fraction analyses; Lamy, 2016), which revealed nanofossil/foraminifer-rich sediments north of the SAF and diatom-rich sediments in the Antarctic Peninsula area. The general N-S transition from carbonate-rich to opal-rich sediment has long been recognized in water column, sediment trap, and surface sediment studies in the SO (e.g., Honjo et al., 2000; Pondaven et al., 2000; Nelson et al., 2002; Ragueneau et al., 2002; Honjo, 2004; Geibert et al., 2005; Chase et al., 2015; Rigual-

Table 1
Sterols recorded in surface sediments of the study area, with their possible sources.

Carbon number	Retention time (min)	Systematic name	Short name	Common name	Source
C ₂₆	25.65	22,24-cyclocholest-5-ene	Propyl C ₂₆ A ⁵		Common in organisms higher in the food web. Result from degradation of the side-chain of the dietary microalgal sterols (Volkman, 2003)
	25.75	24-nor-5α-cholest-22-en-3β-ol	C ₂₆ A ²²		
C ₂₇	26.02	cholest-5-en-3β-ol	C ₂₇ A ⁵	Cholesterol	Biomarker for the eukaryotic marine community (Volkman, 1986) produced by some algae (Volkman, 2003) Indicator of oxidation reaction of cholesterol (Gagosian et al., 1980) Radial-centric diatoms related to sea-ice (Rampen et al., 2010). Indicator of oxidation reaction of cholesterol (Gagosian et al., 1980)
	26.11	5α-cholestan-3β-ol	C ₂₇ A ⁰	Cholestanol	
	26.41	cholesta-5,24-dien-3β-ol	C ₂₇ A ^{5,24}	Desmosterol	
	26.95	cholest-4-en-3-one	C ₂₇ A ⁴	Cholestenone	
C ₂₈	26.45	24-methylcholest-5,22E-dien-3β-ol	C ₂₈ A ^{5,22}	Brassicasterol	Associated with diatoms and <i>Phaeocystis</i> (e.g., Villinski et al., 2008) Derived mainly from planktonic sources and diatom marker (Volkman, 1986, 2003)
	27.04	24-methylcholesta-5,24(28)-dien-3β-ol	C ₂₈ A ^{5,24(28)}	Methylcholesterol	
C ₂₉	27.13	24-methylcholest-5-en-3β-ol	C ₂₉ A ⁵	Campesterol	Associated with vascular plants (Volkman, 1986) and diatoms (Villinski et al., 2008) Considered the principal sterol in vascular plants (Volkman, 2003). Also observed in a few diatoms, dinoflagellates and prymnesiophyte algae (Volkman, 1986)
	27.48	24-ethylcholest-5-en-3β-ol	C ₂₉ A ²²	Stigmasterol	
C ₃₀	28.18	24-ethylcholest-5-en-3β-ol	C ₃₀ A ⁵	β-sitosterol	Associated with vascular plants (Volkman, 1986; Villinski et al., 2008) Is the major sterol of nearly all macroscopic brown algae (Phaeophyceae) (Volkman, 1986)
	29.26	stigmasta-5,24(28)-dien-3β-ol	C ₃₀ A ^{5,24}	Fucosterol	
C ₃₀	28.71	4α,22,23-trimethylcholest-22E-en-3β-ol	C ₃₀ A ²²	Dinosterol	Associated mainly with dinoflagellates (e.g., Volkman, 2003) but also reported for raphid diatoms (Rampen et al., 2010)

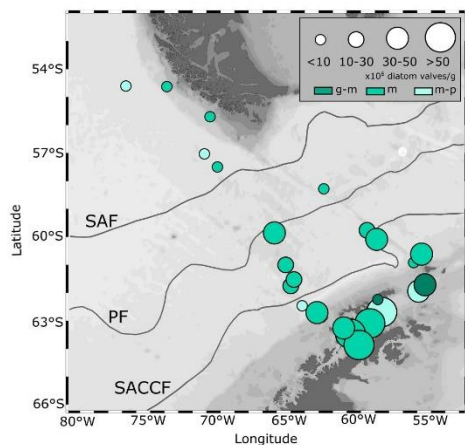


Fig. 6. Diatom concentration (10^6 valves/g dry sediment) and preservation in selected surface sediment samples of the study area (preservation range: g-m = good-moderate, m = moderate, m-p = moderate-poor, after Esper et al., 2010). Background is the bathymetry of the Drake Passage area (ODV). Fronts SAF, PF and SACCF, after Orsi et al. (1995). Data are presented in Table S3.

Hernández et al., 2015). The overall lower opal content in the SAZ is in agreement with the depletion of silicate in surface waters (e.g., DiTullio et al., 2003; Sarmiento et al., 2004; Chase et al., 2015).

An interesting result was obtained from the initial sediment analysis of the coarse fraction ($> 63 \mu\text{m}$) done onboard, which showed foraminifera-rich sediments south of the PF, in particular along the western DP transect (H. Schulz, pers. comm.). This observation would extend the so-called foraminifera belt described earlier on material from the Eltanin expedition further south (Goodell, 1964, 1965, Herb, 1968). A shallower sample depth (PS97 sites mostly shallower than Herb's at the same/similar latitude and longitude) and the use of coring equipment during PS97 that retrieved an intact sediment/water interface may have been the factors responsible for a better preservation of PS97-sourced calcareous sediments.

The spatial distribution of TOC in the surface sediments follows that of biogenic opal ($r = 0.68$, $p < 0.001$) and diatoms ($r = 0.71$, $p < 0.001$), and TN follows the pattern of TOC ($r = 0.98$, $p < 0.001$, Table 3). For the Antarctic Peninsula area, our TOC values (average: 0.75%, Table S1) are comparable to those given by Isla et al. (2004) for the Gerlache Strait and BS, and Isla (2016) and Veit-Köhler et al. (2018) for the BS and around the SSI.

Overall, low molar C/N (average: 6.7, range: 4.7–8.9) and stable carbon isotope values of 23.8‰ ($\delta^{13}\text{C}_{\text{org}}$ range: -25.7 to -19.1 ‰) in most of the surface sediments point to a predominance of marine-derived organic matter in our study area. C/N values in the sSIZ are on the “higher end” of our range (Table S1, Fig. 3a) and are similar to published ones for sediment traps and surface sediments in this area (Masqué et al., 2002; Palanques et al., 2002; Isla et al., 2004; Veit-Köhler et al., 2018). With respect to $\delta^{13}\text{C}_{\text{org}}$, a change from heavier to lighter values happens near the PF (Table S1, Fig. 3b; roughly along the transition from carbonate to opal sediments) and values in the range of -24.1 to -25.7 ‰ (characteristic of Antarctic plankton, Venkatesan & Kaplan, 1987) are observed at our Antarctic Peninsula sites. Mincks et al. (2008) and Learman et al. (2016) reported similar surface sediment values (-24.0 to -25.9 ‰ around Anvers Island, and -23.5 to -24.6 ‰ along the Peninsula coast and in the BS, respectively). The study by Popp et al. (1999) has demonstrated that across the Southern

Table 2

Diatoms recorded in surface sediments of the study area. Taxon name, abbreviation code and range of relative abundance (min/max). See also Fig. 7.

Diatom Species Name	Code	Min (%)	Max (%)
<i>Actinocyclus actinochilus</i>	Aacti	0	3.62
<i>Actinocyclus curvatus</i>	Acurv	0	0.71
<i>Alveus marinus</i>	Amari	0	0.36
<i>Asteromphalus hookeri</i>	Ahook	0	0.20
<i>Asteromphalus parvulus</i>	Aparv	0	0.77
<i>Aspetitia tabularis</i>	Atabu	0	8.48
<i>Chaetoceros</i> spp. (spores)	CRS	0.26	88.92
<i>Chaetoceros</i> spp. (vegetative)	CVS	0	0.98
<i>Corethron pennatum</i>	Cpenn	0	2.95
<i>Coscinodiscus</i> spp.	Cosci	0	0.89
<i>Cyclotella litoralis</i>	Clito	0	0.49
<i>Eucampia antarctica</i> (spore)	Eanta	0	12.62
<i>Fragilaria curta</i>	Fcurt	0	8.09
<i>F. cylindrus</i>	Fcyl	0	2.37
<i>F. dolius</i>	Fdoli	0	0.16
<i>F. kerguelensis</i>	Fkerg	0.25	77.00
<i>F. obliquecostata</i>	Fobli	0	0.77
<i>F. rhombica</i>	Frhom	0	3.14
<i>F. ritscheri</i>	Frits	0	0.44
<i>F. separanda</i>	Fsepa	0	7.58
<i>F. sublinearis</i>	Fsubl	0	0.85
<i>F. vanheurckii</i>	Fvanh	0	1.06
<i>Fragilaria</i> spp.	Fspp	0	5.30
<i>Hemidiscus cuneiformis</i>	Hcune	0	0.24
<i>Navicula directa</i>	Ndire	0	0.39
<i>Navicula</i> spp.	Nspp	0	1.77
<i>Nitzschia bicapitata</i>	Nbica	0	0.45
<i>Nitzschia leointei</i>	Nleco	0	0.13
<i>Nitzschia sicula</i> var. <i>bicuneata</i>	Nsicu	0	0.22
<i>Odontella weissflogii</i>	Oweis	0	5.74
<i>Porosira pseudodenticulata</i>	Ppseu	0	2.16
<i>Proboscia alata</i> sensu Jordan	Palat	0	1.56
<i>Pseudo-nitzschia lineola-turgidula</i> group	Plitu	0	0.39
<i>Pseudo-nitzschia heimii</i>	Pheim	0	0.24
<i>Rhizosolenia antennata</i>	Rante	0	0.20
<i>Rhizosolenia antennata</i> f. <i>semispina</i>	Ranse	0	0.81
<i>Rhizosolenia species A</i>	RspA	0	1.34
<i>Rhizosolenia</i> spp.	Rsp	0	0.44
<i>Roperia tessellata</i>	Rtess	0	5.34
<i>Stellarima microtrias</i>	Smicro	0	0.76
<i>Stephanopyxis</i> sp.	Stephan	0	1.94
<i>Thalassionema nitzschioides</i> group	Tnigr	0	2.43
<i>T. nitzschioides</i> forma 1	Tnifl	0	3.40
<i>Thalassiosira antarctica</i>	Tanta	0	3.62
<i>T. gracilis</i> group (<i>Shionodiscus gracilis</i> group)	Tgrac	0	5.12
<i>T. lentiginosa</i>	Tlent	0.36	19.64
<i>T. lineata</i>	Tline	0	0.44
<i>T. oestrupii</i> (<i>Shionodiscus oestrupii</i>)	Toest	0	1.07
<i>T. oliverana</i>	Toliv	0	0.89
<i>T. trifida</i> (<i>Shionodiscus trifidulus</i>)	Ttrif	0	1.76
<i>Thalassiosira</i> sp. 3	Tsp3	0	3.34
<i>Thalassiosira</i> spp.	Tspp	0.20	6.94
<i>Thalassiothrix antarctica</i>	Txant	0	0.89

Ocean, availability of CO₂(aq) and changes in algal assemblage composition are key drivers of carbon isotopic composition of suspended particulate organic matter. Also, while our slightly higher C/N values in the Antarctic Peninsula area could relate to the transport and deposition of reworked/eroded terrigenous material by means of ice-rafting or supply of sediment-laden meltwater plumes to the bays of the SSI (Hass et al., 2010), the lower δ¹³C_{org} values in these sediments may be attributed to other/additional factors. For example, a change in assemblage composition or the utilization of carbon-concentrating mechanisms in different algae (Giordano et al., 2005) or lack of this biochemical mechanism (as in the diatom *Proboscia inermis*), as well as the presence of sea ice have been shown to impact the δ¹³C_{org} signature preserved in coastal Antarctic environments (e.g., Cassar et al., 2004; Henley et al., 2012).

5.2. Preservation of sedimentary pigments and sterols

Pigments and other biomarkers preserved in sedimentary records have been widely used in reconstruction studies of primary production, organic carbon transfer to the sediments, sources of organic matter, and environmental conditions (e.g., Gagosian et al., 1980; Sauer et al., 2001; Ceschim et al., 2016; Dauner et al., 2017). Bulk organic carbon degradation studies have shown dramatic changes in the composition of organic matter with water column depth and at the sediment-water interface, as well as preferential degradation of the more labile components, i.e., pigments are more labile than sterols (Wakeham et al., 1997; Lee et al., 2000).

Chlorophyll *a* is produced in the photic zone and is commonly used to estimate phytoplankton biomass in the water column (Mantoura and Llewellyn, 1983; Sun et al., 1994). Its presence in sediments correlates with organic carbon from phytoplankton origins and, thus, can be considered as a useful proxy of primary production in the water column (Sun et al., 1991; Villanueva and Hastings, 2000). Phaeopigments, on the other hand, relate to early diagenetic processes of chlorophyll (e.g., Mantoura and Llewellyn, 1983) and are usually found in zooplankton and protozoan fecal pellets (Harris et al., 1995). The conversion of chl *a* to phaeopigments is fast and only chl *a* derivatives (i.e., phaeopigments) are found in non-living phytoplankton cells (Vernet and Lorenzen, 1987). Unlike photosynthetic pigments, sterols are not limited to the euphotic zone and derive from different biological sources (Gagosian et al., 1980; Volkman, 2003).

Our results yielded a marked N-S pattern, with peak pigment concentrations around SSI and in the BS (Fig. 4, Table S1), which we consider to be a reflection of the large phytoplankton blooms that develop during the summer in the Antarctic Peninsula (Holm-Hansen and Mitchell, 1991; Basterretxea and Aristegui, 1999; Rozema et al., 2017; Aracena et al., 2018) and their export to the seafloor. Our findings support the general basin-wide pattern in which chl *a* and derivatives are associated with carbon content (%) in sediments, decrease in concentration with water-column depth (Fig. 4, Table 3), and with fine silt (Table S1; Szymczak-Zyla et al., 2011). The concentration of total sterols follows the same pattern as the pigments (Fig. 4; Table S1) with highest values in the SSI and the BS (as high as 4636 µg/g TOC at station PS97/067, Fig. 4e), which again can be associated with the high export and accumulation of organic matter in the area (Isla, 2016).

As stated above, the concentration of phaeopigments in the surface sediments of the study area was at least an order of magnitude higher than chl *a* concentrations, and high variability characterized both pigments (9.8 ± 16.4 µg/g and 1.2 ± 2.1 µg/g, respectively; Table S1). Similar concentrations were also found by Salé et al. (2011) and Veit-Köhler et al. (2018) in sediments of the BS and the northeastern tip of the Peninsula, ranging from 0.15 to 18.73 µg/g, and suggesting high and consistent input of phytoplankton carbon to the seafloor. However, the overall low levels of chl *a* preservation in the study area (chl *a*:phae of 0.1 ± 0.07, Table S1) might be related to its fast degradation in the water column by photo-oxidation at the surface and grazing throughout the water column; degradation continues at the sediment-water interface, where oxic conditions may accelerate the process (Leavitt, 1993; Sun et al., 1993; Leavitt and Hudgson, 2001). Published chl *a*:phae data in surface sediments are mostly limited to the Antarctic Peninsula region. Here, our values are similar to the ones given by Salé et al. (2011) for surface sediments offshore SSI and from Elephant Island (~0.1), for sediment traps in Deception Island (~0.2; Baldwin and Smith, 2003) and Anvers Island (~0.3; Smith et al., 2008), but are much lower than the ones reported for the BS (~2.2; Veit-Köhler et al., 2018). Whether this difference in degradation index values is associated with lower bioturbation that allows for better chl *a* preservation (Bianchi et al., 2000) cannot be ascertained at this time.

The elevated TOC, pigments and sterols in the vicinity of the Antarctic Peninsula are related to several factors, including seasonal organic matter pulses (Isla, 2016; Veit-Köhler et al., 2018), high

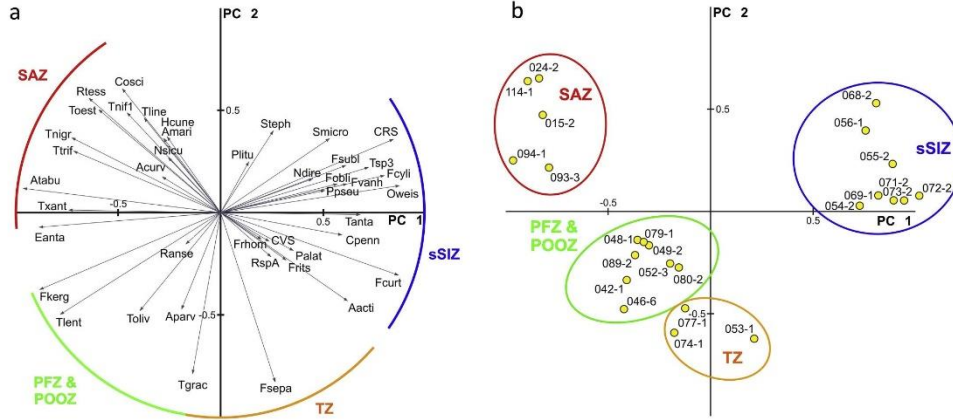


Fig. 7. Principal Component Analysis (PCA) biplot showing the relationship between 42 diatom species in 24 surface sediments (Tables S4 and S5) in response to environmental gradients. PC1 represents 44.9% of the variance and PC2 13.5%. (a) PCA diatom species (abbreviations are listed in Table 2). The influence of environmental variables to the variance of single species within the assemblages is given by the length of the species vectors. Species that plot close to the center of the diagram (i.e. having short lines) are most likely not significantly affected by the environmental gradients. Diatom species that have a small angle between each other in the analysis occur in the same set of samples and thus have similar distribution patterns, whereas species having a large angle between each other tend towards different distribution patterns (a). Similarly, samples that plot close together will contain the same species, whereas samples plotted far apart will contain different species (b). Colored lines group species and stations in zones: SAZ (red), PFZ + POOZ (green), TZ (orange) and sSIZ (blue). (For interpretation of the references to colour in this figure legend, the reader is referred to the web version of this article.)

accumulation rates (Harden et al., 1992), sluggish currents in inshore waters of the SSI, and/or focusing effect and development of deposi-

centers in the BS (e.g., Ichii et al., 1998; Isla et al., 2004; Zhou et al., 2006). In contrast, the low values north of the SACCF in the DP (Table

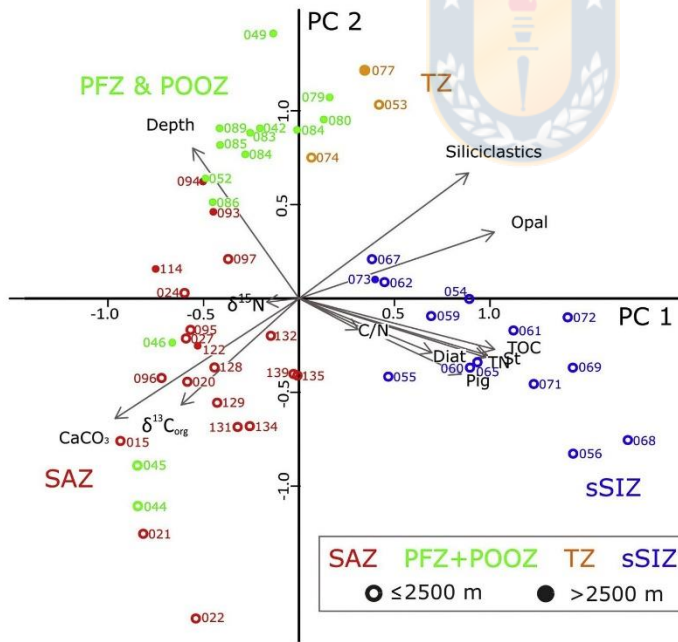


Fig. 8. Spearman Principal Component Analysis (PCA) biplot showing the relationship between the 12 measured variables at 51 sampling stations. PC1 represents 44.2% of the variance and PC2 14.1%. Colored symbols group stations in zones: SAZ (red), PFZ + POOZ (green), TZ (orange) and sSIZ (blue). TOC = total organic carbon, TN = total nitrogen, Diat = Diatoms, Pig = Pigments, St = Sterols. Open circles = stations ≤ 2500 m water depth, and closed circles = stations > 2500 m water depth. (For interpretation of the references to colour in this figure legend, the reader is referred to the web version of this article.)

Table 3

Correlation matrix of the 12 proxies included in the PCA (Fig. 8). The grey shadings highlight significant correlations (p-value < 0.05).

	Siliciclastics	Opal	CaCO ₃	TOC	TN	C/N	δ ¹³ Corg	δ ¹⁵ N	Pigments	Sterols	Diatoms	
Depth	-0.246	-0.140	0.188	-0.342	-0.368	-0.227	0.060	0.186	-0.629	-0.600	-0.351	
Siliciclastics	1	0.1110000	0.3520000	0.0176000	0.0104000	0.1210000	0.8040000	0.4390000	0.0000405	0.0000116	0.0992000	
Opal		1	0.700	-0.972	0.434	0.399	0.355	-0.647	-0.300	0.559	0.537	
Biogenic Opal			1	0.0000002	0.0038300	0.0082000	0.0198000	0.0036100	0.2210000	0.0009410	0.0002290	
CaCO ₃				1	0.687	0.641	0.449	-0.705	-0.030	0.631	0.655	
TOC					1	0.0000002	0.0026500	0.0005910	0.9000000	0.0000490	0.0000004	
TN						1	0.0013100	0.0020100	0.0011400	0.0000469	0.0075500	
C/N							1	0.0001430	0.2270000	0.0011400	0.0075500	
δ ¹³ Corg								1	0.9740000	0.0000116	0.0002550	
δ ¹⁵ N									1	0.0000002	0.0002550	
Pigments										1	0.0029900	
Sterols											1	
Diatoms												1

(2011). Preliminary L-ADCP data from the PS97 cruise yielded near-bottom velocities of ~15 cm/s for the PF (H. Fenco, pers. comm.), which are similar to the speeds reported by Donohue et al. (2016) for the central DP at the Shackleton Fracture Zone.

5.2.1. Sources of sterols

The relative contribution of distinct sterols (Fig. 5) indicates the existence of multiple sources of sedimentary organic matter, i.e., terrestrial plants, marine phytoplankton and zooplankton, macroalgae, soils, and fungi (Table 1; e.g., Volkman, 1986, 2003).

The most abundant sterol in the study area is cholesterol, which is traditionally related to zooplankton (Volkman, 1986). Because other source organisms have been proposed for cholesterol, its use in sediments as a tracer for a particular source could be questioned (Volkman, 1986, 2003; Volkman et al., 1993). For example, Nelson et al. (2001) reported this sterol as the most abundant in Cnidaria off the Antarctic Peninsula, krill species, and Antarctic salps and amphipods (Phleger et al., 2000). Desmosterol was only detected in the sSIZ (Table S2), an area characterized by cold water diatom species (Table S3, Fig. 7). These findings support Rampen et al. (2010), who associated desmosterol with sea-ice-related centric diatoms such as *Corethron pennatum*, *Actinocyclus actinochilus* and *Stellarima microtrias*. Desmosterol has also been reported as an important sterol in krill (Phleger et al., 1998) and Antarctic amphipods (Nelson et al., 2001).

The concentrations of brassicasterol, a common sterol in diatoms and *Phaeocystis* (Volkman, 1986; Villinski et al., 2008), and dinosterol, an abundant sterol in dinoflagellates (Volkman, 2003) in almost all samples (Table S2) fall within the range reported by Wisniewski et al. (2014) for sediments of Admiralty Bay, and Ceschim et al. (2016) for Penguin Island. Brassicasterol is also abundant in haptophytes and cryptophytes (Goat et al., 1983; Volkman, 1986) and its ubiquitous occurrence in the study area points to a multiple sourced origin. Dinosterol was not detected in 10 samples from the DP, which, however, should not be interpreted as indicative of the absence of dinoflagellates as dinosterol is also found in some diatoms (*Navicula*, Volkman et al., 1993). We consider that low sedimentation rates at these distal marine sites account for the absence of dinosterol (and other sterols with generally low concentrations; e.g. cholesterol).

The distribution of fucosterol, a major sterol in macroscopic brown algae (e.g., Volkman, 1986; Pereira et al., 2017), was mainly restricted to SSI stations. This is not surprising since large phaeophytes have been

reported for the South Orkney Islands, the SSI, and the northern part of the Antarctic Peninsula (Klöser et al., 1996).

The sterols β-sitosterol, stigmasterol, and campesterol are common in epicuticular waxes of vascular plants (e.g., Volkman, 1986, 2003; Rontani et al., 2014). Their contribution along the Chilean/Argentinian continental margin (Fig. 5) may be attributed to subantarctic deciduous beech (*Nothofagus* spp.) and evergreen beech forests (*N. betuloides*, *Drinys winteri*) that cover Patagonia (Malainey et al., 2015). For the Drake Passage and the Antarctic Peninsula and adjacent islands, however, β-sitosterol and stigmasterol may be associated with a marine source (i.e., the presence of macroalgae; Volkman, 1986); eolian transport cannot be ruled out but data are not sufficient to assure/reject this source. Campesterol, instead, seems to be more reliable in reflecting a terrestrial signal as it seems to be confined to near-coastal and continental shelf areas.

5.3. Distribution of diatoms

The distribution of diatoms in surface sediments of the SO has been studied by several authors, revealing clear patterns that can be related to surface water properties (e.g., Zielinski and Gersonde, 1997; Armand et al., 2005; Crosta et al., 2005; Romero et al., 2005; Esper et al., 2010; Esper and Gersonde, 2014b), despite the many processes that can alter the living assemblage during sedimentation and accumulation, resulting in a modified sedimentary assemblage. Our study shows diatom concentrations following a clear latitudinal pattern, with increasing values at and south of the PF in the "opal belt" and in the BS, consistent with the distribution of biogenic opal content (Figs. 2c, 6, Table S1). The species distribution reflects dependency on the frontal systems of the ACC and its related temperature zonation (Fig. 7). Our observations are in general agreement with previous studies in the Atlantic and eastern and central Pacific sectors of the SO (Zielinski and Gersonde, 1997; Esper et al., 2010; Esper and Gersonde, 2014a,b).

Although sampling coverage is sparse in the SAZ, a distinct assemblage of warmer-water diatoms characterizes the northern DP sediments and the Chilean/Argentinian margin (Table S3, Fig. 7). This assemblage thrives in water temperatures of 4–14 °C (Esper and Gersonde, 2014a) and is limited to the south by the SAF. Its distribution pattern is in accordance with previous diatom studies from the south-eastern Pacific sector of the SO (Esper et al., 2010), the subantarctic Atlantic (Romero et al., 2005), and Australian sectors (sediment traps;

Rigual-Hernández et al., 2015). Drake Passage sediments of the PFZ + POOZ are dominated by *Fragilariopsis kerguelensis* (60–77%), matching observations by Esper et al. (2010) and Crosta et al. (2005). The high contribution of this robust species is related to preservation efficiency (Pichon et al., 1992; Esper et al., 2010). The assemblage is moderately preserved in the PFZ + POOZ, also extending its distribution into the SAZ (Table S3); it is restricted to a temperature range between -1 and 4 °C (Esper and Gersonde, 2014b). A transitional assemblage of the Antarctic continental margin separates from the PFZ + POOZ to the north and the sSIZ to the south (Fig. 7). The assemblage in the SSI-BS area is restricted to sea surface temperatures below 0 °C (Esper and Gersonde, 2014a); the high concentrations in the sSIZ indicates a strong relationship to sea ice occurrence (Table S3). Its distribution pattern agrees with sediment trap and surface sediment observations by Leventer (1991, 1992), Esper et al. (2010), and Armand et al. (2005). In the BS sediments, *Chaetoceros* spp. resting spores dominate the diatom assemblage accounting for, on average, $\sim 77\%$ (Table S3), in accordance with data previously reported by Gersonde and Wefer (1987). The absolute abundance of these spores in the sediments reaches up to 86×10^6 spores/g, a value that is one order of magnitude lower than the data by Crosta et al. (1997) from the Gerlache Strait. The high occurrence of *Chaetoceros* resting spores in nearshore sediments of the Antarctic Peninsula and the BS has been related to spring/summer blooms caused by meltwater-induced surface stratification in the vicinity of retracting sea ice (e.g., Crosta et al., 1997; Esper et al., 2010; Świło et al., 2016).

6. Conclusions

Our multi-proxy approach documents the spatial variability in the composition of surface sediment samples across the DP from the Chilean/Argentinian continental margin to the Antarctic Peninsula area. Based on inorganic and organic parameters studied, a principal component analysis (PCA) clearly differentiated two zones with contrasting characteristics: the SAZ (at and to the north of the SAF) with high CaCO_3 and low contents of TOC, pigments and sterols, whereas high TOC, pigments, and sterols as well as peak diatom abundances describe the sediments of the SSI-BS area in the sSIZ. The PCA also captured the variability in water depth, differentiating shallower from deeper sites. C/N and stable carbon isotope values point to a predominance of marine-derived organic matter in our study area. An overall low chl α :phae ratio suggests phytoplankton carbon has been degraded through grazing and other diagenetic processes before reaching the sediments.

Thirteen sterols were detected in the study area. Cholesterol was the most abundant sterol followed by desmosterol, which was only detected in the sSIZ, in coincidence with the diatom assemblage generally associated with sea-ice. The ubiquitous presence of β -sitosterol in near-coastal as well as distal marine sites suggests either an additional algal source of this lipid or eolian transport.

Diatom concentrations at and south of the PF were generally one order of magnitude higher than north of it. Biogenic opal and diatom abundance were highly correlated. Diatom species grouped in 4 assemblages characterizing the SAZ, PFZ + POOZ, TZ and sSIZ; their distribution clearly reflects the N-S environmental gradients of sea surface temperature and sea ice extent.

In conclusion, the biogeochemical and diatom composition of the surface sediments in the DP varies latitudinally according to oceanographic conditions. The new data set presented here represents a useful regional baseline for future paleo-reconstructions in a rapidly changing environment and with highly variable oceanographic characteristics.

Acknowledgements

We thank Captain Schwarze and his crew on the RV Polarstern, for a successful PS97 cruise. We are grateful to D. Nürnberg and the members

of the PS97 Geology Science Party for endless hours of site surveys, coring, sub-sampling and initial sediment analysis onboard. We thank L. Rebollo (INACH, Punta Arenas, Chile) and H. Schulz (Universität Tübingen, Germany) for sub-sampling of MUCs, smear-slides and coarse fraction analyses carried out on Polarstern. H. Fenco (INDEP, Mar del Plata, Argentina) provided preliminary analysis and interpretation of ACC current velocities. We acknowledge laboratory assistance by V. Acuña and A. Ávila (Universidad de Concepción, Chile) for sterols and biogenic opal measurements, B.J. Pan and L. Ekern (Scripps Institution of Oceanography, USA) for pigments analyses, and S. García (Universidad de Concepción, Chile) for help in the preparation of Figs. 1 and 2. This work benefitted from fruitful discussions with J.L. Iriarte (UACH, Puerto Montt) and H. Schulz.

We thank the Alfred-Wegener Institut, Helmholtz Zentrum für Polar und Meeresforschung for funding Polarstern expedition PS97. We acknowledge financial support from the Center for Oceanographic Research COPAS Sur-Austral (CONICYT PIA PFB31 and AFB170006, Chile) and the Research Center Dynamics of High Latitude Marine Ecosystems (FONDAP-IDEAL 15150003, Chile) (to PC, CBL and BS), Helmholtz Research Grant VH-NG-1101 (to JM and M-EV), research program PACES II: Polar Regions and Coasts in the changing Earth System (to GK, FL), and from the US National Science Foundation (award PLR-1443705 to MV). PC received a scholarship from CONICYT-PFCHA/MagisterNacional/2017-22171017 (Chile). We are very grateful to two reviewers, E. Quiroga (Pontificia Universidad Católica de Valparaíso) and Xavier Crosta (Université de Bordeaux) whose corrections and comments greatly improved the final version of the manuscript.

Appendix A. Supplementary material

Supplementary data to this article can be found online at <https://doi.org/10.1016/j.poccean.2018.10.004>.

References

- Amante, C., Eakins, B.W., 2009. ETOPO11 arc-minute global relief model: procedures, data sources and analysis. NOAA Technical Memorandum NESDIS NGDC-24. 19p. <https://doi.org/10.7289/V5C8276M>.
- Anderson, R.F., Chase, Z., Fleisher, M.Q., Sachs, J., 2002. The Southern Ocean's biological pump during the Last Glacial Maximum. Deep Res. Part II Top. Stud. Oceanogr. 49, 1909–1938. [https://doi.org/10.1016/S0967-0645\(02\)00018-8](https://doi.org/10.1016/S0967-0645(02)00018-8).
- Anderson, R.F., Ali, S., Bradtmiller, L.L., Nielsen, S.H.H., Fleisher, M.Q., Anderson, B.E., Burckle, L.H., 2009. Rise in atmospheric CO_2 . Science 323, 1443–1448. <https://doi.org/10.1126/science.1167441>.
- Aracena, C., González, H.E., Vargas, J.G., Lange, C.B., Pantoja, S., Muñoz, F., Teca, E., Tejos, E., 2018. Influence of summer conditions on surface water properties and phytoplankton productivity in embayments of the South Shetland Islands. Polar Biol. <https://doi.org/10.1007/s00300-018-2338-x>.
- Ardelan, M.V., Holm-Hansen, O., Hewes, C.D., Reiss, C.S., Silva, N.S., Dulaiova, H., Steinnes, E., Sakshaug, E., 2010. Natural iron enrichment around the Antarctic Peninsula in the Southern Ocean. Biogeosciences 6, 7481–7515. <https://doi.org/10.5194/bg-6-7481-2009>.
- Armand, L.K., Crosta, X., Romero, O., Pichon, J.J., 2005. The biogeography of major diatom taxa in Southern Ocean sediments: 1. Sea ice related species. Palaeogeogr. Palaeoclimatol. Palaeoecol. 223, 93–126. <https://doi.org/10.1016/j.palaeo.2005.02.015>.
- Armand, L.K., Zielinski, U., 2001. Diatom species of the genus *Rhizosolenia* from Southern Ocean sediments: distribution and taxonomic notes. Diatom Res. 16, 259–294. <https://doi.org/10.1080/0269249X.2001.9705520>.
- Baldwin, R.J., Smith, K.L., 2003. Temporal dynamics of particulate matter fluxes and sediment community response in Port Foster, Deception Island, Antarctica. Deep Res. Part II Top. Stud. Oceanogr. 50, 1707–1725. [https://doi.org/10.1016/S0967-0645\(03\)00089-4](https://doi.org/10.1016/S0967-0645(03)00089-4).
- Barré, N., Provost, C., Renault, A., Sennéchal, N., 2011. Fronts, meanders and eddies in Drake Passage during the ANT-XXIII/3 cruise in January–February 2006: a satellite perspective. Deep Res. Part II Top. Stud. Oceanogr. 58, 2533–2554. <https://doi.org/10.1016/j.dsr2.2011.01.003>.
- Basterretxea, G., Aristegui, J., 1999. Phytoplankton biomass and production during late austral spring (1991) and summer (1993) in the Bransfield Strait. Polar Biol. 21, 11–22. <https://doi.org/10.1007/s003000050328>.
- Beal, L.M., De Ruijter, W.P.M., Biastoch, A., Zahn, R., Cronin, M., Hermes, J., Lutjeharms, J., Quartly, G., Tozuka, T., Baker-Yeboah, S., Bormann, T., Cipollini, P., Dijkstra, H., Hall, I., Park, W., Peeters, F., Penven, P., Ridderinkhof, H., Zinke, J., 2011. On the role of the Agulhas system in ocean circulation and climate. Nature 472, 429–436.

- <https://doi.org/10.1038/nature09983>.
- Bianchi, T.S., Johansson, B., Elmgren, R., 2000. Breakdown of phytoplankton pigments in Baltic sediments: effects of anoxia and loss of deposit-feeding macrofauna. *J. Exp. Mar. Biol. Ecol.* 251, 161–183. [https://doi.org/10.1016/S0022-0981\(00\)00212-4](https://doi.org/10.1016/S0022-0981(00)00212-4).
- Bligh, E.G., Dyer, W.J., 1959. A rapid method of total lipid extraction and purification. *Can. J. Biochem. Physiol.* 37, 910–917. <https://doi.org/10.1139/o59-099>.
- Caniupán, M., Lamy, F., Lange, C.B., Kaiser, J., Arz, H., Kilian, R., Baeza Urrea, O., Aracena, C., Hebbeln, D., Kissel, C., Laj, C., Mollenhauer, G., Tiedemann, R., 2011. Millennial-scale sea surface temperature and Patagonian Ice Sheet changes off southernmost Chile (53°S) over the past ~60 kyr. *Paleoceanography* 26, 1–10. <https://doi.org/10.1029/2010PA002049>.
- Carter, L., McCave, I.N., Williams, M.J.M., 2009. Circulation and water masses of the Southern Ocean: a review. *Dev. Earth Environ. Sci.* 85–114. [https://doi.org/10.1016/S1571-9197\(08\)00004-9](https://doi.org/10.1016/S1571-9197(08)00004-9).
- Cassar, N., Laws, E.A., Bidigare, R.R., Popp, B.N., 2004. Bicarbonate uptake by Southern Ocean phytoplankton. *Global Biogeochem. Cycles* 18. <https://doi.org/10.1029/2003GB002116>. GB2003.
- Ceschin, L.M.M., Dauner, A.L.L., Montone, R.C., Figueira, R.C.L., Martins, C.C., 2016. Depositional history of sedimentary sterols around Penguin Island, Antarctica. *Antarct. Sci.* 28, 443–454. <https://doi.org/10.1017/S0954102016000274>.
- Chaigneau, A., Pizarro, O., 2005. Surface circulation and fronts of the South Pacific Ocean, east of 120°W. *Geophys. Res. Lett.* 32, 1–4. <https://doi.org/10.1029/2004GL020270>.
- Chase, Z., Kohfeld, K.E., Matsumoto, K., 2015. Controls on biogenic silica burial in the Southern Ocean. *Global Biogeochem. Cycles* 29, 1–19. <https://doi.org/10.1002/2014GB004979>.
- Chereskin, T.K., Tarling, G.A., 2007. Interannual to diurnal variability in the near-surface scattering layer in Drake Passage. *ICES J. Mar. Sci.* 64, 1617–1626. <https://doi.org/10.1093/icesjms/fsm138>.
- Coale, K.H., 2004. Southern Ocean iron enrichment experiment: carbon cycling in high- and low-Si waters. *Science* 304, 408–414. <https://doi.org/10.1126/science.1089778>.
- Cortese, G., Gersonde, R., Hillenbrand, C.D., Kuhn, G., 2004. Opal sedimentation shifts in the world ocean over the last 15 Myr. *Earth Planet. Sci. Lett.* 224, 509–527. <https://doi.org/10.1016/j.epsl.2004.05.035>.
- Crosta, X., Pichon, J.J., Labracherie, M., 1997. Distribution of *Chaetoceros* resting spores in modern peri-Antarctic sediments. *Mar. Micropaleontol.* 29, 283–299. [https://doi.org/10.1016/S0377-8398\(96\)00033-3](https://doi.org/10.1016/S0377-8398(96)00033-3).
- Crosta, X., Romero, O., Armand, L.K., Pichon, J.J., 2005. The biogeography of major diatom taxa in Southern Ocean sediments: 2. Open ocean related species. *Palaeogeogr. Palaeoclimatol. Palaeoecol.* 223, 66–92. <https://doi.org/10.1016/j.palaeo.2005.03.028>.
- Dauner, A.L.L., McCormack, W.P., Hernández, E.A., Martins, C.C., 2017. Sources and distribution of biomarkers in surficial sediments from a polar marine ecosystem (Potter Cove, King George Island, Antarctica). *Polar Biol.* 40, 2015–2025. <https://doi.org/10.1007/s00300-017-2120-5>.
- Demidov, A.B., Mosharov, S.A., Gagarrin, V.I., Romanova, N.D., 2011. Spatial variability of the primary production and chlorophyll a concentration in the Drake Passage in the austral spring. *Oceanology* 51, 281–294. <https://doi.org/10.1134/S0001437011020056>.
- Deppeler, S.L., Davidson, A.T., 2017. Southern Ocean Phytoplankton in a Changing Climate. *Front. Mar. Sci.* 4, 1–28. <https://doi.org/10.3389/fmars.2017.00940>.
- D'Iulio, G.R., Geesey, M.E., Jones, D.R., Daly, K., Smith, W.O., Campbell, L., 2003. Phytoplankton assemblage structure and primary productivity along 170°W in the South Pacific Ocean. *Mar. Ecol. Prog. Ser.* 255, 55–80. <https://doi.org/10.3354/meps255055>.
- Domack, E.W., Leventer, A., Dunbar, R., Taylor, F., Brachfeld, S., Sjunneskog, C., 2001. Chronology of the Palmer Deep site, Antarctic Peninsula: a Holocene palaeoenvironmental reference for the circum-Antarctic. *Holocene* 11, 1–9. <https://doi.org/10.1191/095968301673881493>.
- Domack, E.W., Leventer, A., Root, S., Ring, J., Williams, E., Carlson, D., Hirschorn, E., Wright, W., Gilbert, R., Burr, G., 2003. Marine sedimentary record of natural environmental variability and recent warming in the Antarctic Peninsula. *Antarct. Penins. Clim. Var. Hist. Paleoenviron. Perspect.* 79, 205–224. <https://doi.org/10.1029/079ARS17>.
- Donohue, K.A., Traylor, K.L., Watts, D.R., Chidichimo, M.P., Chereskin, T.K., 2016. Mean Antarctic Circumpolar Current transport measured in Drake Passage. *Geophys. Res. Lett.* 43, 11760–11767. <https://doi.org/10.1002/2016GL070319>.
- Dutkiewicz, A., Müller, R.D., O'Callaghan, S., Jónasson, H., 2015. Census of seafloor sediments in the world's ocean. *Geology* 43, 795–798. <https://doi.org/10.1130/G36883.1>.
- Esper, O., Gersonde, R., 2014a. Quaternary surface water temperature estimations: new diatom transfer functions for the Southern Ocean. *Palaeogeogr. Palaeoclimatol. Palaeoecol.* 414, 1–19. <https://doi.org/10.1016/j.palaeo.2014.08.008>.
- Esper, O., Gersonde, R., 2014b. New tools for the reconstruction of Pleistocene Antarctic sea ice. *Palaeogeogr. Palaeoclimatol. Palaeoecol.* 399, 260–283. <https://doi.org/10.1016/j.palaeo.2014.01.019>.
- Esper, O., Gersonde, R., Kadagias, N., 2010. Diatom distribution in southeastern Pacific surface sediments and their relationship to modern environmental variables. *Palaeogeogr. Palaeoclimatol. Palaeoecol.* 287, 1–27. <https://doi.org/10.1016/j.palaeo.2009.12.006>.
- Eveleth, R., Cassar, N., Doney, S.C., Munro, D.R., Sweeney, C., 2017. Biological and physical controls on O₂/Ar, Ar and pCO₂ variability at the Western Antarctic Peninsula and in the Drake Passage. *Deep Res. Part II Top. Stud. Oceanogr.* 139, 77–88. <https://doi.org/10.1016/j.dsr2.2016.05.002>.
- Ferrari, R., Provost, C., Park, Y.H., Sennéchal, N., Garric, G., 2014. Heat fluxes across the Antarctic Circumpolar Current. *J. Geophys. Res. Ocean.* 119, 6381–6402. <https://doi.org/10.1002/2014JC010201>.
- Frants, M., Gille, S.T., Hatt, M., Hiscock, W.T., Kahru, M., Measures, C.I., Greg Mitchell, B., Zhou, M., 2013. Analysis of horizontal and vertical processes contributing to natural iron supply in the mixed layer in southern Drake Passage. *Deep Res. Part II Top. Stud. Oceanogr.* 90, 68–76. <https://doi.org/10.1016/j.dsr2.2012.06.001>.
- Frölicher, T.L., Sarmiento, J.L., Paynter, D.J., Dunne, J.P., Krasting, J.P., Winton, M., 2015. Dominance of the Southern Ocean in anthropogenic carbon and heat uptake in CMIP5 models. *J. Clim.* 28, 862–886. <https://doi.org/10.1175/JCLI-D-14-00117.1>.
- Gagosian, R.B., Smith, S.O., Lee, C., Farrington, J.W., Frew, N.M., 1980. Steroid transformations in recent marine sediments. *Phys. Chem. Earth.* 12, 407–419. [https://doi.org/10.1016/0079-1946\(79\)90122-8](https://doi.org/10.1016/0079-1946(79)90122-8).
- Geibert, W., Rutgers van der Loeff, M.M., Usbeck, R., Gersonde, R., Kuhn, G., Seeborg-Elverfeldt, J., 2005. Quantifying the opal belt in the Atlantic and southeast Pacific sector of the Southern Ocean by means of ²³⁰Th normalization. *Global Biogeochem. Cycles* 19, 1–13. <https://doi.org/10.1029/2005GB002465>.
- Gersonde, R., Wefer, G., 1987. Sedimentation of biogenic siliceous particles in Antarctic waters from the Atlantic sector. *Mar. Micropaleontol.* 11, 311–332. [https://doi.org/10.1016/0377-8398\(87\)90004-1](https://doi.org/10.1016/0377-8398(87)90004-1).
- Gersonde, R., Zielinski, U., 2000. The reconstruction of late Quaternary Antarctic sea-ice distribution - the use of diatoms as a proxy for sea-ice. *Palaeogeogr. Palaeoclimatol. Palaeoecol.* 162, 263–286. [https://doi.org/10.1016/S0031-0182\(00\)00131-0](https://doi.org/10.1016/S0031-0182(00)00131-0).
- Giglio, D., Johnson, G.C., 2016. Subantarctic and Polar Fronts of the Antarctic Circumpolar Current and Southern Ocean heat and freshwater content variability: a view from Argo. *J. Phys. Oceanogr.* 46, 749–768. <https://doi.org/10.1175/JPO-D-15-0131.1>.
- Giordano, M., Beardall, J., Raven, J.A., 2005. CO₂ Concentrating Mechanisms in algae: mechanisms, environmental modulation, and evolution. *Annu. Rev. Plant Biol.* 56, 99–131. <https://doi.org/10.1146/annurev.arplant.56.032604.144052>.
- Goald, L.J., Holz, G.G., Beach, D.H., 1983. Identification of (24S)-24-methylcholesta-5,22-dien-3 β -ol as the major sterol of a marine cryptophyte and a marine prymnesiophyte. *Phytochemistry* 22, 475–476. [https://doi.org/10.1016/0031-9422\(83\)83028-3](https://doi.org/10.1016/0031-9422(83)83028-3).
- Goodell, H.G., 1964. Marine geology of the Drake Passage, Scotia Sea, and South Sandwich Trench. Sedimentology Research Laboratory Contribution No. 7, Department of Geology, Florida State University, Tallahassee, 277p. http://www.arf.fsu.edu/publications/documents/ELT_01_08.pdf.
- Goodell, H.G., 1965. Marine geology, USNS ELTANIN Cruises 9-15. Sedimentology research laboratory contribution No. 11, Department of Geology, Florida State University, Tallahassee, 237p. http://www.arf.fsu.edu/publications/documents/ELT_09_15.pdf.
- Gordon, A.L., 1986. Inter-ocean exchange of thermocline water. *J. Geophys. Res.* 91, 5037–5046. <https://doi.org/10.1029/JC091iC04p05037>.
- Gordon, A.L., Nowlin, W.D., 1978. The basin waters of the Bransfield Strait. *J. Phys. Oceanogr.* 8, 258–264. <https://doi.org/10.1029/JPO78i0258.0264>.
- Gradone, J.C., 2016. Surface chlorophyll variability in the Drake Passage region of the Southern Ocean. Undergraduate Honors Theses 1134, University of Colorado, Boulder. Department of Geological Science. https://scholar.colorado.edu/honr_theses/1134.
- Harada, N., Ninnemann, U., Lange, C.B., Marchant, M.E., Sato, M., Ahagon, N., Pantoja, S., 2013. Deglacial - Holocene environmental changes at the Pacific entrance of the Strait of Magellan, Antarctica. *Palaeogeogr. Palaeoclimatol. Palaeoecol.* 375, 125–135. <https://doi.org/10.1016/j.palaeo.2013.02.022>.
- Harden, S.L., DeMaster, D.J., Nittrouer, C.A., 1992. Developing sediment geochronologies for high-latitude continental shelf deposits: a radiochemical approach. *Mar. Geol.* 103, 69–97. [https://doi.org/10.1016/0025-3227\(92\)90009-7](https://doi.org/10.1016/0025-3227(92)90009-7).
- Harris, P.G., Carter, J.F., Head, R.N., Harris, R.P., Eglinton, G., Maxwell, J.R., 1995. Identification of chlorophyll transformation products in zooplankton faecal pellets and marine sediment extracts by liquid chromatography/mass spectrometry atmospheric pressure chemical ionization. *Rapid Commun. Mass Spectrom.* 9, 1177–1183. <https://doi.org/10.1002/rcm.1290091218>.
- Hasle, G.R., Syvertsen, E.E., 1997. Marine diatoms. In: Tomas, C.R. (Ed.), *Identify Marine Diatoms and Dinoflagellates*. Academic Press Inc, San Diego, pp. 5–385.
- Hass, H.C., Kuhn, G., Monien, P., Forwick, M., Sea, W., 2010. Climate fluctuations during the past two millennia as recorded in sediments from Maxwell Bay, South Shetland Islands, West Antarctica. *Geol. Soc. 344*, 243–260. <https://doi.org/10.1144/SP344.17>.
- Heezen, B.C., Hollister, C., 1964. Deep-sea current evidence from abyssal sediments. *Mar. Geol.* 1, 141–174. [https://doi.org/10.1016/0025-3227\(64\)90012-X](https://doi.org/10.1016/0025-3227(64)90012-X).
- Hendry, K.R., Meredith, M.P., Ducklow, H.W., 2018. The marine system of the West Antarctic Peninsula: status and strategy for progress. *Philos. Trans. R. Soc. A* 376, 1–6. <https://doi.org/10.1098/rsta.2017.0179>.
- Henley, S.F., Annett, A.L., Ganeshram, R.S., Carson, D.S., Weston, K., Crosta, X., Tait, A., Dougans, J., Fallick, A.E., Clarke, A., 2012. Factors influencing the stable carbon isotopic composition of suspended and sinking organic matter in the coastal Antarctic sea ice environment. *Biogeosciences* 9, 1137–1157. <https://doi.org/10.5194/bg-9-1137-2012>.
- Herb, R., 1968. Recent Planktonic Foraminifera from sediments of the Drake Passage. Southern Ocean. *Ecolog. Geol. Helv.* 61, 467–480.
- Herb, R., 1971. Distribution of recent benthonic foraminifera in the Drake Passage. *Biol. Antarct. Seas IV* 17, 251–300. <https://doi.org/10.1029/AR017p0251>.
- Heroy, D.C., Sjunneskog, C., Anderson, J.B., 2008. Holocene climate change in the Bransfield Basin, Antarctic Peninsula: evidence from sediment and diatom analysis. *Antarct. Sci.* 20, 69–87. <https://doi.org/10.1017/S0954102007000788>.
- Hinke, J.T., Cossio, A.M., Goebel, M.E., Reiss, C.S., Trivelpiece, W.Z., Watters, G.M., 2017. Identifying Risk: concurrent overlap of the antarctic krill fishery with krill-dependent predators in the Scotia Sea. *PLoS ONE* 12, 1–24. <https://doi.org/10.1371/journal.pone.0170132>.

- Holm-Hansen, O., Mitchell, B.G., 1991. Spatial and temporal distribution of phytoplankton and primary production in the western Bransfield Strait region. *Deep Res. 38*, 961–980.
- Honjo, S., Francois, R., Manganini, S., Dymond, J., Collier, R., 2000. Particle fluxes to the interior of the Southern Ocean in the western Pacific sector along 170°W. *Deep Res. Part II Top. Stud. Oceanogr.* 47, 3521–3548. [https://doi.org/10.1016/S0967-0645\(00\)00077-1](https://doi.org/10.1016/S0967-0645(00)00077-1).
- Honjo, S., 2004. Particle export and the biological pump in the Southern Ocean. *Antarct. Sci.* 16, 501–516. <https://doi.org/10.1017/S0954102004002287>.
- Ichii, T., Katayama, K., Obitsu, N., Ishii, H., Naganobu, M., 1998. Occurrence of Antarctic krill (*Euphausia superba*) concentrations in the vicinity of the South Shetland Islands: relationship to environmental parameters. *Deep Res. Part I Oceanogr. Res. Pap.* 45, 1235–1262.
- Isla, E., Masqué, P., Palanques, A., Guillén, J., Puig, P., Sanchez-Cabeza, J.A., 2004. Sedimentation of biogenic constituents during the last century in western Bransfield and Gerlache Straits, Antarctica: a relation to currents, primary production, and sea floor relief. *Mar. Geol.* 209, 265–277. <https://doi.org/10.1016/j.margeo.2004.06.003>.
- Isla, E., 2016. Organic carbon and biogenic silica in marine sediments in the vicinities of the Antarctic Peninsula: spatial patterns across a climatic gradient. *Polar Biol.* 39, 819–828. <https://doi.org/10.1007/s00300-015-1833-6>.
- Jeffrey, S.W., Humphrey, G.F., 1975. New spectrophotometric equations for determining chlorophylls a, b, c₁ and c₂ in higher plants, algae and natural phytoplankton. *Biochem. and Physiol. der Pflanz.* 167, 191–194. [https://doi.org/10.1016/S0015-3796\(17\)30778-3](https://doi.org/10.1016/S0015-3796(17)30778-3).
- Kim, Y.S., Orsi, A.H., 2014. On the variability of Antarctic Circumpolar Current fronts inferred from 1992–2011 Altimetry. *J. Phys. Oceanogr.* 44, 3054–3071. <https://doi.org/10.1175/JPO-13-0217.1>.
- Klöser, H., Quartino, M.L., Wiencke, C., 1996. Distribution of macroalgae and macroalgal communities in gradients of physical conditions in Potter Cove, King George Island, Antarctica. *Hydrobiologia* 333, 1–17. <https://doi.org/10.1007/BF00020959>.
- Klunder, M.B., Lann, P., De Baar, H.J.W., Middag, R., Neven, I., Van Ooijen, J., 2014. Dissolved Fe across the Weddell Sea and Drake Passage: Impact of DFe on nutrient uptake. *Biogeochemistry* 11, 651–669. <https://doi.org/10.5194/bg-11-651-2014>.
- Kopczynska, E.E., Dehairs, F., Elskens, M., Wright, S., 2001. Phytoplankton and microzooplankton variability between the Subtropical and Polar Fronts south of Australia: thriving under regenerative and new production in late summer. *J. Geophys. Res.* 106, 31597–31609. <https://doi.org/10.1029/2000JC000278>.
- Kuhn, G., 2014. Don't forget the salty soup: calculations for bulk marine geochemistry and radiocesium geochronology. *Mineral. Mag.* 77 (5), 1519. <https://www.researchgate.net/publication/257941084>.
- Ladant, J.B., Domadieu, Y., Bopp, L., Lear, C.H., Wilson, P.A., 2018. Meridional contrasts in productivity changes driven by the opening of Drake Passage. *Paleoceanogr. Paleoclimatology* 33, 302–317. <https://doi.org/10.1002/2017PA003211>.
- Lamy, F., 2016. The Expedition PS97 of the Research Vessel POLARSTERN to the Drake Passage in 2016. *Berichte zur Polar- und Meeresforschung – Reports on polar and marine research*. Alfred Wegener Institute for Polar and Marine Research, Bremerhaven, 701, 571p. https://doi.org/10.2312/BzPM_0702_2016.
- Lamy, F., Arz, H.W., Kilian, R., Lange, C.B., Lembke-Jene, L., Wengler, M., Kaiser, J., Baeza-Urrea, O., Hall, I.R., Harada, N., Tiedemann, R., 2015. Glacial reduction and millennial-scale variations in Drake Passage throughflow. *Proc. Natl. Acad. Sci.* 112, 13496–13501. <https://doi.org/10.1073/pnas.1509203112>.
- Lange, C.B., Rebolledo, L., Schulz, H., Müller, J., Arz, H., Lamy, F., PS97 Shipboard Party, 2016. Composition of surface sediments across the Drake Passage related to ocean productivity, terrigenous input, currents, and ice proximity. In: *International Conference on Paleooceanography, August 29th to September 2nd, 2016, Utrecht, The Netherlands*. Poster #P-180.
- Learman, D.R., Henson, M.W., Thrash, J.C., Temperton, B., Brannock, P.M., Santos, S.R., Mahon, A.R., Halanyc, K.M., 2016. Biogeochemical and microbial variation across 5500 km of Antarctic surface sediment implicates organic matter as a driver of benthic community structure. *Front. Microbiol.* 7, 1–11. <https://doi.org/10.3389/fmicb.2016.00284>.
- Leavitt, P.R., Hodgson, D., 2001. Sedimentary pigments. In: Smol, J.P., Birks, H.J.B., Last, W.M. (Eds.), *Tracking Environmental Change using Lake Sediments. Volume 3: Terrestrial, Algal, and Siliceous Indicators*. Kluwer Academic Publishers, Dordrecht, The Netherlands, pp. 295–325.
- Leavitt, P.R., 1993. A review of factors that regulate carotenoid and chlorophyll deposition and fossil pigment abundance. *J. Paleolimnol.* 9, 109–127. <https://doi.org/10.1007/BF00677513>.
- Lee, C., Wakeham, S.G., Hedges, L.J., 2000. Composition and flux of particulate amino acids and chlorophylls in equatorial Pacific seawater and sediments. *Deep Res. Part I Oceanogr. Res. Pap.* 47, 1535–1568. [https://doi.org/10.1016/S0967-0637\(99\)00116-8](https://doi.org/10.1016/S0967-0637(99)00116-8).
- Leventer, A., 1991. Sediment trap diatom assemblages from the northern Antarctic Peninsula region. *Deep Res. Part I Oceanogr. Res. Pap.* 38, 1127–1143. [https://doi.org/10.1016/0198-0149\(91\)90099-2](https://doi.org/10.1016/0198-0149(91)90099-2).
- Leventer, A., 1992. Modern distribution of diatoms in sediments from the George V Coast, Antarctica. *Mar. Micropaleontol.* 19, 315–332. <https://doi.org/10.1016/0377-8398/92>.
- Majewski, W., Wellner, J.S., Szczuciński, W., Anderson, J.B., 2012. Holocene oceanographic and glacial changes recorded in Maxwell Bay, West Antarctica. *Mar. Geol.* 326–328, 67–79. <https://doi.org/10.1016/j.margeo.2012.08.009>.
- Malainey, M., Álvarez, M., Briz i Godino, I., Zurro, D., Verdún i Castelló, E., Figol, T., 2015. The use of shells as tools by hunters-gatherers in the Beagle Channel (Tierra del Fuego, South America): an ethnoarchaeological experiment. *Archaeol. Anthropol. Sci.* 7, 187–200. <https://doi.org/10.1007/s12520-014-0188-1>.
- Mantoura, R.F.C., Llewellyn, C.A., 1983. The rapid determination of algal chlorophyll and carotenoid pigments and their breakdown products in natural waters by reverse-phase high-performance liquid chromatography. *Anal. Chim. Acta* 151, 297–314. [https://doi.org/10.1016/S0003-2670\(00\)80092-6](https://doi.org/10.1016/S0003-2670(00)80092-6).
- Marinov, I., Gnanadesikan, A., Toggweiler, J.R., Sarmiento, J.L., 2006. The Southern Ocean biogeochemical divide. *Nature* 441, 964–967. <https://doi.org/10.1038/nature04883>.
- Marrari, M., Daly, K.L., Hu, C., 2008. Spatial and temporal variability of SeaWiFS chlorophyll a distributions west of the Antarctic Peninsula: implications for krill production. *Deep Res. Part II Top. Stud. Oceanogr.* 55, 377–392. <https://doi.org/10.1016/j.dsr2.2007.11.011>.
- Marshall, J., Speer, K., 2012. Closure of the meridional overturning circulation through Southern Ocean upwelling. *Nat. Geosci.* 5, 171–180. <https://doi.org/10.1038/ngeo1391>.
- Martin, J.H., Gordon, R.M., Fitzwater, S.E., 1990. Iron in Antarctic waters. *Nature* 345, 156–158. <https://doi.org/10.1038/345156a0>.
- Masqué, P., Isla, E., Sanchez-Cabeza, J.A., Palanques, A., Bruach, J.M., Puig, P., Guillén, J., 2002. Sediment accumulation rates and carbon fluxes to bottom sediments at the Western Bransfield Strait (Antarctica). *Deep Res. Part II Top. Stud. Oceanogr.* 49, 921–933. [https://doi.org/10.1016/S0967-0645\(01\)00131-X](https://doi.org/10.1016/S0967-0645(01)00131-X).
- Meredith, M.P., Woodworth, P.L., Chereskin, T.K., Marshall, D.P., Allison, L.C., Bigg, G.R., Donohue, K., Heywood, K.J., Hughes, C.W., Hibbert, A., Hogg, A.M., Johnson, H.L., Jullion, L., King, B.A., Leach, H., Lenn, Y.D., Morales Maqueda, M.A., Munday, D.R., Naveira Garabato, A.C., Provost, C., Sallée, J.B., Sprintall, J., 2011. Sustained monitoring of the Southern Ocean at Drake Passage: past achievements and future priorities. *Rev. Geophys.* 49, 1–36. <https://doi.org/10.1029/2010RG000348>.
- Meredith, M.P., Falk, U., Bers, A.V., Mackensen, A., Schloss, I.R., Bartlett, E.R., Jerosch, K., Silva, A., Abele, D., 2018. Anatomy of a glacial meltwater discharge event in an Antarctic cove. *Philos. Trans. R. Soc. A* 376, 20170163. <https://doi.org/10.1098/rsta.2017.0163>.
- Milliken, K.T., Anderson, J.B., Wellner, J.S., Bohaty, S.M., Manley, P.L., 2009. High-resolution Holocene climate record from Maxwell Bay, South Shetland Islands. *Antarctica. Bull. Geol. Soc. Am.* 121, 1711–1725. <https://doi.org/10.1130/B26478.1>.
- Mincks, S.L., Smith, C.R., Jeffreys, R.M., Sumida, P.Y.G., 2008. Trophic structure on the West Antarctic Peninsula shelf: detritivory and benthic invertebrate revealed by $\delta^{13}C$ and $\delta^{15}N$ analysis. *Deep Res. Part II Top. Stud. Oceanogr.* 55, 2502–2514. <https://doi.org/10.1016/j.dsr2.2008.06.009>.
- Moffat, C., Meredith, M., 2018. Shelf-ocean exchange and hydrography west of the Antarctic Peninsula: a review. *Philos. Trans. R. Soc. A* 376, 20170164. <https://doi.org/10.1098/rsta.2017.0164>.
- Moore, J.K., Abbott, M.R., 2000. Phytoplankton chlorophyll distributions and primary production in the Southern Ocean. *J. Geophys. Res.* 105, 28709–28722. <https://doi.org/10.1029/2007JG000640/abstract>.
- Morrison, A.K., Fröhlicher, T.L., Sarmiento, J.L., 2015. Upwelling in the Southern Ocean. *Am. Inst. Phys.* 68, 1–27. <https://doi.org/10.1063/FT.3.2654> View.
- Mortlock, R.A., Froelich, P.N., 1989. A simple method for the rapid determination of biogenic opal in pelagic marine sediments. *Deep Res.* 36, 1415–1426. [https://doi.org/10.1016/0198-0149\(89\)90092-7](https://doi.org/10.1016/0198-0149(89)90092-7).
- Müller, P.J., Schneider, R., 1993. An automated leaching method for the determination of opal in sediments and particulate matter. *Deep Res. Part I Oceanogr. Res. Pap.* 40, 425–444. [https://doi.org/10.1016/0967-0637\(93\)90140-X](https://doi.org/10.1016/0967-0637(93)90140-X).
- Munro, D.R., Lovenduski, N.S., Stephens, B.B., Newberger, T., Arrigo, K.R., Takahashi, T., Quay, P.D., Sprintall, J., Freeman, N.M., Sweeney, C., 2015a. Estimates of net community production in the Southern Ocean determined from time series observations (2002–2011) of nutrients, dissolved inorganic carbon, and surface ocean pCO_2 in Drake Passage. *Deep Res. Part II Top. Stud. Oceanogr.* 114, 49–63. <https://doi.org/10.1016/j.dsr2.2014.12.014>.
- Munro, D.R., Lovenduski, N.S., Takahashi, T., Stephens, B.B., Newberger, T., Sweeney, C., 2015b. Recent evidence for a strengthening CO_2 sink in the Southern Ocean from carbonate system measurements in the Drake Passage (2002–2015). *Geophys. Res. Lett.* 42, 7623–7630. <https://doi.org/10.1002/2015GL065194>.
- Nelson, D.M., Anderson, R.F., Barber, R.T., Brzezinski, M.A., Buesseler, K.O., Chase, Z., Collier, R.W., Dickson, M.L., Francois, R., Hiscock, M.R., Honjo, S., Marra, J., Martin, W.R., Sambrotto, R.N., Sayles, F.L., Sigmon, D.E., 2002. Vertical budgets for organic carbon and biogenic silica in the Pacific sector of the Southern Ocean, 1996–1998. *Deep Res. Part II Top. Stud. Oceanogr.* 49, 1645–1674. [https://doi.org/10.1016/S0967-0645\(02\)00005-X](https://doi.org/10.1016/S0967-0645(02)00005-X).
- Nelson, M.M., Mooney, B.D., Nichols, P.D., Phleger, C.F., 2001. Lipids of Antarctic Ocean amphipods: food chain interactions and the occurrence of novel biomarkers. *Mar. Chem.* 73, 53–64. [https://doi.org/10.1016/S0304-4203\(00\)00072-4](https://doi.org/10.1016/S0304-4203(00)00072-4).
- Nghiem, S.V., Rigor, I.G., Clemente-Colón, P., Neumann, G., Li, P.P., 2016. Geophysical constraints on the Antarctic sea ice cover. *Remote Sens. Environ.* 181, 281–292. <https://doi.org/10.1016/j.rse.2016.04.005>.
- Orsi, A.H., Whitworth, T., Nowlin, W.D., 1995. On the meridional extent and fronts of the Antarctic Circumpolar Current. *Deep Res. Part I Oceanogr. Res. Pap.* 42, 641–673. [https://doi.org/10.1016/0967-0637\(95\)00021-W](https://doi.org/10.1016/0967-0637(95)00021-W).
- Palanques, A., Isla, E., Puig, P., Sanchez-Cabeza, J.A., Masqué, P., 2002. Annual evolution of downward particle fluxes in the Western Bransfield Strait (Antarctica) during the FRUELA project. *Deep Res. Part II Top. Stud. Oceanogr.* 49, 903–920. [https://doi.org/10.1016/S0967-0645\(01\)00130-8](https://doi.org/10.1016/S0967-0645(01)00130-8).
- Paparazzo, F.E., Alder, V.A., Schloss, I.R., Bianchi, A., Esteves, J.L., 2016. Spatial and

- temporal trends in the distribution of macronutrients in surface waters of the Drake Passage. *Ecol. Austral* 26, 27–39. http://www.scielo.org.ar/scielo.php?script=sci_arttext&pid=S1667-782X2016000100004&lng=en.
- Pereira, C.M.P., Nunes, C.F.P., Zambotti-Villela, L., Streit, N.M., Dias, D., Pinto, E., Gomes, C.B., Colepico, P., 2017. Extraction of sterols in brown macroalgae from Antarctica and their identification by liquid chromatography coupled with tandem mass spectrometry. *J. Appl. Phycol.* 29, 751–757. <https://doi.org/10.1007/s10811-016-0905-5>.
- Phleger, C.F., Nelson, M.M., Mooney, B., Nichols, P.D., 2000. Lipids of Antarctic salps and their commensal hyperiid amphipods. *Polar Biol.* 23, 329–337. <https://doi.org/10.1007/s003000050452>.
- Phleger, C.F., Nichols, P.D., Virtue, P., 1998. Lipids and trophodynamics of Antarctic zooplankton. *Comp. Biochem. Physiol.* 120, 311–323. [https://doi.org/10.1016/S0305-0491\(98\)10020-2](https://doi.org/10.1016/S0305-0491(98)10020-2).
- Pichon, J.J., Barelle, G., Labracherie, M., Labeyrie, L.D., Baudrimont, A., Turon, J.L., 1992. Quantification of the biogenic silica dissolution in Southern Ocean sediments. *Quat. Res.* 37, 361–378. [https://doi.org/10.1016/0033-5894\(92\)90073-R](https://doi.org/10.1016/0033-5894(92)90073-R).
- Pollard, R., Tréguer, P., Read, J., 2006. Quantifying nutrient supply to the Southern Ocean. *J. Geophys. Res. Ocean.* 111, 1–9. <https://doi.org/10.1029/2005JC003076>.
- Pondaven, P., Ragueneau, O., Tréguer, P., Hauvespre, A., Dezileau, L., Reyss, J.L., 2000. Resolving the “opal paradox” in the Southern Ocean. *Nature* 405, 168–172. <https://doi.org/10.1038/35012046>.
- Popp, B.N., Trull, T., Kenig, F., Wakeham, S.G., Rust, T.M., Tilbrook, B., Griffiths, B., Wright, S.W., Marchant, H.J., Bidigare, R.R., Laws, E.A., 1999. Controls on the carbon isotopic composition of Southern Ocean phytoplankton. *Glob. Biogeochem. Cycles* 13, 827–843. <https://doi.org/10.1029/1999GB900041>.
- Provost, C., Renault, A., Barré, N., Sennéchal, N., Garçon, V., Sudre, J., Huhn, O., 2011. Two repeat crossings of Drake Passage in austral summer 2006: Short-term variations and evidence for considerable ventilation of intermediate and deep waters. *Deep Res. Part II Top. Stud. Oceanogr.* 58, 2555–2571. <https://doi.org/10.1016/j.dsr2.2011.06.009>.
- Ragueneau, O., Dittler, N., Pondaven, P., Tréguer, P., Corrin, L., 2002. Si/C decoupling in the world ocean: Is the Southern Ocean different? *Deep Res. Part II Top. Stud. Oceanogr.* 49, 3127–3154. [https://doi.org/10.1016/S0967-0645\(02\)00075-9](https://doi.org/10.1016/S0967-0645(02)00075-9).
- Rampen, S.W., Abbas, B.A., Schouten, S., Damsté, J.S.S., 2010. A comprehensive study of sterols in marine diatoms (Bacillariophyta): Implications for their use as tracers for diatom productivity. *Limnol. Oceanogr.* 55, 91–105. <https://doi.org/10.4319/lno.2010.55.1.0091>.
- R Core Team, 2017. R: A Language and Environment for Statistical Computing. R Foundation for Statistical Computing, Vienna, Austria. <https://www.R-project.org/>.
- Rigual-Hernández, A.S., Trull, T.W., Bray, S.G., Cortina, A., Armand, L.K., 2015. Latitudinal and temporal distributions of diatom populations in the pelagic waters of the Subantarctic and Polar Frontal zones of the Southern Ocean and their role in the biological pump. *Biogeosciences* 12, 5309–5337. <https://doi.org/10.5194/bg-12-5309-2015>.
- Rintoul, S.R., 2009. Antarctic circumpolar current. In: Steele, J.H., Turekian, K.K., Thorpe, S.A. (Eds.), *Encyclopedia of Ocean Sciences*. Antarctic Climate and Ecosystems Cooperative Research Centre, Australia, Tasmania, pp. 178–190. <https://doi.org/10.1016/B978-012374473-9.00603-2>.
- Rintoul, S.R., 2018. The global influence of localized dynamics in the Southern Ocean. *Nature* 558, 209–218. <https://doi.org/10.1038/s41586-018-0182-3>.
- Romero, O.E., Armand, L.K., Crosta, X., Pichon, J.J., 2005. The biogeography of major diatom taxa in Southern Ocean surface sediments: 3. Tropical/Subtropical species. *Palaeoogeogr. Palaecolimatol. Palaeoecol.* 223, 49–65. <https://doi.org/10.1016/j.palaeo.2005.03.027>.
- Rontani, J.F., Charrière, B., Sempéré, R., Doxaran, D., Vaultier, F., Vonk, J.E., Volkman, J.K., 2014. Degradation of sterols and terrigenous organic matter in waters of the Mackenzie Shelf, Canadian Arctic. *Org. Geochem.* 75, 61–73. <https://doi.org/10.1016/j.orggeochem.2014.06.002>.
- Rozema, P.D., Kulk, G., Veldhuis, M.P., Buma, A.G.J., Meredith, M.P., van de Poll, W.H., 2017. Assessing drivers of coastal primary production in northern Marguerite Bay, Antarctica. *Front. Mar. Sci.* 4, 1–20. <https://doi.org/10.3389/fmars.2017.00184>.
- Sangrà, P., Gordo, C., Hernández-Arencibia, M., Marrero-Díaz, A., Rodríguez-Santana, A., Stegner, A., Martínez-Marrero, A., Pelegrí, J.L., Pichon, T., 2011. The Bransfield current system. *Deep Res. Part I Oceanogr. Res. Pap.* 58, 390–402. <https://doi.org/10.1016/j.dsr.2011.01.011>.
- Sangrà, P., Stegner, A., Hernández-Arencibia, M., Marrero-Díaz, A., Salinas, C., Aguiar-González, B., Henríquez-Pastene, C., Mourí o-Carballido, B., 2017. The Bransfield Gravity Current. *Deep Res. Part I Oceanogr. Res. Pap.* 119, 1–15. <https://doi.org/10.1016/j.dsr.2016.11.003>.
- Sa-É, E., Isla, E., Grémare, A., Gutt, J., Vétion, G., DeMaster, D.J., 2011. Pigments in sediments beneath recently collapsed ice shelves: the case of Larsen A and B shelves, Antarctic Peninsula. *J. Sea Res.* 65, 94–102. <https://doi.org/10.1016/j.seares.2010.07.005>.
- Sarmiento, J.L., Gruber, N., Brzezinski, M.A., Dunne, J.P., 2004. High-latitude controls of thermocline nutrients and low latitude biological productivity. *Nature* 429. <https://doi.org/10.1038/nature10605>. 556–556.
- Sauer, P.E., Eglinton, T.L., Hayes, J.M., Schimmelmann, A., Sessions, A.L., 2001. Compound-specific D/H ratios of lipid biomarkers from sediments as a proxy for environmental and climatic conditions. *Geochim. Cosmochim. Acta* 65, 213–222. [https://doi.org/10.1016/S0016-7037\(00\)00520-2](https://doi.org/10.1016/S0016-7037(00)00520-2).
- Schrader, H.J., Gersonde, R., 1978. Diatoms and silicoflagellates. Micro-paleontological counting methods and techniques: an exercise on an eight metres section of the Lower Pliocene of Capo Rosell. *Utrecht Micropaleontol. Bull.* 17, 129–176.
- Shannon, C., 1948. A mathematical theory of communication. *Bell Syst. Tech. J.* 27, 379–423. <https://doi.org/10.1002/j.1538-7305.1948.tb01338.x>.
- Smith, C.R., Mincks, S., DeMaster, D.J., 2008. The FOODBANCS project: introduction and sinking fluxes of organic carbon, chlorophyll-*a* and phytodetritus on the western Antarctic Peninsula continental shelf. *Deep Res. Part II Top. Stud. Oceanogr.* 55, 2404–2414. <https://doi.org/10.1016/j.dsr2.2008.06.001>.
- Sokolov, S., Rintoul, S.R., 2007. On the relationship between fronts of the Antarctic Circumpolar Current and surface chlorophyll concentrations in the Southern Ocean. *J. Geophys. Res. Ocean.* 112, 1–17. <https://doi.org/10.1029/2006JC004072>.
- Sokolov, S., Rintoul, S.R., 2009. Circumpolar structure and distribution of the Antarctic Circumpolar Current fronts: 1. Mean circumpolar paths. *J. Geophys. Res. Ocean.* 114, 1–19. <https://doi.org/10.1029/2008JC005108>.
- Sprintall, J., 2003. Seasonal to interannual upper-ocean variability in the Drake Passage. *J. Mar. Res.* 61, 27–57. <https://doi.org/10.1357/0022240943076768>.
- Sprintall, J., Chereskin, T., Sweeney, C., 2012. High-resolution underway upper ocean and surface atmospheric observations in Drake Passage: synergistic measurements for climate science. *Oceanography* 25, 70–81. <https://doi.org/10.5670/oceanog.2012.77>.
- Sun, M.Y., Aller, R.C., Lee, C., 1991. Early diagenesis of chlorophyll *a* in Long Island Sound sediments: a measure of carbon flux and particle reworking. *J. Mar. Res.* 49, 379–401. <https://doi.org/10.1357/002224091784995927>.
- Sun, M.Y., Aller, R.C., Lee, C., 1994. Spatial and temporal distributions of sedimentary chlorophylls as indicators of benthic processes in Long-Island Sound. *J. Mar. Res.* 52, 149–176. <https://doi.org/10.1357/0022240943076768>.
- Sun, M.Y., Lee, C., Aller, R.C., 1993. Laboratory studies of oxic and anoxic degradation of chlorophyll-*a* in Long Island Sound sediments. *Geochim. Cosmochim. Acta* 57, 147–157. [https://doi.org/10.1016/0016-7037\(93\)90475-C](https://doi.org/10.1016/0016-7037(93)90475-C).
- Świlo, M., Majewski, W., Minzoni, R.T., Anderson, J.B., 2016. Diatom assemblages from coastal settings of West Antarctica. *Mar. Micropaleontol.* 125, 95–109. <https://doi.org/10.1016/j.marmicro.2016.04.001>.
- Szymczak-Zyla, M., Kowalewska, G., Louda, J.W., 2011. Chlorophyll-*a* and derivatives in recent sediments as indicators of productivity and depositional conditions. *Mar. Chem.* 125, 39–48. <https://doi.org/10.1016/j.marchem.2011.02.002>.
- Taylor, F., Whitehead, J., Domack, E., 2001. Holocene paleoclimatic change in the Antarctic Peninsula: evidence from the diatom, sedimentary and geochemical record. *Mar. Micropaleontol.* 41, 25–43. [https://doi.org/10.1016/S0377-8398\(00\)00049-9](https://doi.org/10.1016/S0377-8398(00)00049-9).
- Thompson, G.A., Dinofrio, E.O., Alder, V.A., 2012. Interannual fluctuations in copepod abundance and contribution of small forms in the Drake Passage during austral summer. *Helgol. Mar. Res.* 66, 127–138. <https://doi.org/10.1007/s10152-011-0253-4>.
- Toggweiler, J.R., Björnsson, H., 2000. Drake Passage and palaeoclimate. *J. Quat. Sci.* 15, 319–328. [https://doi.org/10.1002/1099-1417\(200005\)15:319::AID-JQS1000319:3:1-0.CO;2](https://doi.org/10.1002/1099-1417(200005)15:319::AID-JQS1000319:3:1-0.CO;2).
- Tréguer, P.J., 2014. The Southern Ocean silica cycle. *Comptes Rendus - Geosci.* 346, 279–286. <https://doi.org/10.1016/j.crte.2014.07.003>.
- Tréguer, P.J., De La Roche, C.L., 2013. The world ocean silica cycle. *Ann. Rev. Mar. Sci.* 5, 477–501. <https://doi.org/10.1146/annurev-marine-121211-172346>.
- Trull, T.W., Rintoul, S.R., Hadfield, M., Abraham, E.R., 2001. Circulation and seasonal evolution of polar waters south of Australia: implications for iron fertilization of the Southern Ocean. *Deep Res. Part II Top. Stud. Oceanogr.* 48, 2439–2466. [https://doi.org/10.1016/S0967-0645\(01\)00003-0](https://doi.org/10.1016/S0967-0645(01)00003-0).
- Veit-Köhler, G., Durst, S., Schuckebrock, J., Hauquier, F., Durán Suja, L., Dorschel, B., Vanreusel, A., Martínez Arbizu, P., 2018. Oceanographic and topographic conditions structure benthic meiofauna communities in the Weddell Sea, Bransfield Strait and Drake Passage (Antarctic). *Prog. Oceanogr.* 162, 240–256. <https://doi.org/10.1016/j.pcean.2018.03.005>.
- Venables, H., Moore, C.M., 2010. Phytoplankton and light limitation in the Southern Ocean: learning from high-nutrient, high-chlorophyll areas. *J. Geophys. Res.* 115, 1–12. <https://doi.org/10.1029/2009JC005361>.
- Venkatesan, M.I., Kaplan, I.R., 1987. The lipid geochemistry of Antarctic marine sediments: Bransfield Strait. *Mar. Chem.* 21, 347–375. [https://doi.org/10.1016/0304-4203\(87\)90056-9](https://doi.org/10.1016/0304-4203(87)90056-9).
- Vernet, M., Lorenzen, C.J., 1987. The relative abundance of pheophorbide *a* and pheophytin *a* in temperature marine waters. *Limnol. Oceanogr.* 32, 352–358. <https://doi.org/10.4319/lno.1987.32.2.0352>.
- Vernet, M., Martinson, D., Iannuzzi, R., Stammerjohn, S., Kozłowski, W., Sines, K., Smith, R., Garibotti, I., 2008. Primary production within the sea-ice zone west of the Antarctic Peninsula: I-Sea ice, summer mixed layer, and irradiance. *Deep Res. Part II Top. Stud. Oceanogr.* 55, 2068–2085. <https://doi.org/10.1016/j.dsr2.2008.05.021>.
- Villanueva, J., Hastings, D.W., 2000. A century-scale record of the preservation of chlorophyll and its transformation products in anoxic sediments. *Geochim. Cosmochim. Acta* 64, 2281–2294. [https://doi.org/10.1016/S0016-7037\(99\)00428-7](https://doi.org/10.1016/S0016-7037(99)00428-7).
- Villinski, J.C., Hayes, J.M., Brassell, S.C., Riggert, V.L., Dunbar, R.B., 2008. Sedimentary sterols as biogeochemical indicators in the Southern Ocean. *Org. Geochem.* 39, 567–588. <https://doi.org/10.1016/j.orggeochem.2008.01.009>.
- Volkman, J.K., 1986. A review of sterol markers for marine and terrigenous organic matter. *Org. Geochem.* 9, 83–99. [https://doi.org/10.1016/0146-6380\(86\)90089-6](https://doi.org/10.1016/0146-6380(86)90089-6).
- Volkman, J.K., 2003. Sterols in microorganisms. *Appl. Microbiol. Biotechnol.* 60, 495–506. <https://doi.org/10.1007/s00253-002-1172-8>.
- Volkman, J.K., Barrett, S.M., Dunstan, G.A., Jeffrey, S.W., 1993. Geochemical significance of the occurrence of dinosterol and other 4-methyl sterols in a marine diatom. *Org. Geochem.* 20, 7–15. [https://doi.org/10.1016/0146-6380\(93\)90076-N](https://doi.org/10.1016/0146-6380(93)90076-N).

- Wadley, M.R., Jickells, T.D., Heywood, K.J., 2014. The role of iron sources and transport for Southern Ocean productivity. *Deep Res. Part I Oceanogr. Res. Pap.* 87, 82–94. <https://doi.org/10.1016/j.dsr.2014.02.003>.
- Wakeham, S.G., Lee, C., Hedges, J.L., Hernes, P.J., Peterson, M.L., 1997. Molecular indicators of diagenetic status in marine organic matter. *Geochim. Cosmochim. Acta* 61, 5363–5369.
- Wisniewski, E., Bicego, M.C., Montone, R.C., Figueira, R.C.L., Ceschim, L.M.M., Mahiques, M.M., Martins, C.C., 2014. Characterization of sources and temporal variation in the organic matter input indicated by n-alkanols and sterols in sediment cores from Admiralty Bay, King George Island, Antarctica. *Polar Biol.* 37, 483–496. <https://doi.org/10.1007/s00300-014-1445-6>.
- Yoon, H. Il, Yoo, K.C., Bak, Y.S., Lee, Y. Il, Lee, J. Il, 2009. Core-based reconstruction of paleoenvironmental conditions in the southern Drake Passage (West Antarctica) over the last 150 ka. *Geo-Marine Lett.* 29, 309–320. <https://doi.org/10.1007/s00367-009-0144-8>.
- Zhou, M., Niiler, P.P., Zhu, Y., Dorland, R.D., 2006. The western boundary current in the Bransfield Strait, Antarctica. *Deep Res. Part I Oceanogr. Res. Pap.* 53, 1244–1252. <https://doi.org/10.1016/j.dsr.2006.04.003>.
- Zielinski, U., Gersonde, R., 1997. Diatom distribution in Southern Ocean surface sediments (Atlantic sector): implications for paleoenvironmental reconstructions. *Palaeogeogr. Palaeoclimatol. Palaeoecol.* 129, 213–250. [https://doi.org/10.1016/S0031-0182\(96\)00130-7](https://doi.org/10.1016/S0031-0182(96)00130-7).



5. DISCUSIÓN

La aproximación multi-*proxy* utilizada en esta tesis permitió documentar la variabilidad espacial N-S en la composición de los sedimentos superficiales a través del Paso de Drake. Los indicadores biogeoquímicos preservados en los sedimentos revelan una gran variabilidad espacial que se asocia con los gradientes de temperatura superficial, la materia orgánica transportada al fondo oceánico, la intensidad de las corrientes, la proximidad del hielo marino y/o los aportes terrígenos. Los parámetros estudiados reflejan claramente diferentes zonas biogeográficas limitadas por los frentes oceanográficos y la profundidad entre sitios de muestreo (ver figura 8 en Cárdenas et al. 2018).

Los resultados de esta tesis abren varios puntos de discusión los cuales son tratados individualmente a continuación.

Distribución geográfica en la composición geoquímica de los sedimentos

Como característica general, se destaca el contraste en la distribución espacial de los contenidos de ópalo biogénico *versus* el carbonato, donde el ópalo domina en el área de la Península Antártica, TZ y sSIZ y el carbonato en la SAZ y en las elevaciones batimétricas de la PFZ+POOZ (ver figura 2 en Cárdenas et al. 2018; Anexo 1). Esta distribución se condice con estudios anteriores basados en columna de agua, trampas de sedimentos y sedimentos superficiales de diversas áreas del Océano Austral (Honjo et al. 2000; Pondaven et al. 2000; Nelson et al. 2002; Ragueneau et al. 2002; Honjo 2004; Geibert et al. 2005; Chase et al. 2015; Rigual-Hernández et al. 2015) que atribuyen esta variación principalmente al agotamiento de la sílice disuelta al norte de la SAF (DiTullio et al. 2003; Sarmiento et al. 2004; Chase et al. 2015). Asimismo, esta distribución concuerda con la caracterización preliminar de la fracción gruesa de los sedimentos (>63 μm) y frotis de sedimentos (*smear-slides*) realizada a bordo del R/V Polarstern, la cual describe a los sedimentos de la SAZ y a los sitios de muestreo más someros de la PFZ+POOZ como ricos en nanofósiles calcáreos y foraminíferos excelentemente preservados y a los sedimentos de la Península Antártica como ricos en diatomeas (Fig. 5.1).

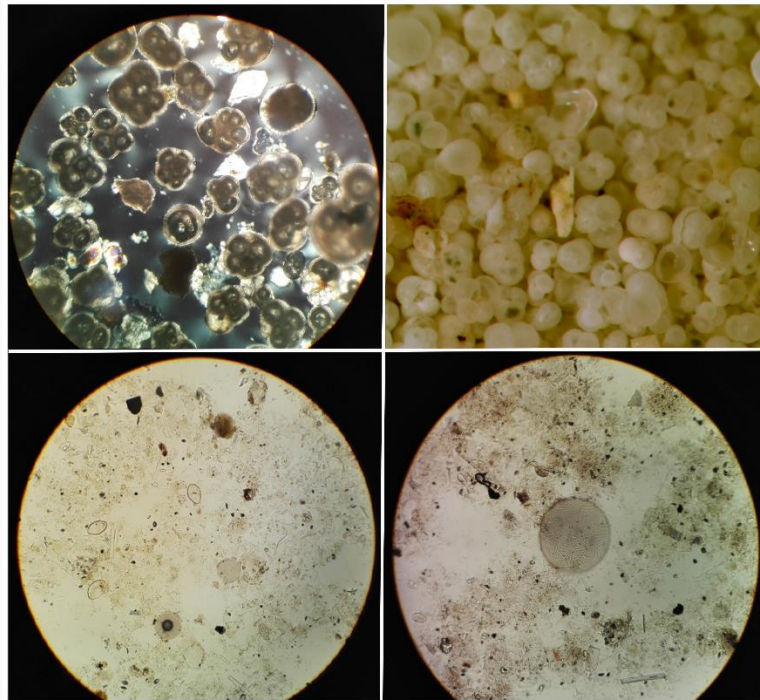


Figura 5.1. Fotografías de foraminíferos y diatomeas preservados en el área de estudio. Panel superior corresponde a foraminíferos en un frotis de sedimentos observado al microscopio fotónico (izq) y a la fracción gruesa ($>63 \mu\text{m}$) observada a la lupa binocular (der) de la estación PS97/096-1. Panel inferior corresponde a dos frotis de sedimentos de las estaciones PS97/072-2 y PS97/069-1 ubicadas en el *BS* donde se ve la dominancia de diatomeas. Fuente: material anexo Lamy (2016).

A diferencia de los estudios realizados durante los años 60' a bordo del R/V *Eltanin* (Goodell 1964, 1965; Herb 1968, 1971), las observaciones del *Polarstern* extenderían la distribución del así llamado cinturón de carbonatos hacia el sur (Fig. 5.2). Se postula que las profundidades más someras y la utilización de una tecnología moderna en la expedición del R/V *Polarstern* de la cual no se disponía en los años 60' (sacatestigos múltiple que preserva la interfase agua-sedimento) habría permitido la recuperación de la asociación de foraminíferos más recientes (Holoceno tardío). Durante la expedición de *Eltanin*, los equipos de la época (perforador a gravedad y/o a pistón) probablemente hayan perdido la capa más superficial del sedimento y por lo tanto su composición no se correspondería con edades recientes.

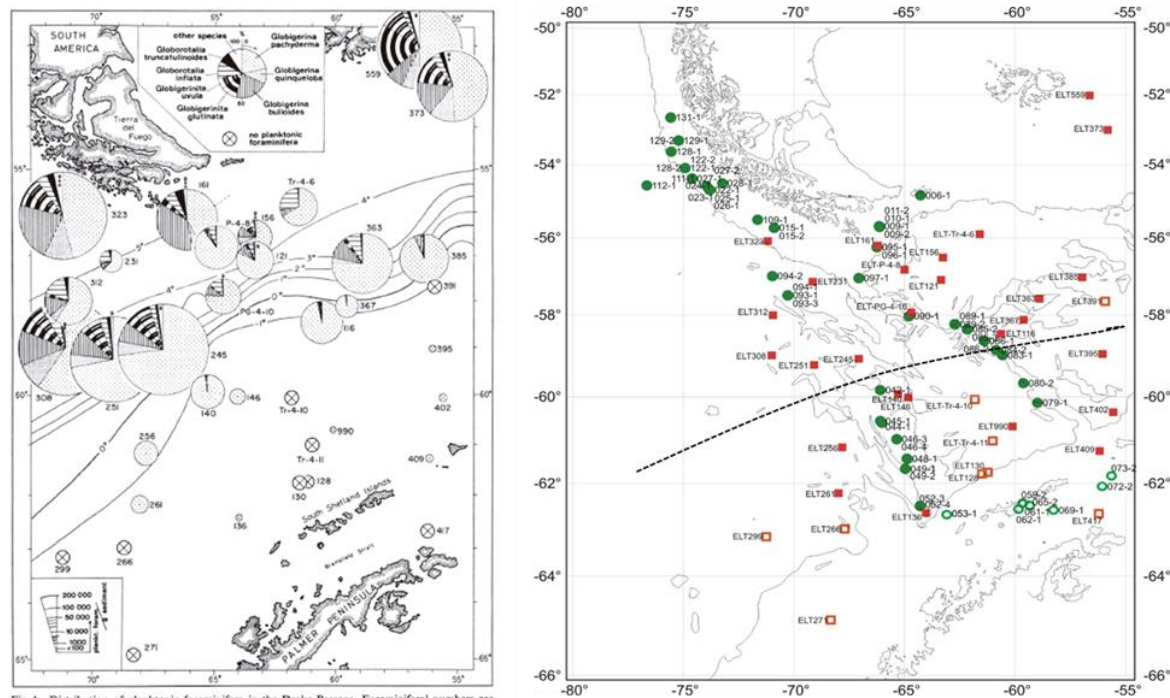


Fig. 1. Distribution of planktonic foraminifera in the Drake Passage. Foraminiferal numbers are indicated by the radius of the circles. Relative abundances of species are expressed by the angle of the respective sector of a circle. Isotherms show approximate surface/subsurface temperatures (June-October) of the Homogeneous Layer (after GORDON 1967). g = *Globigerina* sp. aff. *pachyderma*; s = *Globorotalia scitula*; o = *Orbulina universa*.

Figura 5.2. a) Distribución de los foraminíferos planctónicos preservados en el DP. El radio del círculo representa la concentración de foraminíferos (foraminífero / g sedimento). Extraído de Herb (1968); b) Mapa comparativo del muestreo de sedimentos R/V Eltanin de Herb (1968) representado por los cuadrados color rojo y R/V Polarstern representado por los círculos verdes. Símbolos rellenos indican la presencia de foraminíferos y los vacíos indican la ausencia de foraminíferos. La línea punteada señala el límite aproximado entre la alta abundancia de foraminíferos al norte y la baja abundancia o ausencia de foraminíferos al sur. Las estaciones del transecto oeste del Paso de Drake (PS97/042-1, 044-1, 045-1, 046-3, 046-4, 048-1, 049-2, 052-3) mostraron arenas de foraminíferos y contrastan con Eltanin quien expone ausencia foraminíferos planctónicos (ELT/299, 266, 128, 130, Tr-4-10, Tr-4-11) o muy bajas concentraciones (ELT/136, 140, 146, 256, 261, 990) en las mismas latitudes. Fuente: Figura otorgada por Dr. Hartmut Schulz (Universität Tübingen, Alemania).

Por otra parte, tanto el *TOC* y el *TN* se distribuyeron a través del área de estudio en un gradiente N-S, de forma similar al opal biogénico (ver tabla 3 en Cárdenas et al. 2018). Específicamente para la Península Antártica, dichos valores de *TOC* son semejantes a los reportados por Isla et al. (2004) para los Estrechos de Gerlache y de Bransfield, e Isla (2016) y Veit-Köhler et al. (2018) para el *BS* y alrededor de las *SSI*.

En relación con la fuente de materia orgánica preservada, de acuerdo a los valores de C/N molar (promedio: $6,7 \pm 0,9$) y $\delta^{13}\text{C}_{\text{org}}$ (promedio: $-24,5 \pm 0,8$) se deduce que su origen es

marino. Es de notar que las *TZ* y *sSIZ* mostraron valores levemente más altos de C/N molar (Fig. 5.3; ver también figura 3a en Cárdenas et al. 2018) y éstos son comparables a lo reportado por Masqué et al. (2002), Isla et al. (2004), Palanques et al. (2002) y Veit-Köhler et al. (2018) se deba posiblemente al transporte y depósito de material terrígeno resuspendido y/o erosionado por medio del arrastre de glaciares o el suministro de agua de deshielo a las bahías de las *SSI* (Hass et al. 2010). A su vez, los valores de $\delta^{13}\text{C}_{\text{org}}$ de la Península Antártica (menores a -24.1‰ , Fig. 5.3) son más negativos que en la *SAZ*, siendo similares tanto a los reportados para plancton antártico (Venkatesan & Kaplan 1987) como a los de sedimentos superficiales de la costa de la Península y el Estrecho de Bransfield (Mincks et al. 2008; Learman et al. 2016). Estudios anteriores han demostrado que la disponibilidad de $\text{CO}_2(\text{aq})$ y los cambios en la comunidad fitoplanctónica son factores clave en la composición isotópica del carbono de la materia orgánica suspendida del Océano Austral. Adicionalmente, cambios en los mecanismos de utilización del carbono (Giordano et al. 2005), la falta de este mecanismo o la presencia de hielo marino en ambientes costeros antárticos (e.g., Cassar et al. 2004; Henley et al. 2012) podrían afectar la señal de $\delta^{13}\text{C}_{\text{org}}$ preservada.

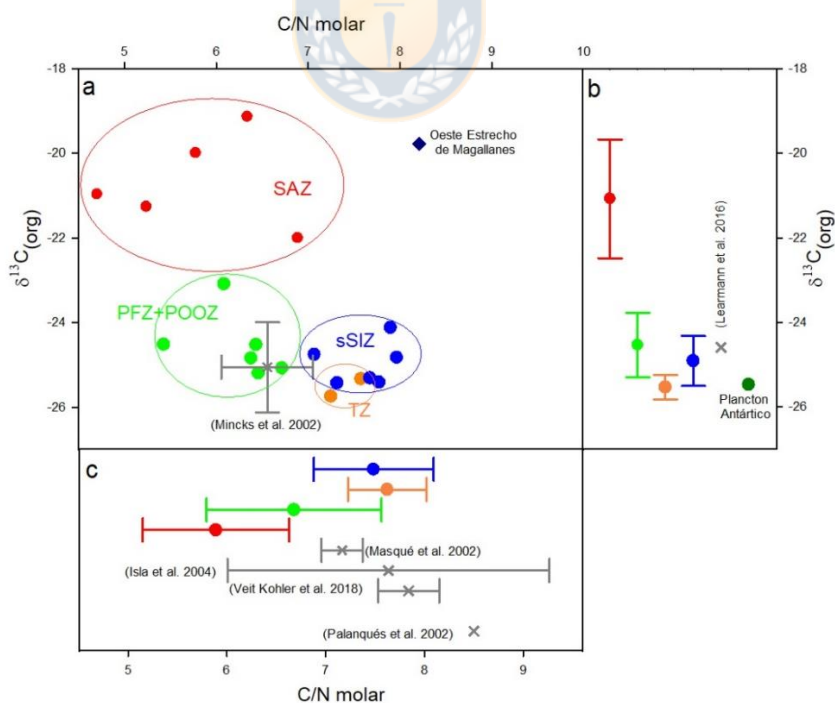


Figura 5.3. a) C/N molar versus $\delta^{13}\text{C}_{\text{org}}$ de los sedimentos superficiales del área de estudio y de Mincks et al. (2008); b) Promedio y desviación estándar de todos los datos de $\delta^{13}\text{C}_{\text{org}}$, Learmann et al. (2016) y plancton antártico (Venkatesan & Kaplan 1987); c) Promedio y desviación estándar de todos los datos de C/N molar que

aquí se reportan, C/N molar de sedimentos superficiales (Masqué et al. 2002; Isla et al. 2004; Veit-Köhler et al. 2018) y trampas de sedimentos (Palanques et al. 2002). *SAZ*= Zona Subantártica; *PFZ+POOZ*= Zona del Frente Polar + Zona de Océano Abierto Permanente; *TZ*= Zona de Transición; *sSIZ*= Zona de Hielo Marino Estacional. Fuente: Elaboración propia.

Biomarcadores sedimentarios

La clorofila *a* (*chl-a*) es comúnmente utilizada para estimar la biomasa fitoplanctónica en la columna de agua (ver sección 1.3). En el área de estudio, la variabilidad latitudinal en biomasa, sobre todo las floraciones de fitoplancton que se desarrollan durante el verano y la primavera en la Península Antártica (e.g., Holm-Hansen & Mitchell 1991; Basterretxea & Arístegui 1999; Rozema et al. 2017; Aracena et al. 2018) son reflejadas en los sedimentos mediante un marcado patrón N-S y un sustancial incremento en la zona Estrecho de Bransfield y las Shetland del Sur (ver figura 4 en Cárdenas et al. 2018). En efecto, en conjunto con los esteroides que presentan similar gradiente, estos *proxies* son interpretados como señal de la alta exportación y acumulación de materia orgánica en el área (Isla 2016).

Aun cuando los feopigmentos (degradación de la *chl-a*) también se distribuyen en un gradiente N-S, sus concentraciones son hasta un orden de magnitud mayores que la *chl-a* y son similares a las reportadas por Sañé et al. (2011) y Veit-Köhler et al. (2018), quienes sugieren una constante y considerable entrada de carbono proveniente del fitoplancton antártico al fondo marino. En efecto, se infiere que la baja preservación de la *chl-a*, también reflejada en los bajos valores de la razón *chl-a* : feopigmentos, es consecuencia de su rápida degradación en la columna de agua por fotooxidación en la superficie y pastoreo en toda la columna de agua. Adicionalmente, la degradación puede continuar en la interfase agua-sedimento, donde las condiciones óxicas pueden acelerar los procesos degradativos (Leavitt 1993; Sun et al. 1993; Leavitt & Hudgson 2001). Por otra parte, la bioturbación también podría incidir en los procesos degradativos de la *chl-a* (Bianchi et al. 2000), sin embargo esto no puede ser determinado mediante la data aquí entregada.

En definitiva, podríamos atribuir la alta concentración de pigmentos totales, esteroides y *TOC* en las proximidades de la Península Antártica a pulsos estacionales de alta exportación de materia orgánica (Isla 2016; Veit-Köhler et al. 2018), altas tasas de acumulación (Harden et al. 1992), corrientes más débiles en las bahías de las *SSI* y/o al efecto de *focusing* y al desarrollo de depocentros en el *BS* (Ichii et al. 1998; Isla et al. 2004; Zhou et al. 2006). En

contraste, la gran profundidad de la columna de agua (>3000 m) y las intensas corrientes de fondo en el Paso Drake al norte del *SACCF* tendrían incidencia en los bajos valores de estos indicadores por remoción. Dichas corrientes alcanzarían velocidades de fondo mayores a 30 cm/s en el *SAF* y de 20 cm/s en el *PF* (Provost et al. 2011).

Preservación de pigmentos

Con el objetivo de acercarse a una estimación de la degradación de pigmentos en el fondo marino, se compararon las concentraciones de chl-*a* y feopigmentos en los sedimentos superficiales con el fitodetrito de 5 estaciones de muestreo; tres de ellas pertenecientes al margen continental chileno (PS97/027; PS97/020 y PS97/015) y dos al Estrecho de Bransfield (PS97/056 y PS97/068). El fitodetrito se refiere a la capa floculenta (de grosor variable) en la interfase agua-sedimento por sobre el sedimento superficial, compuesto principalmente de materia orgánica particulada proveniente de la sedimentación desde la columna de agua superficial. Los resultados presentados en la Fig. 5.4 demuestran que la concentración de pigmentos en el fitodetrito es mayor que en los sedimentos superficiales tanto de la Península Antártica como el margen chileno. Además, se constata una mayor concentración de pigmentos en la Península Antártica en comparación al margen chileno. Esta diferencia puede deberse, en parte, a los intensos pulsos de exportación hacia el fondo producto de las floraciones de primavera y verano que son característicos de la zona antártica, que se asientan rápidamente como una cubierta en el fondo marino y forman los denominados “*food bank*” o “bancos de alimento”, que han sido registrados y descritos en las cercanías de Isla Anvers (e.g., Mincks et al. 2005, 2008; Smith et al. 2008). Éstos se caracterizan por presentar gran variabilidad estacional e interanual y afectan directamente a los organismos bentónicos (e.g., Smith et al. 2008; Mincks et al. 2008). A pesar de las intensas variaciones estacionales e interanuales, se ha reportado que el fitodetrito estaría conformado principalmente por la exportación masiva de agregados de fitoplancton compuestos de colonias de *Phaeocystis* y diatomeas en combinación con pellets fecales de krill y copéodos (Ducklow et al. 2015). En contraste, la mínima diferencia en concentraciones entre la capa de fitodetrito y el sedimento superficial en la zona del margen chileno podría atribuirse a la resuspensión y remoción de material recientemente depositado por corrientes intensas. De hecho, las estaciones del margen chileno se encuentran bajo la Corriente del Cabo de Hornos cuyas velocidades típicas se encuentran en el rango 15–35 cm/s (Chaigneau & Pizarro 2005).

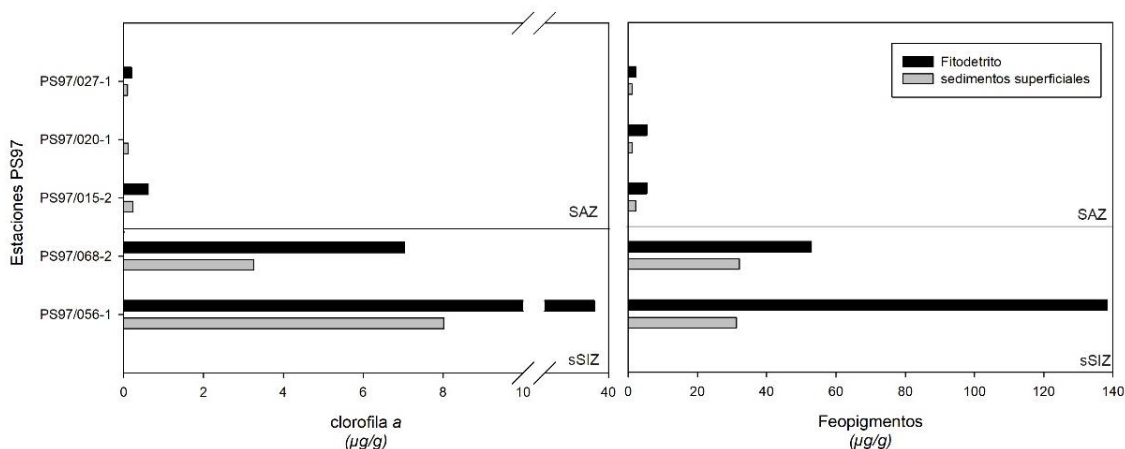


Figura 5.4. Comparación de las concentraciones de clorofila *a* (panel a la izquierda) y feopigmentos (panel a la derecha) en sedimentos superficiales y fitodetrítico. SAZ= Zona Subantártica; sSIZ= Zona de Hielo Marino Estacional. Fuente: Elaboración propia.

La comparación de la razón chl-*a* : feopigmentos (como indicador de preservación de la chl-*a*), entre el fitodetrítico y el sedimento superficial y entre las zonas geográficas, indicó que la diferencia en el grado de preservación de los pigmentos es mínimo (Fig. 5.5; Anexo 2). Un bajo nivel de preservación en el material fitodetrítico, también fue reportado por Smith et al. (2008) en Isla Anvers, y podría relacionarse con un significativo pastoreo del fitoplancton, alta degradación en la columna de agua o una posible dilución a partir del material refractario resuspendido desde el sedimento. Es posible que el pastoreo sea el mayor mecanismo que produzca dichos niveles de degradación de la chl-*a* en el fitodetrítico ya que el oeste de la Península Antártica es dominado por el consumo de diatomeas por krill y salpas (Palanques et al. 2002; Ducklow et al. 2006).

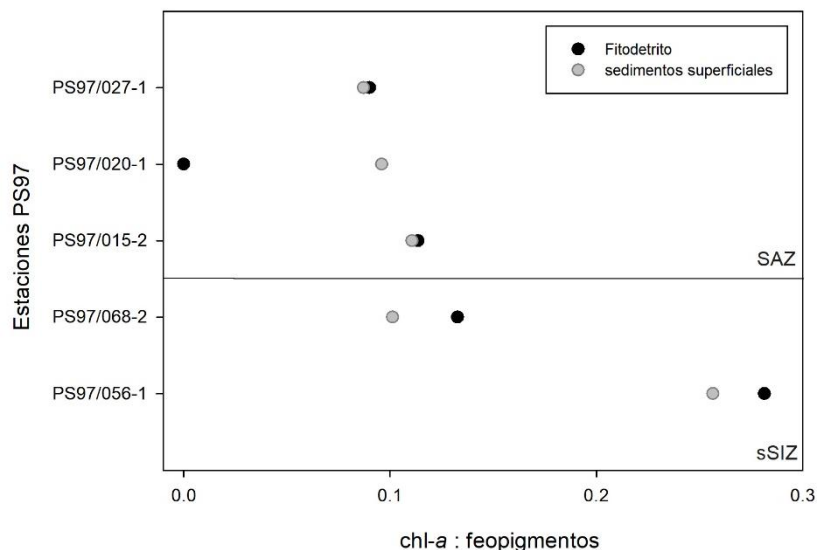


Figura 5.5. Valores de la razón clorofila a : feopigmentos en los sedimentos superficiales y fitodetrito de la Zona Subantártica y la Zona de Hielo Marino Estacional. Fuente: Elaboración propia.

Como fue mencionado en la sección 1.3, la distribución de $chl-a$ en el sedimento refleja la exportación de la biomasa fitoplanctónica a las aguas subyacentes, la sedimentación y la alteración de la señal de pigmento por reacciones de descomposición (Sun et al. 1991). Con el fin de comparar las concentraciones de pigmentos y su preservación en los sedimentos con la $chl-a$ en columna de agua, hemos escogido una serie de datos satelitales (Aqua MODIS) de los promedios mensuales de primavera y verano desde el año 2012 al presente (Fig. 5.6). La elección de trabajar con datos satelitales se fundamenta en el hecho que éstos representan varios meses y años de observación y por lo tanto se consideran más aptos para comparar con el sedimento superficial que también refleja meses y años de sedimentación. Si bien se ha estimado la producción primaria a bordo del Polarstern durante la expedición PS97, la cobertura geográfica es restringida (6 estaciones solamente y ningún dato en el área de la Península Antártica) y cada dato es un resultado puntual de un cierto día y hora determinado (ver p. 143 en Lamy 2016).

Nuestra comparación arroja que el gradiente N-S de los pigmentos preservados en los sedimentos no refleja totalmente las concentraciones de $chl-a$ de la columna de agua y el contraste más claro es observado en el margen chileno. Adicionalmente, los valores de $chl-a$: feopigmentos fueron bajos, lo cual sugiere una baja preservación de la $chl-a$ en toda el área de estudio (Sañé et al. 2011). Sin embargo, tres sitios presentan una preservación

relativamente mejor. Dos de estos sitios se encuentran uno cercano al *SAF* y el segundo en el *PF* (PS97/093 y PS97/086, respectivamente; Fig. 5.6). En ambas áreas se infiere una eficiente exportación de los pigmentos que, a pesar de que ambos sitios no muestran altas concentraciones en los sedimentos ni en la columna de agua, la preservación de la chl-*a* es relativamente buena. El tercer sitio que presentó una mejor preservación y concentraciones de pigmentos relativamente mayores, se ubica en la Península Antártica. Esto podría deberse tanto a la profundidad de extracción más somera (633 m) como a la alta productividad primaria estacional transportada mediante pulsos de exportación que se asientan en el fondo y favorecerían la preservación de la clorofila exportada.

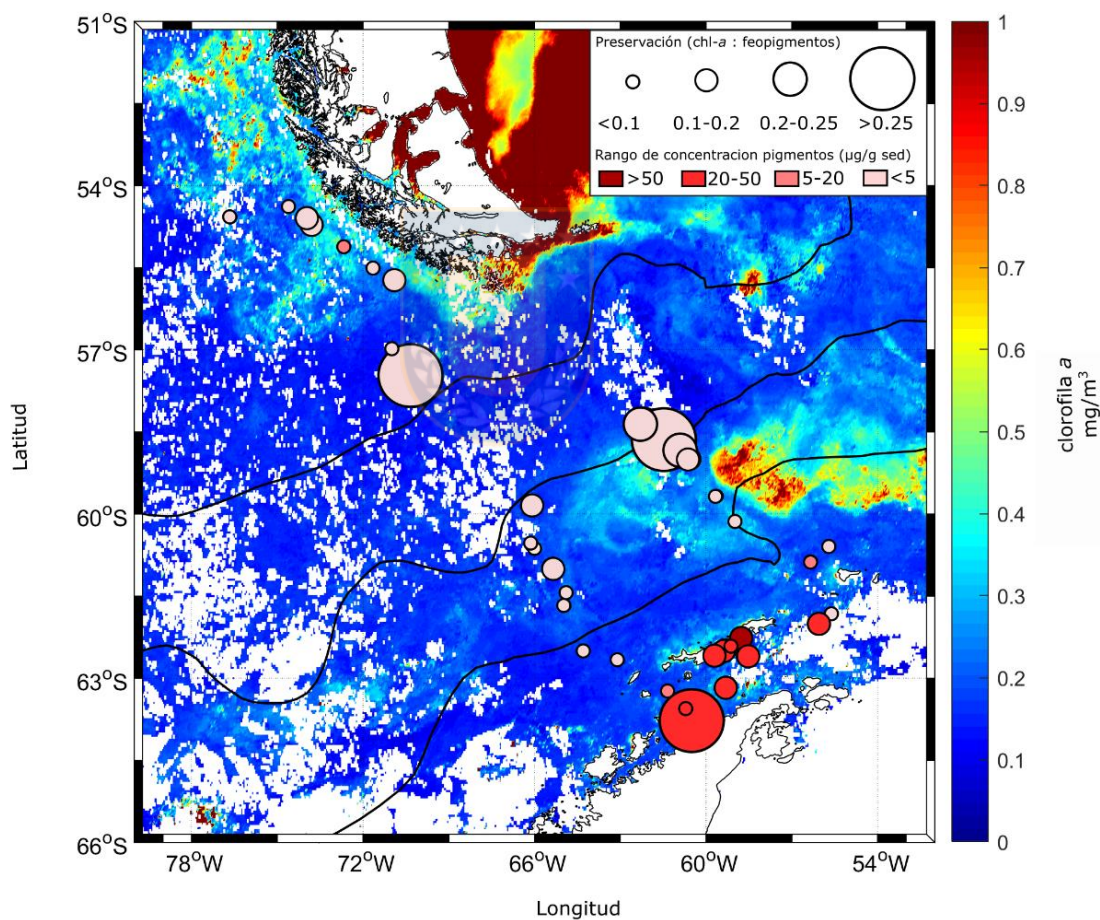


Figura 5.6. Distribución de la clorofila *a* en columna de agua y concentración y preservación de la clorofila *a* en los sedimentos del área de estudio. Se promediaron los valores de clorofila *a* entre los meses de primavera y verano (incluye octubre, noviembre, diciembre, enero, febrero y marzo) desde el año 2012 al presente obtenido desde Aqua MODIS medidos en mg/m³ (datos: nesdisVHNSQchlaMonthly). El radio del círculo simboliza el grado de preservación (clorofila *a* : feopigmentos) y la intensidad del color representa los diferentes rangos de

concentración de los pigmentos totales preservados en los sedimentos (ver panel superior). Fuente: Elaboración propia.

Fuentes de esteroides

La contribución relativa de diferentes esteroides nos puede dar información acerca de las múltiples fuentes de la materia orgánica en los sedimentos (ver sección 1.3). En este estudio se detectaron 13 esteroides específicos en casi todos los sitios de muestreo. Es de notar la predominancia del colesterol en toda el área de estudio, posiblemente debido a su ubicuidad, ya que no solo se ha relacionado con el zooplancton (Volkman 1986). Frente a la Península Antártica el colesterol ha sido relacionado con el phylum Cnidaria (Nelson et al. 2001), especies de krill, salpas y anfípodos antárticos (Phleger et al. 2000). El segundo más abundante, el desmosterol, que fue detectado exclusivamente en la *sSIZ* se relacionaría con las diatomeas asociadas al hielo marino, tales como *Corethron pennatum*, *Actinocyclus actinochilus* y *Stellarima microtrias* (Rampen et al. 2010). No obstante, el desmosterol también ha sido relacionado con fuentes como el krill (Phleger et al. 1998) y anfípodos antárticos (Nelson et al. 2001). Las concentraciones de brasicasterol, comúnmente asociado a diatomeas y *Phaeocystis* (Volkman 1986; Villinski et al. 2008), y dinosterol, asociado a dinoflagelados y algunas diatomeas (Volkman et al. 1993; Volkman 2003) se encuentran en un rango de concentraciones similar a lo informado por Wisniewski et al. (2014) y Ceschim et al. (2016) en bahías de las *SSI*. El brasicasterol también ha sido asociado con haptófitas y criptófitas (Goad et al. 1983; Volkman 1986) y su constante contribución en todos los sitios de muestreo apunta a múltiples fuentes. Por otro lado, el fucosterol se restringió mayormente a las estaciones al sur del *SACCF* lo cual era esperable ya que ha sido relacionado con algas pardas macroscópicas (Volkman 1986; Pereira et al. 2017) las cuales son abundantes en las Islas Orcadas del Sur, Shetland del Sur y la parte norte de la Península Antártica (Klöser et al. 1996).

Por último, el β -sitosterol, estigmasterol y campesterol son comunes fitosteroides, denominados así por estar asociados a plantas vasculares (e.g., Volkman 1986, 2003; Rontani et al. 2014). Por lo tanto, su contribución en el margen chileno/argentino podría atribuirse a especies como *Nothofagus betuloides* y *Drimys winteri* que cubren la Patagonia (Malainey et al. 2015). El campesterol parece ser un buen indicador de la señal terrígena, ya que su distribución estuvo confinada a zonas costeras del área de estudio.

Diatomeas

Es sabido que la distribución de las diatomeas preservadas en los sedimentos superficiales del Océano Austral se asocia a las propiedades del agua superficial del Océano Austral (e.g., Zielinski & Gersonde 1997; Armand et al. 2005; Crosta et al. 2005; Romero et al. 2005; Esper et al. 2010; Esper & Gersonde 2014a). En esta tesis se reportan nuevos resultados que incrementan la cobertura de datos en el Océano Austral y reafirman el carácter regional de la distribución de diatomeas.

En general, las concentraciones de diatomeas se distribuyen en un gradiente N-S con un marcado incremento desde el *PF* al sur – en el “cinturón de ópalo” – y en el Estrecho de Bransfield, en concordancia con la distribución del ópalo biogénico (ver figuras 2c y 6 y Tabla 3 en Cárdenas et al. 2018). En específico, la distribución de las especies de diatomeas muestra una clara dependencia de los sistemas frontales de la *ACC* y de la temperatura (Fig. 5.7) y en general concuerdan con estudios previos en los sectores Atlántico y Pacífico oriental y central del Océano Austral (Zielinski & Gersonde 1997; Esper et al. 2010; Esper & Gersonde 2014a, b). A pesar de la escasa cobertura de muestras en la *SAZ*, se distingue una asociación de diatomeas típicas de aguas relativamente más cálidas (4–14 °C, Esper & Gersonde 2014a) en la que las especies *Azpeitia tabularis*, *Roperia tessellata* y *Hemidiscus cuneiformis* son las más representativas. Los sedimentos de la *PFZ* + *POOZ* están dominados por especies restringidas a un rango de temperatura entre -1 y 4 °C (Esper & Gersonde 2014a) en donde la especie robusta *Fragilariopsis kerguelensis* es la más abundante (60–77%), en concordancia con lo reportado por Esper et al. (2010) y Crosta et al. (2005) y se relaciona con su alta eficiencia de preservación (Pichon et al. 1992; Esper et al. 2010). Una tercera asociación perteneciente a la *TZ* separa las especies de la *PFZ* + *POOZ* de las especies de la *sSIZ* en donde *Fragilariopsis separanda* es la más representativa (ver figura 7a en Cárdenas et al. 2018). Finalmente, la asociación de la *sSIZ* está compuesta por especies confinadas a temperaturas superficiales menores a 0 °C (Esper & Gersonde 2014a) y está fuertemente relacionadas con el desarrollo del hielo marino. Esta asociación, compuesta principalmente por *Actinocyclus actinochilus*, *Fragilariopsis cylindrus* y *Fragilariopsis curta*, ha sido anteriormente reportada por Leventer (1991, 1992), Esper et al. (2010) y Armand et al. (2005).

Proyecciones futuras

El oeste de la Península Antártica es una de las regiones más sensibles a los cambios climáticos del planeta en todas las escalas de tiempo. En términos generales, procesos como el intercambio entre aguas de la plataforma y mar abierto, la variabilidad del hielo marino y las interacciones atmosféricas impulsan su heterogeneidad y dinámica climática. Es por esto que existen importantes lagunas en nuestra comprensión entre los forzamientos físicos y los ciclos biogeoquímicos y las retroalimentaciones resultantes sobre el sistema climático que actúan principalmente a través de una respuesta biótica. Por lo tanto, frente a la imperiosa necesidad de conocer mejor la dinámica de los ecosistemas antárticos, series de tiempo, por ejemplo, *Rothera Time Series* (RaTS), el grupo de investigación *Palmer Long-Term Ecological Research* (PAL-LTER), entre otros centros y grupos de investigación de diversas universidades y países, han recolectado décadas de datos del oeste de la Península Antártica que junto con estudios de modelación han descrito los cambios en derretimiento de hielo continental y marino, temperatura del aire, vientos, entre otras variables (Henley et al. 2019). Las investigaciones resultantes son un ejemplo sobre los vínculos de la investigación empírica con la modelación entre las diferentes disciplinas –físicas, químicas y biológicas– para identificar y cuantificar los procesos clave que vinculan el forzamiento del clima y la biogeoquímica en sus respectivas tasas y escalas espaciales. Sin embargo, la cobertura temporal de datos sigue siendo inadecuada. Series de tiempo que estudian dichos cambios solo cubren las últimas décadas (e.g., Gille 2002; Garreaud 2007) y sugieren un rápido calentamiento regional del aire en la Península Antártica durante los últimos 50 años. Por otra parte, estudios basados en testigos de sedimentos marinos de los últimos 500 años sugieren que dicho calentamiento no tuvo precedentes (Vaughan et al. 2001), mientras que estudios en Bahía Maxwell aseveran un calentamiento desde el final de la Pequeña Edad de Hielo (~1350–1900 AD; Hass et al. 2010).

Esta tesis y la reciente publicación del manuscrito (Cárdenas et al. 2018) entregan valiosa información como línea de base para la calibración de algunos indicadores, como por ejemplo de hielo marino. Tal es el caso de la clara diferenciación de una asociación de diatomeas propia de hielo marino y la detección del desmosterol, esterol asociado a especies de diatomeas céntricas relacionadas al hielo marino (Rampen et al. 2010) que fueron encontrados exclusivamente en el área de las Islas Shetland y el Estrecho de Bransfield.

Adicionalmente, ambos indicadores están siendo comparados con biomarcadores lipídicos tales como el IPSO₂₅ (*Ice Proxy for the Southern Ocean*; Belt et al. 2016) producido por *Berkeleya adeliensis*, una diatomea de hielo marino que se encuentra en las zonas costeras de la Antártica. Los tres parámetros en conjunto (diatomeas de hielo, desmosterol y el IPSO₂₅) ayudarán a evaluar su aplicabilidad como indicadores semi-cuantitativos de hielo marino en tiempos geológicos. Este trabajo se está realizando en conjunto con colegas del instituto AWI en Bremerhaven, Alemania, Dres. Juliane Müller, Oliver Esper y Elena Vorrath.

Como proyecciones futuras de esta tesis queda poder testear los indicadores que aquí se analizaron en testigos sedimentarios que cubran varios miles de años de depositación. Es por esto que durante octubre y noviembre del 2018 se comenzó un entrenamiento en diatomeas antárticas, utilizando el testigo PS97/072-1 recolectado en el Estrecho de Bransfield (62°0,39' S; 56°3,88' O). Dicho entrenamiento se llevó a cabo en el *Micropaleontology Laboratory* de Colgate University, Estados Unidos, bajo la supervisión de la Dra. Amy Leventer. A partir de las diatomeas y otros indicadores sedimentarios, se espera reconstruir en alta resolución la variabilidad en la cobertura del hielo marino así como los cambios en producción silíceo exportada en respuesta a los cambios en el clima durante la Deglaciación y el Holoceno. Este tipo de estudio paleoclimático, en conjunto con investigaciones sobre la meteorología, física, biogeoquímica y otras, serán fundamentales para definir los factores de control más importantes sobre el entorno marino del oeste de la Península Antártica y el contexto a largo plazo de los cambios que hoy están en curso (Henley et al. 2019).

6. CONCLUSIONES

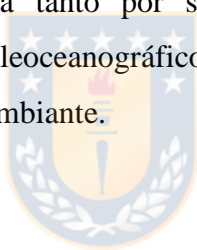
Esta tesis, basada en indicadores biogeoquímicos, documenta la variabilidad en la composición de los sedimentos superficiales a través del Paso de Drake desde el margen continental chileno a la Península Antártica. En función de los *proxies* estudiados, el análisis de componentes principales (PCA) separó claramente dos zonas con características sumamente contrastantes: (1) Zona Subantártica, con alto contenido de carbonatos y bajo contenido de carbono orgánico, pigmentos y esteroides y (2) Zona de Hielo Marino Estacional, específicamente en el área del Estrecho de Bransfield e Islas Shetland del Sur, que se caracterizó por altos contenido de carbono orgánico, pigmentos, esteroides y diatomeas. Se diferenciaron además dos zonas: la Zona del Frente Polar + Zona de Océano Abierto Permanente y la Zona de Transición cercana a la Península, que se caracterizaron por una importante disminución de los carbonatos y un leve aumento del ópalo biogénico y del carbono orgánico. No se rechaza la sub-hipótesis 1, que plantea que ópalo biogénico, carbono orgánico, pigmentos y esteroides preservados reflejan las características productivas del Paso de Drake, puesto que presentan una similar distribución espacial y una buena correlación entre sí. Sin embargo, la concentración de éstos no se condicen con la concentración de clorofila *a* en la columna de agua. Cabe señalar que la profundidad de la columna de agua también tuvo implicancia en la variabilidad de éstos indicadores, diferenciando las estaciones más someras (≤ 2500 m) de las más profundas (≥ 2500 m). Los bajos valores de la razón clorofila *a* : feopigmentos tanto en los sedimentos superficiales como fitodetrito del Paso de Drake y en el Estrecho de Bransfield indican una baja preservación de la clorofila *a*, por lo tanto, se rechaza la sub-hipótesis 2. Dada la mínima diferencia entre la degradación del fitodetrito y los sedimentos, se sugiere una intensa degradación por parte del pastoreo en la columna de agua.

En cuanto al origen de la materia orgánica, los valores de C/N molar y $\delta^{13}\text{C}_{\text{org}}$ apuntan a la predominancia de materia orgánica marina preservada en los sedimentos. Adicionalmente, la leve diferencia en los valores al norte y sur del Frente Polar del $\delta^{13}\text{C}_{\text{org}}$ puede ser explicada por otros factores tales como estrategias en la utilización del CO_2 y los cambios en las comunidades fitoplanctónicas.

Se detectaron 13 esteroides, de los cuales el colesterol fue el más abundante y estuvo

presente en todas las estaciones. El desmosterol, segundo más abundante, fue detectado solo en la Zona de Hielo Marino Estacional y coincide con una asociación de diatomeas relacionada al hielo marino. Las concentraciones de diatomeas en y al sur del Frente Polar fueron generalmente un orden de magnitud más alto que al norte del mismo. Por lo tanto, no se rechaza la sub-hipótesis 3. Es de notar la buena correlación entre la abundancia del ópalo biogénico y diatomeas. Estas últimas se agruparon en 4 asociaciones que caracterizan las 4 zonas: Zona Subantártica, Zona del Frente Polar + Zona de Permanente Océano Abierto, Zona de Transición y Zona de Hielo Marino Estacional. Su distribución refleja claramente los gradientes ambientales N-S de la temperatura de la superficie del mar y la extensión del hielo marino, por lo tanto no se rechaza la sub-hipótesis 4.

En conclusión, la composición geoquímica y de diatomeas de los sedimentos superficiales del Paso de Drake varía latitudinalmente según las condiciones y dominios oceanográficos y por ende no se rechaza la hipótesis principal. Los datos que aquí se entregan constituyen una valiosa herramienta tanto por ser una línea de base para futuras investigaciones paleoclimáticas y/o paleoceanográficos como por provenir de un área remota de difícil alcance y climáticamente cambiante.



7. REFERENCIAS

- Abelmann, A., R. Gersonde, G. Cortese, G. Kuhn, and V. Smetacek. 2006. Extensive phytoplankton blooms in the Atlantic sector of the glacial Southern Ocean. *Paleoceanography* **21**: 1–9. doi:10.1029/2005PA001199
- Abelson, M., and J. Erez. 2017. The onset of modern-like Atlantic meridional overturning circulation at the Eocene-Oligocene transition: Evidence, causes, and possible implications for global cooling. *Geochem. Geophys. Geosyst.*, **18**: 2177–2199. doi: 10.1002/2017GC006826
- Amante, C., Eakins, B.W. 2009. ETOPO11 arc-minute global relief model: procedures, data sources and analysis. NOAA Technical Memorandum NESDIS NGDC-24. 19p. doi:10.7289/V5C8276M
- Anderson, R. F., S. Ali, L. I. Bradtmiller, S. H. H. Nielsen, M. Q. Fleisher, B. E. Anderson, and L. H. Burckle. 2009. Rise in Atmospheric CO₂. *Science* (80-.). **323**: 1443–1448. doi:10.1126/science.1167441
- Anderson, R. F., Z. Chase, M. Q. Fleisher, and J. Sachs. 2002. The Southern Ocean’s biological pump during the Last Glacial Maximum. *Deep. Res. Part II Top. Stud. Oceanogr.* **49**: 1909–1938. doi:10.1016/S0967-0645(02)00018-8
- Aracena, C., H. E. González, J. G. Vargas, C. B. Lange, S. Pantoja, F. Muñoz, E. Teca, and E. Tejos. 2018. Influence of summer conditions on surface water properties and phytoplankton productivity in embayments of the South Shetland Islands. *Polar Biol.* **41**: 2135–2155. doi:10.1007/s00300-018-2338-x
- Ardelan, M. V., O. Holm-Hansen, C. D. Hewes, C. S. Reiss, N. S. Silva, H. Dulaiova, E. Steinnes, and E. Sakshaug. 2010. Natural iron enrichment around the Antarctic Peninsula in the Southern Ocean. *Biogeosciences* **6**: 7481–7515. doi:10.5194/bgd-6-7481-2009
- Armand, L. K., X. Crosta, O. Romero, and J. J. Pichon. 2005. The biogeography of major diatom taxa in Southern Ocean sediments: 1. Sea ice related species. *Palaeogeogr. Palaeoclimatol. Palaeoecol.* **223**: 93–126. doi:10.1016/j.palaeo.2005.02.015
- Armand, L. K., and U. Zielinski. 2001. Diatom species of the Genus *Rhizosolenia* from Southern Ocean sediments : *Diatom Res.* **16**: 259–294. doi:10.1080/0269249X.2001.9705520
- Baldauf, J. G., and J. A. Barron. 1991. Diatom biostratigraphy: Kerguelen Plateau and Prydz Bay regions of the Southern Ocean. *Proc. Ocean Drill. Program*, 119 *Sci. Results* **119**: 547–598. doi:10.2973/odp.proc.sr.119.135.1991
- Basterretxea, G., and J. Arístegui. 1999. Phytoplankton biomass and production during late austral spring (1991) and summer (1993) in the Bransfield Strait. *Polar Biol.* **21**: 11–22. doi:10.1007/s003000050328
- Beal, L. M., W. P. M. De Ruijter, A. Biastoch, and others. 2011. On the role of the Agulhas system in ocean circulation and climate. *Nature* **472**: 429–436. doi:10.1038/nature09983
- Belkin, I. M., and A. . Gordon. 1996. Southern Ocean fronts from the Greenwich meridian to Tasmania. *J. Geophys. Res.* **101**: 3675–3696. doi:10.1029/95JC02750
- Belt, S. T., L. Smik, T. A. Brown, and others. 2016. Source identification and distribution reveals the potential of the geochemical Antarctic sea ice proxy IPSO25. *Nat. Commun.* **7**: 1–10. doi:10.1038/ncomms12655
- Bianchi, T. S., B. Johansson, and R. Elmgren. 2000. Breakdown of phytoplankton pigments in Baltic sediments: Effects of anoxia and loss of deposit-feeding macrofauna. *J. Exp. Mar. Bio. Ecol.* **251**: 161–183.

doi:10.1016/S0022-0981(00)00212-4

- Bligh, E. G., and W. J. Dyer. 1959. A rapid method of total lipid extraction and purification. *Can. J. Biochem. Physiol.* **37**: 910–917. doi:10.1139/o59-099
- Cárdenas, P., C. B. Lange, M. Vernet, and others. 2018. Biogeochemical proxies and diatoms in surface sediments across the Drake Passage reflect oceanic domains and frontal systems in the region. *Prog. Oceanogr.* 1–17. doi:10.1016/j.pocean.2018.10.004
- Carter, L., I. N. McCave, and M. J. M. Williams. 2009. Chapter 4: Circulation and water masses of the Southern Ocean: A Review, p. 85–114. *In* *Developments in Earth and Environmental Sciences*.
- Cassar, N., E. A. Laws, R. R. Bidigare, and B. N. Popp. 2004. Bicarbonate uptake by Southern Ocean phytoplankton. *Global Biogeochem. Cycles* **18**: GB2003. doi:10.1029/2003GB002116
- Ceschim, L. M. M., A. L. L. Dauner, R. C. Montone, R. C. L. Figueira, and C. C. Martins. 2016. Depositional history of sedimentary sterols around Penguin Island, Antarctica. *Antarct. Sci.* **28**: 443–454. doi:10.1017/S0954102016000274
- Chaigneau, A., and O. Pizarro. 2005. Surface circulation and fronts of the South Pacific Ocean, east of 120°W. *Geophys. Res. Lett.* **32**: 1–4. doi:10.1029/2004GL022070
- Chase, Z., K. E. Kohfeld, and K. Matsumoto. 2015. Controls on biogenic silica burial in the Southern Ocean. *Global Biogeochem. Cycles* **29**: 1–19. doi:10.1002/2014GB004979.
- Chereskin, T. K., and G. A. Tarling. 2007. Interannual to diurnal variability in the near-surface scattering layer in Drake Passage. *ICES J. Mar. Sci.* **64**: 1617–1626. doi:10.1093/icesjms/fsm138
- Coale, K. H., K. S. Johnson, F. P. Chavez, and others. 2004. Southern Ocean iron enrichment experiment: carbon cycling in high- and low-Si waters. *Science* (80-.). **304**: 408–414. doi:10.1126/science.1089778
- Cortese, G., R. Gersonde, C. D. Hillenbrand, and G. Kuhn. 2004. Opal sedimentation shifts in the world ocean over the last 15 Myr. *Earth Planet. Sci. Lett.* **224**: 509–527. doi:10.1016/j.epsl.2004.05.035
- Crosta, X., O. Romero, L. K. Armand, and J. J. Pichon. 2005. The biogeography of major diatom taxa in Southern Ocean sediments: 2. Open ocean related species. *Palaeogeogr. Palaeoclimatol. Palaeoecol.* **223**: 66–92. doi:10.1016/j.palaeo.2005.03.028
- Dávila, P. M., D. Figueroa, and E. Müller. 2002. Freshwater input into the coastal ocean and its relation with the salinity distribution off austral Chile (35–55°S). *Cont. Shelf Res.* **22**: 521–534. doi:10.1016/S0278-4343(01)00072-3
- Demidov, A. B., S. A. Mosharov, V. I. Gagarin, and N. D. Romanova. 2011. Spatial variability of the primary production and chlorophyll *a* concentration in the Drake Passage in the austral spring. *Oceanology* **51**: 281–294. doi:10.1134/S0001437011020056
- Deppeler, S. L., and A. T. Davidson. 2017. Southern Ocean phytoplankton in a changing climate. *Front. Mar. Sci.* **4**: 1–28. doi:10.3389/fmars.2017.00040
- DiTullio, G. R., M. E. Geesey, D. R. Jones, K. Daly, W. O. Smith, and L. Campbell. 2003. Phytoplankton assemblage structure and primary productivity along 170°W in the South Pacific Ocean. *Mar. Ecol. Prog. Ser.* **255**: 55–80. doi:10.3354/meps255055
- Ducklow, H. W., S. E. Wilson, A. F. Post, and others. 2015. Particle flux on the continental shelf in the

- Amundsen Sea Polynya and Western Antarctic Peninsula. *Elem. Sci. Anthr.* **3**: 000046. doi:10.12952/journal.elementa.000046
- Ducklow, H. W., W. Fraser, D. M. Karl, and others. 2006. Water-column processes in the West Antarctic Peninsula and the Ross Sea: Interannual variations and foodweb structure. *Deep. Res. Part II Top. Stud. Oceanogr.* **53**: 834–852. doi:10.1016/j.dsr2.2006.02.009
- Dutkiewicz, A., R. Dietmar Müller, A. M. C. Hogg, and P. Spence. 2016. Vigorous deep-sea currents cause global anomaly in sediment accumulation in the Southern Ocean. *Geology* **44**: 663–666. doi:10.1130/G38143.1
- Dutkiewicz, A., R. D. Muller, S. O’Callaghan, and H. Jónasson. 2015. Census of seafloor sediments in the world’s ocean. *Geology* **43**: 795–798. doi:10.1130/G36883.1
- Esper, O., and R. Gersonde. 2014a. Quaternary surface water temperature estimations: New diatom transfer functions for the Southern Ocean. *Palaeogeogr. Palaeoclimatol. Palaeoecol.* **414**: 1–19. doi:10.1016/j.palaeo.2014.08.008
- Esper, O., and R. Gersonde. 2014b. New tools for the reconstruction of Pleistocene Antarctic sea ice. *Palaeogeogr. Palaeoclimatol. Palaeoecol.* **399**: 260–283. doi:10.1016/j.palaeo.2014.01.019
- Esper, O., R. Gersonde, and N. Kadagies. 2010. Diatom distribution in southeastern Pacific surface sediments and their relationship to modern environmental variables. *Palaeogeogr. Palaeoclimatol. Palaeoecol.* **287**: 1–27. doi:10.1016/j.palaeo.2009.12.006
- Fay, A. R., N. S. Lovenduski, G. A. McKinley, and others. 2018. Utilizing the Drake Passage time-series to understand variability and change in subpolar Southern Ocean pCO₂. *Biogeosciences* **15**: 3841–3855. doi:10.5194/bg-15-3841-2018
- Ferrari, R., C. Provost, Y. H. Park, N. Sennéchaël, and G. Garric. 2014. Heat fluxes across the Antarctic Circumpolar Current. *J. Geophys. Res. Ocean.* **119**: 6381–6402. doi:10.1002/2014JC010201
- Frants, M., S. T. Gille, M. Hatta, W. T. Hiscock, M. Kahru, C. I. Measures, B. Greg Mitchell, and M. Zhou. 2013. Analysis of horizontal and vertical processes contributing to natural iron supply in the mixed layer in southern Drake Passage. *Deep. Res. Part II Top. Stud. Oceanogr.* **90**: 68–76. doi:10.1016/j.dsr2.2012.06.001
- Frölicher, T. L., J. L. Sarmiento, D. J. Paynter, J. P. Dunne, J. P. Krasting, and M. Winton. 2015. Dominance of the Southern Ocean in anthropogenic carbon and heat uptake in CMIP5 models. *J. Clim.* **28**: 862–886. doi:10.1175/JCLI-D-14-00117.1
- Gagosian, R. B., S. O. Smith, C. Lee, J. W. Farrington, and N. M. Frew. 1980. Steroid transformations in Recent marine sediments. *Phys. Chem. Earth* **12**: 407–419. doi:10.1016/0079-1946(79)90122-8
- Galindo-Zaldívar, J., L. Gamboa, A. Maldonado, S. Nakao, and Y. Bochu. 2004. Tectonic development of the Bransfield Basin and its prolongation to the South Scotia Ridge, northern Antarctic Peninsula. *Mar. Geol.* **206**: 267–282. doi:10.1016/j.margeo.2004.02.007
- Garreaud, R. D. 2007. Precipitation and circulation covariability in the extratropics. *J. Clim.* **20**: 4789–4797. doi:10.1175/JCLI4257.1
- Geibert, W., M. M. Rutgers van der Loeff, R. Usbeck, R. Gersonde, G. Kuhn, and J. Seeberg-Elverfeldt. 2005.

- Quantifying the opal belt in the Atlantic and southeast Pacific sector of the Southern Ocean by means of ^{230}Th normalization. *Global Biogeochem. Cycles* **19**: 1–13. doi:10.1029/2005GB002465
- Gersonde, R., and U. Zielinski. 2000. The reconstruction of late Quaternary Antarctic sea-ice distribution - The use of diatoms as a proxy for sea-ice. *Palaeogeogr. Palaeoclimatol. Palaeoecol.* **162**: 263–286. doi:10.1016/S0031-0182(00)00131-0
- Giglio, D., and G. C. Johnson. 2016. Subantarctic and Polar Fronts of the Antarctic Circumpolar Current and Southern Ocean heat and freshwater content variability: a view from Argo. *J. Phys. Oceanogr.* **46**: 749–768. doi:10.1175/JPO-D-15-0131.1
- Gille, S. T. 2002. Warming of the Southern Ocean since the 1950s. *Science* (80-.). **295**: 1275-1277. doi:10.1126/science.1065863
- Giordano, M., J. Beardall, and J. A. Raven. 2005. CO₂ concentrating mechanisms in algae: mechanisms, environmental modulation, and evolution. *Annu. Rev. Plant Biol.* **56**: 99–131. doi:10.1146/annurev.arplant.56.032604.144052
- Goad, L. J., G. G. Holz, and D. H. Beach. 1983. Identification of (24S)-24-methylcholesta-5,22-dien-3 β -ol as the major sterol of a marine cryptophyte and a marine prymnesiophyte. *Phytochemistry* **22**: 475–476. doi:10.1016/0031-9422(83)83028-3
- Goodell, H.G. 1965. Marine geology, USNS ELTANIN Cruises 9-15. Sedimentology research laboratory contribution No. 11, Department of Geology, Florida State University, Tallahassee, 237p. http://www.arf.fsu.edu/publications/documents/ELT_09_15.pdf
- Goodell, H.G. 1964. Marine geology of the Drake Passage, Scotia Sea, and South Sandwich Trench. Sedimentology Research Laboratory Contribution No. 7, Department of Geology, Florida State University, Tallahassee, 277p. http://www.arf.fsu.edu/publications/documents/ELT_01_08.pdf
- Gordon, A. L. 1975. An Antarctic oceanographic section along 170°E. *Deep. Res. Oceanogr.* **22**: 357-377. doi:10.1016/0011-7471(75)90060-1
- Gordon, L. 1986. Interocean exchange of thermocline water. *J. Geophys. Res.* **91**: 5037–5046. doi:10.1029/JC091iC04p05037
- Harden, S. L., D. J. DeMaster, and C. A. Nittrouer. 1992. Developing sediment geochronologies for high-latitude continental shelf deposits: a radiochemical approach. *Mar. Geol.* **103**: 69–97. doi:10.1016/0025-3227(92)90009-7
- Hasle, G. R and E. E. Syvertsen. 1997. Marine Diatoms, p. 5–386. *In*: C. R Tomas (ed) Identifiting Marine Phytoplankton. Academic Press, San Diego.
- Hass, H. C., G. Kuhn, P. Monien, M. Forwick, and W. Sea. 2010. Climate fluctuations during the past two millennia as recorded in sediments from Maxwell Bay, South Shetland Islands, West Antarctica. *Geol. Soc.* **344**: 243–260. doi:10.1144/SP344.17
- Hendry, K. R., M. P. Meredith, and H. W. Ducklow. 2018. The marine system of the West Antarctic Peninsula: status and strategy for progress. *Philos. Trans. R. Soc. A* **376**: 1–6. doi:10.1098/rsta.2017.0179
- Henley, S. F., O. M. Schofield, K. R. Hendry, and others. 2019. Variability and change in the west Antarctic Peninsula marine system: research priorities and opportunities. *Prog. Oceanogr.*

doi:10.1016/j.pocean.2019.03.003

- Henley, S. F., A. L. Annett, R. S. Ganeshram, and others. 2012. Factors influencing the stable carbon isotopic composition of suspended and sinking organic matter in the coastal Antarctic sea ice environment. *Biogeosciences* **9**: 1137–1157. doi:10.5194/bg-9-1137-2012
- Herb, R. 1971. Distribution of recent benthonic foraminifera in the Drake Passage. *Biol. Antarct. Seas* **IV** **17**: 251–300. <https://doi.org/10.1029/AR017p0251>.
- Herb, R. 1968. Recent Planktonic Foraminifera from sediments of the Drake Passage. Southern Ocean. *Eclogae Geol. Helv.* **61**, 467–480
- Hinke, J. T., A. M. Cossio, M. E. Goebel, C. S. Reiss, W. Z. Trivelpiece, and G. M. Watters. 2017. Identifying Risk: concurrent overlap of the antarctic krill fishery with krill-dependent predators in the Scotia Sea. *PLoS One* **12**: 1–24. doi:10.1371/journal.pone.0170132
- Holm-Hansen, O., and B. G. Mitchell. 1991. Spatial and temporal distribution of phytoplankton and primary production in the western Bransfield Strait region. *Deep. Res.* **38**: 961–980. doi:10.1016/0198-0149(91)90092-T
- Honjo, S. 2004. Particle export and the biological pump in the Southern Ocean. *Antarct. Sci.* **16**: 501–516. doi:10.1017/S0954102004002287
- Honjo, S., R. Francois, S. Manganini, J. Dymond, and R. Collier. 2000. Particle fluxes to the interior of the Southern Ocean in the western Pacific sector along 170° w. *Deep. Res. Part II Top. Stud. Oceanogr.* **47**: 3521–3548. doi:10.1016/S0967-0645(00)00077-1
- Ichii, T., K. Katayama, N. Obitsu, H. Ishii, and M. Naganobu. 1998. Occurrence of Antarctic krill (*Euphausia superba*) concentrations in the vicinity of the South Shetland Islands: relationship to environmental parameters. *Deep. Res. I* **45**: 1235–1262. doi:10.1016/S0967-0637(98)00011-9
- Isla, E. 2016. Organic carbon and biogenic silica in marine sediments in the vicinities of the Antarctic Peninsula: spatial patterns across a climatic gradient. *Polar Biol.* **39**: 819–828. doi:10.1007/s00300-015-1833-6
- Isla, E., P. Masqué, A. Palanques, J. Guillén, P. Puig, and J. A. Sanchez-Cabeza. 2004. Sedimentation of biogenic constituents during the last century in western Bransfield and Gerlache Straits, Antarctica: A relation to currents, primary production, and sea floor relief. *Mar. Geol.* **209**: 265–277. doi:10.1016/j.margeo.2004.06.003
- Jeffrey, S. W., and G. F. Humphrey. 1975. New spectrophotometric equations for determining chlorophylls *a*, *b*, *c*1 and *c*2 in higher plants, algae and natural phytoplankton. *Biochem. und Physiol. der Pflanz.* **167**: 191–194. doi:10.1016/S0015-3796(17)30778-3
- Kennett, J. P. 1977. Cenozoic evolution of Antarctic glaciation, the circum-Antarctic Ocean, and their impact on global paleoceanography. *J. Geophys. Res.* **82**: 3843–3860. doi:10.1029/JC082i027p03843
- Kim, Y. S., and A. H. Orsi. 2014. On the variability of Antarctic Circumpolar Current Fronts inferred from 1992–2011 Altimetry. *J. Phys. Oceanogr.* **44**: 3054–3071. doi:10.1175/JPO-D-13-0217.1
- Klöser, H., M. L. Quartino, and C. Wiencke. 1996. Distribution of macroalgae and macroalgal communities in gradients of physical conditions in Potter Cove, King George Island, Antarctica Christian Wiencke I. *Hydrobiologia* **333**: 1–17. doi:10.1007/BF00020959

- Klunder, M. B., P. Laan, H. J. W. De Baar, R. Middag, I. Neven, and J. Van Ooijen. 2014. Dissolved Fe across the Weddell Sea and Drake Passage: Impact of DFe on nutrient uptake. *Biogeosciences* **11**: 651–669. doi:10.5194/bg-11-651-2014
- Kopczynska, E. E., F. Dehairs, M. Elskens, and S. Wright. 2001. Phytoplankton and microzooplankton variability between the Subtropical and Polar Fronts south of Australia: Thriving under regenerative and new production in late summer. *J. Geophys. Res.* **106**: 31597–31609. doi:10.1029/2000JC000278
- Kuhn, G. 2013. Don't forget the salty soup: calculations for bulk marine geochemistry and radionuclide geochronology. *Mineral. Mag.* **77**(5): 1519. <https://www.researchgate.net/publication/257941084>.
- Ladant, J. B., Y. Donnadieu, L. Bopp, C. H. Lear, and P. A. Wilson. 2018. Meridional contrasts in productivity changes driven by the opening of Drake Passage. *Paleoceanogr. Paleoclimatology* **33**: 302–317. doi:10.1002/2017PA003211
- Lagabriele, Y., Y. Godd ris, Y. Donnadieu, J. Malavieille, and M. Suarez. 2009. The tectonic history of Drake Passage and its possible impacts on global climate. *Earth Planet. Sci. Lett.* **279**: 197–211. doi:10.1016/j.epsl.2008.12.037
- Lamy, F., 2016. The Expedition PS97 of the Research Vessel POLARSTERN to the Drake Passage in 2016, *Berichte zur Polar- und Meeresforschung=Reports on polar and marine research*. Alfred Wegener Institute for Polar and Marine Research, Bremerhaven, 701, 571p. https://doi.org/10.2312/BzPM_0702_2016
- Learman, D. R., M. W. Henson, J. C. Thrash, B. Temperton, P. M. Brannock, S. R. Santos, A. R. Mahon, and K. M. Halanych. 2016. Biogeochemical and microbial variation across 5500 km of Antarctic surface sediment implicates organic matter as a driver of benthic community structure. *Front. Microbiol.* **7**: 1–11. doi:10.3389/fmicb.2016.00284
- Leavitt, P. R., and D. A. Hudgson. 2001. 15 . Sedimentary Pigments, p. 295–325. *In* J.P. Smol, H.J.B. Birks, and W.M. Last (eds.), *Tracking environmental change using lake sediments*. Volume 3: Terrestrial, algal, and siliceous indicators.
- Leavitt, P. R. 1993. A review of factors that regulate carotenoid and chlorophyll deposition and fossil pigment abundance. *J. Paleolimnol.* **9**: 109–127. doi:10.1007/BF00677513
- Lee, J. Il, H. Il Yoon, K. C. Yoo, H. S. Lim, Y. Il Lee, D. Kim, Y. S. Bak, and T. Itaki. 2012. Late Quaternary glacial-interglacial variations in sediment supply in the southern Drake Passage. *Quat. Res.* **78**: 119–129. doi:10.1016/j.yqres.2012.03.010
- Lee, C., S. G. Wakeham, and J. I. Hedges. 2000. Composition and flux of particulate amino acids and chloropigments in equatorial Pacific seawater and sediments. *Deep Res. Part 1.* **47**: 1535–1568. doi:10.1016/S0967-0637(99)00116-8
- Leventer, A. 1992. Modern distribution of diatoms in sediments from the George V Coast , Antarctica. **19**: 315–332. doi:10.1016/0377-8398(92)90036-J
- Leventer, A. 1991. Sediment trap diatom assemblages from the northern Antarctic Peninsula region. *Deep Sea Res. Part A, Oceanogr. Res. Pap.* **38**: 1127–1143. doi:10.1016/0198-0149(91)90099-2
- Livermore, R., A. Nankivell, G. Eagles, and P. Morris. 2005. Paleogene opening of Drake Passage. *Earth Planet.*

- Sci. Lett. **236**: 459–470. doi:10.1016/j.epsl.2005.03.027
- Lodolo, E., F. Coren, A. A. Schreider, and G. Ceccone. 1997. Geophysical evidence of a relict oceanic crust in the southwestern Scotia Sea. *Mar. Geophys. Res.* **19**: 439–450. doi:10.1023/A:1004355707951
- Malainey, M., M. Álvarez, I. Briz i Godino, D. Zurro, E. Verdún i Castelló, and T. Figol. 2015. The use of shells as tools by hunters-gatherers in the Beagle Channel (Tierra del Fuego, South America): an ethnoarchaeological experiment. *Archaeol. Anthropol. Sci.* **7**: 187–200. doi:10.1007/s12520-014-0188-1
- Maldonado, A., J. C. Balanya, A. Barnolas, and others. 2000. Tectonics of an extinct ridge-transform intersection, Drake Passage (Antarctica). *Mar. Geophys. Res.* **21**: 43–68. doi:10.1023/A:1004762311398
- Maldonado, A., F. Bohoyo, J. Galindo-Zaldívar, and others. 2014. A model of oceanic development by ridge jumping: opening of the Scotia Sea. *Glob. Planet. Change* **123**: 152–173. doi:10.1016/j.gloplacha.2014.06.010
- Mantoura, R. F. C., and C. A. Llewellyn. 1983. The rapid determination of algal chlorophyll and carotenoid pigments and their breakdown products in natural waters by reverse-phase high-performance liquid chromatography. *Anal. Chim. Acta* **151**: 297–314. doi:10.1016/S0003-2670(00)80092-6
- Marinov, I., A. Gnanadesikan, J. R. Toggweiler, and J. L. Sarmiento. 2006. The Southern Ocean biogeochemical divide. *Nature* **441**: 964–967. doi:10.1038/nature04883
- Marrari, M., K. L. Daly, and C. Hu. 2008. Spatial and temporal variability of SeaWiFS chlorophyll *a* distributions west of the Antarctic Peninsula: Implications for krill production. *Deep. Res. Part II Top. Stud. Oceanogr.* **55**: 377–392. doi:10.1016/j.dsr2.2007.11.011
- Marshall, G. J., A. Orr, N. P. M. Van Lipzig, and J. C. King. 2006. The impact of a changing southern hemisphere Annular Mode on Antarctic. *J. Clim.* **19**: 5388–5404. doi:doi/pdf/10.1175/JCLI3844.1
- Martin, J. H., R. M. Gordon, and S. E. Fitzwater. 1990. Iron in Antarctic waters. *Nature* **345**: 156–158. doi:10.1038/345156a0
- Masqué, P., E. Isla, J. A. Sanchez-Cabeza, A. Palanques, J. M. Bruach, P. Puig, and J. Guillén. 2002. Sediment accumulation rates and carbon fluxes to bottom sediments at the Western Bransfield Strait (Antarctica). *Deep Sea Res. Part II Top. Stud. Oceanogr.* **49**: 921–933. doi: 10.1016/S0967-0645(01)00131-X
- Meredith, M. P., U. Falk, A. V. Bers, and others. 2018. Anatomy of a glacial meltwater discharge event in an Antarctic cove. *Philos. Trans. R. Soc. A* **376**: 20170163. doi:10.1098/rsta.2017.0163
- Meredith, M. P., P. L. Woodworth, T. K. Chereskin, and others. 2011. Sustained monitoring of the Southern Ocean at Drake Passage: past achievements and future priorities. *Rev. Geophys.* **49**: 1–36. doi:10.1029/2010RG000348
- Meyers, P. A. 1994. Preservation of elemental and isotopic source identification of sedimentary organic matter. *Chem. Geol.* **114**: 289–302. doi:10.1016/0009-2541(94)90059-0
- Mincks, S. L., C. R. Smith, R. M. Jeffreys, and P. Y. G. Sumida. 2008. Trophic structure on the West Antarctic Peninsula shelf: Detritivory and benthic inertia revealed by $\delta^{13}\text{C}$ and $\delta^{15}\text{N}$ analysis. *Deep. Res. Part II Top. Stud. Oceanogr.* **55**: 2502–2514. doi:10.1016/j.dsr2.2008.06.009
- Mincks, S. L., C. R. Smith, and D. J. DeMaster. 2005. Persistence of labile organic matter and microbial biomass in Antarctic shelf sediments: Evidence of a sediment “food bank.” *Mar. Ecol. Prog. Ser.* **300**: 3–19.

doi:10.3354/meps300003

- Moffat, C., and M. Meredith. 2018. Shelf – ocean exchange and hydrography west of the Antarctic Peninsula : a review. *Philos. Trans. R. Soc. A* **376**: 20170164. doi:10.1098/rsta.2017.0164
- Montes-Hugo, M., S. C. Doney, H. W. Ducklow, W. Fraser, D. G. Martinson, S. E. Stammerjohn, and O. M. Schofield. 2009. Recent changes in phytoplankton communities associated with rapid regional climate change along the western Antarctic Peninsula. *Science* **323**: 1470–1473. doi:10.1126/science.1164533
- Moore, J. K., and M. R. Abbott. 2000. Phytoplankton chlorophyll distributions and primary production in the Southern Ocean. *J. Geophys. Res.* **105**: 28709–28722. doi:10.1029/2007JG000640
- Morrison, A. K., T. L. Frölicher, and J. L. Sarmiento. 2015. Upwelling in the Southern Ocean. *Am. Inst. Phys.* **68**: 1–27. doi:10.1063/PT.3.2654
- Mortlock, R. A., and P. N. Froelich. 1989. A simple method for the rapid determination of biogenic opal in pelagic marine sediments. *Deep Sea Res.* **36**: 1415–1426. doi:10.1016/0198-0149(89)90092-7
- Naveira Garabato, A. C., L. Jullion, D. P. Stevens, K. J. Heywood, and B. A. King. 2009. Variability of Subantarctic Mode Water and Antarctic Intermediate Water in the Drake Passage during the late-twentieth and early-twenty-first centuries. *J. Clim.* **22**: 3661–3688. doi:10.1175/2009JCLI2621.1
- Nelson, D. M., R. F. Anderson, R. T. Barber, and others. 2002. Vertical budgets for organic carbon and biogenic silica in the Pacific sector of the Southern Ocean, 1996–1998. *Deep. Res. Part II Top. Stud. Oceanogr.* **49**: 1645–1674. doi:10.1016/S0967-0645(02)00005-X
- Nelson, M. M., B. D. Mooney, P. D. Nichols, and C. F. Phleger. 2001. Lipids of Antarctic Ocean amphipods: Food chain interactions and the occurrence of novel biomarkers. *Mar. Chem.* **73**: 53–64. doi:10.1016/S0304-4203(00)00072-4
- Nghiem, S. V., I. G. Rigor, P. Clemente-Colón, G. Neumann, and P. P. Li. 2016. Geophysical constraints on the Antarctic sea ice cover. *Remote Sens. Environ.* **181**: 281–292. doi:10.1016/j.rse.2016.04.005
- O’Leary, M. H. 1981. Carbon isotope fractionation in plants. *Phytochemistry* **20**: 553–567. doi:10.1016/0031-9422(81)85134-5
- Okoń, J., J. Giżejowski, and T. Janik. 2016. New geological interpretation of multi-channel seismic profiles from the Pacific Margin of the Antarctic Peninsula. *Polish Polar Res.* **37**: 243–268. doi:10.1515/popore-2016-0014
- Orsi, H., T. Whitworth, and W. D. Nowlin Jr. 1995. On the meridional extent and fronts of the Antarctic Circumpolar Current. *Deep Sea Res.* **42**: 641–673. doi:10.1016/0967-0637(95)00021-W
- Palanques, A., E. Isla, P. Puig, J. A. Sanchez-Cabeza, and P. Masqué. 2002. Annual evolution of downward particle fluxes in the Western Bransfield Strait (Antarctica) during the FRUELA project. *Deep. Res. Part II Top. Stud. Oceanogr.* **49**: 903–920. doi:10.1016/S0967-0645(01)00130-8
- Pereira, C. M. P., C. F. P. Nunes, L. Zambotti-Villela, N. M. Streit, D. Dias, E. Pinto, C. B. Gomes, and P. Colepicolo. 2017. Extraction of sterols in brown macroalgae from Antarctica and their identification by liquid chromatography coupled with tandem mass spectrometry. *J. Appl. Phycol.* **29**: 751–757. doi:10.1007/s10811-016-0905-5
- Phleger, C. F., M. M. Nelson, B. Mooney, and P. D. Nichols. 2000. Lipids of Antarctic salps and their

- commensal hyperiid amphipods. *Polar Biol.* **23**: 329–337. doi:10.1007/s003000050452
- Phleger, C. F., P. D. Nichols, and P. Virtue. 1998. Lipids and trophodynamics of Antarctic zooplankton. *Comp. Biochem. Physiol. B Biochem. Mol. Biol.* **120**: 311–323. doi:10.1016/S0305-0491(98)10020-2
- Pichon, J. J., G. Bareille, M. Labracherie, L. D. Labeyrie, A. Baudrimont, and J. L. Turon. 1992. Quantification of the biogenic silica dissolution in Southern Ocean sediments. *Quat. Res.* **37**: 361–378. doi:10.1016/0033-5894(92)90073-R
- Pollard, R., P. Tréguer, and J. Read. 2006. Quantifying nutrient supply to the Southern Ocean. *J. Geophys. Res. Ocean.* **111**: 1–9. doi:10.1029/2005JC003076
- Pondaven, P., O. Ragueneau, P. Tréguer, A. Hauvespre, L. Dezileau, and J. L. Reyss. 2000. Resolving the “opal paradox” in the Southern Ocean. *Nature* **405**: 168–172. doi:10.1038/35012046
- Provost, C., A. Renault, N. Barré, N. Sennéchaël, V. Garçon, J. Sudre, and O. Huhn. 2011. Two repeat crossings of Drake Passage in austral summer 2006: Short-term variations and evidence for considerable ventilation of intermediate and deep waters. *Deep. Res. Part II Top. Stud. Oceanogr.* **58**: 2555–2571. doi:10.1016/j.dsr2.2011.06.009
- R Core Team. 2017. *R: A Language and Environment for Statistical Computing*. R Foundation for Statistical Computing, Vienna, Austria.
- Ragueneau, O., N. Dittert, P. Pondaven, P. Tréguer, and L. Corrin. 2002. Si/C decoupling in the world ocean: Is the Southern Ocean different?. *Deep. Res. Part II Top. Stud. Oceanogr.* **49**: 3127–3154. doi:10.1016/S0967-0645(02)00075-9
- Rampen, S. W., B. a. Abbas, S. Schouten, and J. S. S. Damsté. 2010. A comprehensive study of sterols in marine diatoms (Bacillariophyta): Implications for their use as tracers for diatom productivity. *Limnol. Oceanogr.* **55**: 91–105. doi:10.4319/lo.2010.55.1.0091
- Reuss, N., D. J. Conley, and T. S. Bianchi. 2005. Preservation conditions and the use of sediment pigments as a tool for recent ecological reconstruction in four Northern European estuaries. *Mar. Chem.* **95**: 283–302. doi:10.1016/j.marchem.2004.10.002
- Rigual-Hernández, A. S., T. W. Trull, S. G. Bray, A. Cortina, and L. K. Armand. 2015. Latitudinal and temporal distributions of diatom populations in the pelagic waters of the Subantarctic and Polar Frontal zones of the Southern Ocean and their role in the biological pump. *Biogeosciences* **12**: 5309–5337. doi:10.5194/bg-12-5309-2015
- Rintoul, S. R. 2018. The global influence of localized dynamics in the Southern Ocean. *Nature* **558**: 209–218. doi:10.1038/s41586-018-0182-3
- Rintoul, S. R. 2009. Antarctic Circumpolar Current, p. 178–190. *In* *Encyclopedia of Ocean Sciences*. CSIRO Antarctic Climate and Ecosystems Cooperative Research Centre, Tasmania
- Romero, O. E., L. K. Armand, X. Crosta, and J. J. Pichon. 2005. The biogeography of major diatom taxa in Southern Ocean surface sediments: 3. Tropical/Subtropical species. *Palaeogeogr. Palaeoclimatol. Palaeoecol.* **223**: 49–65. doi:10.1016/j.palaeo.2005.03.027
- Rontani, J. F., B. Charrière, R. Sempéré, D. Doxaran, F. Vaultier, J. E. Vonk, and J. K. Volkman. 2014. Degradation of sterols and terrigenous organic matter in waters of the Mackenzie Shelf, Canadian Arctic.

- Org. Geochem. **75**: 61–73. doi:10.1016/j.orggeochem.2014.06.002
- Rozema, P. D., G. Kulk, M. P. Veldhuis, A. G. J. Buma, M. P. Meredith, and W. H. van de Poll. 2017. Assessing drivers of coastal primary production in northern Marguerite Bay, Antarctica. *Front. Mar. Sci.* **4**: 1–20. doi:10.3389/fmars.2017.00184
- Sañé, E., E. Isla, A. Grémare, J. Gutt, G. Vétion, and D. J. DeMaster. 2011. Pigments in sediments beneath recently collapsed ice shelves: The case of Larsen A and B shelves, Antarctic Peninsula. *J. Sea Res.* **65**: 94–102. doi:10.1016/j.seares.2010.07.005
- Sangrà, P., A. Stegner, M. Hernández-Arencibia, Á. Marrero-Díaz, C. Salinas, B. Aguiar-González, C. Henríquez-Pastene, and B. Mouriño-Carballido. 2017. The Bransfield Gravity Current. *Deep. Res. Part I Oceanogr. Res. Pap.* **119**: 1–15. doi:10.1016/j.dsr.2016.11.003
- Sangrà, P., C. Gordo, M. Hernández-Arencibia, and others. 2011. The Bransfield current system. *Deep. Res. Part I Oceanogr. Res. Pap.* **58**: 390–402. doi:10.1016/j.dsr.2011.01.011
- Sarmiento, J. L., N. Gruber, M. A. Brzezinski, and J. P. Dunne. 2004. High-latitude controls of thermocline nutrients and low latitude biological productivity. *Nature* **479**: 556–556. doi:10.1038/nature10605
- Sauer, P. E., T. I. Eglinton, J. M. Hayes, A. Schimmelmann, and A. L. Sessions. 2001. Compound-specific D/H ratios of lipid biomarkers from sediments as a proxy for environmental and climatic conditions. *Geochim. Cosmochim. Acta* **65**: 213–222. doi:10.1016/S0016-7037(00)00520-2
- Shannon, C. 1948. A mathematical theory of communication. *Bell Syst. Tech. J.* **27**: 379–423. doi:10.1002/j.1538-7305.1948.tb01338.x
- Scher, H., and E. Martin. 2006. Timing and climatic consequences of the opening of Drake Passage. *Science* **312**: 428–430.
- Schrader, H.J., Gersonde, R. 1978. Diatoms and silicofagellates. Micro-paleontological counting methods and techniques: an exercise on an eight metres section of the Lower Pliocene of Capo Rosell. *Utrecht Micropaleontol. Bull.* **17**: 129–176. doi:10013/epic.18233
- Smith, C. R., S. Mincks, and D. J. DeMaster. 2008. The FOODBANCS project: Introduction and sinking fluxes of organic carbon, chlorophyll-*a* and phytodetritus on the western Antarctic Peninsula continental shelf. *Deep. Res. Part II Top. Stud. Oceanogr.* **55**: 2404–2414. doi:10.1016/j.dsr2.2008.06.001
- Sokolov, S., and S. R. Rintoul. 2009. Circumpolar structure and distribution of the Antarctic Circumpolar Current fronts: 1. Mean circumpolar paths. *J. Geophys. Res. Ocean.* **114**: 1–19. doi:10.1029/2008JC005108
- Sokolov, S., and S. R. Rintoul. 2007. On the relationship between fronts of the Antarctic Circumpolar Current and surface chlorophyll concentrations in the Southern Ocean. *J. Geophys. Res. Ocean.* **112**: 1–17. doi:10.1029/2006JC004072
- Speer, K., S. R. Rintoul, and B. Sloyan. 2000. The Diabatic Deacon Cell. *J. Phys. Oceanogr.* **30**: 3212–3222. doi:10.1175/1520-0485(2000)030<3212:TDDC>2.0.CO;2
- Sprintall, J. 2003. Seasonal to interannual upper-ocean variability in the Drake Passage. *J. Mar. Res.* **61**: 27–57. doi:10.1357/002224003321586408
- Stein, R., H. Grobe, and M. Wachsner. 1994. Organic carbon, carbonate, and clay mineral distributions in eastern

- central Arctic Ocean surface sediments. *Mar. Geol.* **119**: 269–285. doi:10.1016/0025-3227(94)90185-6
- Sun, M. Y., R. C. Aller, and C. Lee. 1994. Spatial and temporal distributions of sedimentary chloropigments as indicators of benthic processes in Long-Island Sound. *J. Mar. Res.* **52**: 149–176. doi:10.1357/0022240943076768
- Sun, M.-Y., C. Lee, and R. C. Aller. 1993. Laboratory studies of oxic and anoxic degradation of chlorophyll-*a* in Long Island Sound sediments. *Geochim. Cosmochim. Acta* **57**: 147–157. doi:10.1016/0016-7037(93)90475-C
- Sun, M., R. C. Aller, and C. Lee. 1991. Early diagenesis of chlorophyll-*a* in Long Island Sound sediments: A measure of carbon flux and particle reworking. *J. Mar. Res.* **49**: 379–401. doi:10.1357/002224091784995927
- Toggweiler, J. R., and H. Bjornsson. 2000. Drake Passage and palaeoclimate. *J. Quat. Sci.* **15**: 319–328. doi:10.1002/1099-1417(200005)15:4<319::AID-JQS545>3.0.CO;2-C
- Tréguer, P. J. 2014. The Southern Ocean silica cycle. *Comptes Rendus - Geosci.* **346**: 279–286. doi:10.1016/j.crte.2014.07.003
- Tréguer, P. J., and C. L. De La Rocha. 2013. The world ocean silica cycle. *Ann. Rev. Mar. Sci.* **5**: 477–501. doi:10.1146/annurev-marine-121211-172346
- Vaughan, D. G., G. J. Marshall, W. M. Connolley, J. C. King, and R. Mulvaney. 2001. Devil in the detail. *Precambrian Res.* **293**: 1777–1780. doi:10.1016/j.precamres.2010.02.011
- Veit-Köhler, G., S. Durst, J. Schuckenbrock, F. Hauquier, L. Durán Suja, B. Dorschel, A. Vanreusel, and P. Martínez Arbizu. 2018. Oceanographic and topographic conditions structure benthic meiofauna communities in the Weddell Sea, Bransfield Strait and Drake Passage (Antarctic). *Prog. Oceanogr.* **162**: 240–256. doi:10.1016/j.pocean.2018.03.005
- Venables, H., and C. M. Moore. 2010. Phytoplankton and light limitation in the Southern Ocean: Learning from high-nutrient, high-chlorophyll areas. *J. Geophys. Res.* **115**: 1–12. doi:10.1029/2009jc005361
- Venkatesan, M. I., and I. R. Kaplan. 1987. The lipid geochemistry of Antarctic marine sediments: Bransfield Strait. *Mar. Chem.* **21**: 347–375. doi:10.1016/0304-4203(87)90056-9
- Vernet, M., and C. J. Lorenzen. 1987. The relative abundance of phaeophorbide *a* and pheophytin *a* in temperature marine waters. *Limnol. Oceanogr.* **32**: 352–358. doi:10.4319/lo.1987.32.2.0352
- Vernet, M., D. Martinson, R. Iannuzzi, S. Stammerjohn, W. Kozlowski, K. Sines, R. Smith, and I. Garibotti. 2008. Primary production within the sea-ice zone west of the Antarctic Peninsula: I-Sea ice, summer mixed layer, and irradiance. *Deep. Res. Part II Top. Stud. Oceanogr.* **55**: 2068–2085. doi:10.1016/j.dsr2.2008.05.021
- Villanueva, J., and D. W. Hastings. 2000. A century-scale record of the preservation of chlorophyll and its transformation products in anoxic sediments. *Geochim. Cosmochim. Acta* **64**: 2281–2294. doi:10.1016/S0016-7037(99)00428-7
- Villinski, J. C., J. M. Hayes, S. C. Brassell, V. L. Riggert, and R. B. Dunbar. 2008. Sedimentary sterols as biogeochemical indicators in the Southern Ocean. *Org. Geochem.* **39**: 567–588. doi:10.1016/j.orggeochem.2008.01.009

- Volkman, J. 2003. Sterols in microorganisms. *Appl. Microbiol. Biotechnol.* **60**: 495–506. doi:10.1007/s00253-002-1172-8
- Volkman, J. K., S. M. Barrett, G. A. Dunstan, and S. W. Jeffrey. 1993. Geochemical significance of the occurrence of dinosterol and other 4-methyl sterols in a marine diatom. *Org. Geochem.* **20**: 7–15. doi:10.1016/0146-6380(93)90076-N
- Volkman, J. K. 1986. A review of sterol markers for marine and terrigenous organic matter. *Org. Geochem.* **9**: 83–99. doi:10.1016/0146-6380(86)90089-6
- Wadley, M. R., T. D. Jickells, and K. J. Heywood. 2014. The role of iron sources and transport for Southern Ocean productivity. *Deep. Res. Part I Oceanogr. Res. Pap.* **87**: 82–94. doi:10.1016/j.dsr.2014.02.003
- Wakeham, S. G., C. Lee, J. I. Hedges, P. J. Hernes, and M. L. Peterson. 1997. Molecular indicators of diagenetic status in marine organic matter. *Geochim. Cosmochim. Acta* **61**: 5363–5369. doi:10.1016/S0016-7037(97)00312-8
- Wisniewski, E., M. C. Bicego, R. C. Montone, R. C. L. Figueira, L. M. M. Ceschim, M. M. Mahiques, and C. C. Martins. 2014. Characterization of sources and temporal variation in the organic matter input indicated by n-alkanols and sterols in sediment cores from Admiralty Bay, King George Island, Antarctica. *Polar Biol.* **37**: 483–496. doi:10.1007/s00300-014-1445-6
- Zhou, M., P. P. Niiler, Y. Zhu, and R. D. Dorland. 2006. The western boundary current in the Bransfield Strait, Antarctica. *Deep. Res. Part I Oceanogr. Res. Pap.* **53**: 1244–1252. doi:10.1016/j.dsr.2006.04.003
- Zielinski, U., and R. Gersonde. 1997. Diatom distribution in Southern Ocean surface sediments (Atlantic sector): Implications for paleoenvironmental reconstructions. *Palaeogeogr. Palaeoclimatol. Palaeoecol.* **129**: 213–250. doi:10.1016/S0031-0182(96)00130-7
- Zielinski, U., and R. Gersonde. 2002. Plio-Pleistocene diatom biostratigraphy from ODP Leg 177, Atlantic sector of the Southern Ocean. *Mar. Micropaleontol.* **45**: 225–268. doi:10.1016/S0377-8398(02)00031-2

ANEXO 1

Información suplementaria de la Publicación

Cárdenas, P., C. B. Lange, M. Vernet, O. Esper, B. Srain, M. H Vorrath, S. Ehrhardt, J. Müller, G. Kuhn, H. W. Harz, L. Lembke-Jene, F. Lamy. 2018. Biogeochemical proxies and diatoms in surface sediments across the Drake Passage reflect oceanic domains and frontal systems in the region. *Prog. Oceanogr.* 1–17. doi:10.1016/j.pocean.2018.10.004

Anexo 1 Información Suplementaria de la Publicación:

Biogeochemical proxies and diatoms in surface sediments across the Drake Passage reflect
oceanic domains and frontal systems in the region

Paola Cárdenas, Carina B. Lange, Maria Vernet, Oliver Esper, Benjamin Srain, Maria-Elena
Vorrath, Sophie Ehrhardt, Juliane Müller, Gerhard Kuhn, Helge W. Arz, Lester Lembke-
Jene, Frank Lamy

The supplementary information contains six files:

Table S1

Table S2

Table S3

Table S4

Table S5

Table S6



Table S2. Concentration of sterols (in $\mu\text{g/g}$ and $\mu\text{g/g TOC}$) and relative abundances (% of total sterols) in surface sediments of the study area. N.D= not detected; *= no TOC data. SAZ= Subantarctic Zone, PFZ+POOZ= Polar Front Zone + Permanent Open Ocean Zone, TZ= Transitional Zone, and sSIZ= seasonal Sea-Ice Zone. DP= Drake Passage, SSI= South Shetland Island, BS= Bransfield Strait. See Fig. 5 in main text.

Zone	Area	Station	Sterols (Carbon number)																		
			26						27												
			Δ^5			Δ^{22}			Δ^5 (Cholesterol)				Δ^4 (Cholestenone)				Δ^0 (Cholestanol)				$\Delta^{5/24}$ (Desmosterol)
$\mu\text{g/g}$	$\mu\text{g/g TOC}$	%	$\mu\text{g/g}$	$\mu\text{g/g TOC}$	%	$\mu\text{g/g}$	$\mu\text{g/g TOC}$	%	$\mu\text{g/g}$	$\mu\text{g/g TOC}$	%	$\mu\text{g/g}$	$\mu\text{g/g TOC}$	%	$\mu\text{g/g}$	$\mu\text{g/g TOC}$	%	$\mu\text{g/g}$	$\mu\text{g/g TOC}$	%	
SAZ	Continental Margin	134-1	0.16	38.95	6.19	0.05	12.96	2.06	0.80	193.92	30.83	0.04	10.40	1.65	0.08	19.72	3.14	N.D	N.D	N.D	
		131-1	0.09	27.57	6.13	0.02	6.93	1.54	0.47	138.72	30.83	0.02	6.55	1.46	0.04	11.73	2.61	N.D	N.D	N.D	
		129-2	0.07	23.30	4.22	0.03	10.84	1.96	0.45	145.96	26.43	0.03	10.71	1.94	0.05	17.32	3.14	N.D	N.D	N.D	
		128-1	0.11	43.97	5.71	0.03	10.95	1.42	0.77	315.26	40.94	0.03	11.33	1.47	0.05	22.22	2.89	N.D	N.D	N.D	
		122-2	0.07	34.55	6.28	N.D	N.D	N.D	0.36	175.26	31.88	N.D	N.D	N.D	0.04	20.12	3.66	N.D	N.D	N.D	
		027-1	0.04	18.56	5.52	0.02	9.40	2.80	0.12	55.29	16.46	0.02	8.15	2.43	0.02	8.18	2.44	N.D	N.D	N.D	
		024-2	N.D	N.D	N.D	N.D	N.D	N.D	0.09	50.11	64.22	N.D	N.D	N.D	N.D	N.D	N.D	N.D	N.D	N.D	
		022-1	0.04	5.67	6.35	0.02	2.24	2.50	0.13	20.04	22.43	0.01	2.10	2.35	0.02	2.45	2.75	N.D	N.D	N.D	
		021-1	0.06	22.69	6.04	0.02	8.89	2.36	0.16	60.28	16.03	0.02	8.78	2.33	0.04	13.87	3.69	N.D	N.D	N.D	
		020-1	0.06	22.12	6.03	0.02	6.75	1.84	0.42	153.23	41.78	0.03	9.25	2.52	0.04	13.01	3.55	N.D	N.D	N.D	
		015-2	0.05	19.23	4.84	0.02	9.12	2.30	0.30	122.40	30.83	0.03	12.66	3.19	0.04	16.53	4.16	N.D	N.D	N.D	
		096-1	N.D	N.D	N.D	N.D	N.D	N.D	0.05	57.71	27.07	N.D	N.D	N.D	N.D	N.D	N.D	N.D	N.D	N.D	
		095-1	N.D	N.D	N.D	N.D	N.D	N.D	0.06	66.07	39.06	N.D	N.D	N.D	N.D	N.D	N.D	N.D	N.D	N.D	
		PFZ + POOZ	Open Ocean	114-1	N.D	N.D	N.D	N.D	N.D	0.15	73.62	65.35	N.D	N.D	N.D	N.D	N.D	N.D	N.D	N.D	N.D
				094-1	N.D	N.D	N.D	N.D	N.D	0.09	*	62.04	N.D	*	N.D	N.D	*	N.D	N.D	N.D	N.D
093-3	N.D			N.D	N.D	N.D	N.D	0.21	*	64.09	N.D	*	N.D	N.D	*	N.D	N.D	N.D	N.D		
PFZ + POOZ	Central DP	089-2	0.03	25.70	11.07	N.D	N.D	0.08	69.52	29.96	N.D	N.D	N.D	0.02	17.27	7.44	N.D	N.D	N.D		
		085-2	0.05	48.34	9.94	0.02	17.25	3.55	0.14	136.94	28.15	0.02	18.56	3.82	0.02	18.69	3.84	N.D	N.D		
		086-2	0.04	30.49	7.23	0.23	196.06	46.49	0.02	14.21	3.37	N.D	N.D	N.D	N.D	N.D	N.D	N.D			
		084-2	0.06	17.78	6.22	0.02	6.83	2.39	0.44	124.41	43.51	0.03	9.56	3.34	0.04	9.85	3.44	N.D	N.D		
		083-1	0.05	22.60	9.39	0.02	7.98	3.32	0.18	79.32	32.96	N.D	N.D	N.D	0.03	12.40	5.15	N.D	N.D		
		080-2	0.07	15.90	7.41	0.03	6.20	2.89	0.32	70.01	32.61	0.03	6.13	2.85	0.04	8.92	4.15	N.D	N.D		
	PFZ + POOZ	Western DP	079-1	0.03	8.63	7.65	0.02	5.79	5.14	0.17	47.16	41.83	N.D	N.D	N.D	0.02	5.59	4.96	N.D	N.D	
			042-1	0.06	21.64	7.11	0.02	7.30	2.40	0.29	105.02	34.52	0.02	7.66	2.52	0.03	11.09	3.65	N.D	N.D	
			044-1	0.02	25.88	10.21	N.D	N.D	N.D	0.08	99.36	39.21	N.D	N.D	N.D	N.D	N.D	N.D	N.D		
			045-1	0.03	24.75	14.25	N.D	N.D	N.D	0.09	75.16	43.28	N.D	N.D	N.D	0.01	9.65	5.56	N.D	N.D	
			046-6	0.05	26.50	9.29	0.02	12.26	4.30	0.23	133.79	46.87	N.D	N.D	N.D	0.02	13.25	4.64	N.D	N.D	
			048-1	0.04	16.87	7.89	N.D	N.D	N.D	0.20	83.04	38.85	N.D	N.D	N.D	0.02	9.16	4.29	N.D	N.D	
			049-2	0.04	15.08	7.18	0.02	7.83	3.73	0.18	70.59	33.62	0.02	7.91	3.77	0.03	12.99	6.19	N.D	N.D	
			052-3	0.04	24.82	9.62	0.01	8.41	3.26	0.16	97.98	37.98	0.02	11.64	4.51	0.02	11.02	4.27	N.D	N.D	
			TZ		053-1	0.04	11.65	3.42	0.02	5.69	1.67	0.67	189.33	55.61	0.03	9.05	2.66	0.02	5.15	1.51	N.D
077-1	0.13	26.03			5.96	0.04	7.26	1.66	0.78	161.18	36.92	0.14	28.09	6.43	0.09	18.07	4.14	N.D	N.D		
074-1	0.07	35.13			7.04	0.03	13.28	2.66	0.22	109.57	21.95	0.06	32.57	6.52	0.04	18.16	3.64	N.D	N.D		
sSIZ	SSI	059-1	0.74	121.43	9.55	0.10	16.42	1.29	3.09	507.04	39.89	0.33	54.04	4.25	0.36	58.85	4.63	0.53	87.45		
		060-1	0.85	150.81	9.07	0.10	18.47	1.11	2.24	396.30	23.84	0.47	84.13	5.06	0.26	46.50	2.80	0.86	152.41		
		061-1	1.74	317.56	7.93	0.05	9.19	0.23	9.65	1758.49	43.92	0.55	99.65	2.49	0.38	69.60	1.74	3.20	583.54		
		062-1	0.48	106.42	8.87	0.08	18.72	1.56	1.23	270.58	22.55	0.45	99.65	8.31	0.23	50.77	4.23	0.54	118.82		
		065-2	0.61	99.11	8.78	0.09	14.40	1.27	1.56	252.37	22.35	0.59	95.67	8.47	0.24	38.80	3.44	0.33	53.95		
		067-2	0.50	288.28	6.61	0.07	41.54	0.95	3.21	1835.18	42.06	0.38	218.68	5.01	0.16	90.18	2.07	0.71	404.88		
		069-1	0.86	77.41	8.48	0.11	9.91	1.08	2.52	226.63	24.82	0.54	48.94	5.36	0.30	26.53	2.91	2.37	213.16		
		071-2	0.99	151.47	8.63	0.18	27.33	1.56	3.21	489.94	27.91	1.21	185.09	10.55	0.47	72.25	4.12	1.38	210.86		
		sSIZ	BS	072-2	0.90	76.80	8.62	0.13	11.34	1.27	2.98	253.79	28.49	0.90	76.47	8.58	0.28	24.13	2.71	1.72	145.98
				068-2	0.76	72.15	8.52	0.13	12.43	1.47	1.65	156.51	18.48	0.75	71.59	8.45	0.31	29.37	3.47	0.15	14.59
				054-2	0.24	25.16	8.77	0.03	3.23	1.13	0.49	51.50	17.95	0.14	14.72	5.13	0.14	14.77	5.15	N.D	N.D
				055-2	0.54	*	9.15	0.11	*	1.93	1.14	*	19.20	0.51	*	8.59	0.23	*	3.87	N.D	N.D
056-1	0.89			87.76	7.53	0.08	8.19	0.70	3.96	389.92	33.47	0.38	37.66	3.23	0.28	27.81	2.39	N.D	N.D		

Table S2 (cont.).

Sterols (Carbon number)																			Shannon		
																			Diversity		
28			29						30												
$\Delta^{5,22}$ (Brassicasterol)			$\Delta^{5,24(28)}$ (Methylenecholesterol)			Δ^5 (Campesterol)			$\Delta^{5,22}$ (Stigmasterol)			Δ^5 (β -sitosterol)			$\Delta^{5,24}$ (Fucosterol)			Δ^{22} (Dinosterol)		(H')	
($\mu\text{g/g}$)	($\mu\text{g/g TOC}$)	%	($\mu\text{g/g}$)	($\mu\text{g/g TOC}$)	%	($\mu\text{g/g}$)	($\mu\text{g/g TOC}$)	%	($\mu\text{g/g}$)	($\mu\text{g/g TOC}$)	%	($\mu\text{g/g}$)	($\mu\text{g/g TOC}$)	%	($\mu\text{g/g}$)	($\mu\text{g/g TOC}$)	%	($\mu\text{g/g}$)	($\mu\text{g/g TOC}$)	%	
0.24	58.73	9.34	0.09	20.62	3.28	0.06	13.36	2.12	0.21	51.52	8.19	0.62	150.45	23.92	N.D	N.D	N.D	0.24	58.36	9.28	0.70
0.14	41.71	9.27	0.05	13.36	2.97	0.03	8.96	1.99	0.11	33.37	7.42	0.40	117.43	26.10	N.D	N.D	N.D	0.15	43.56	9.68	0.70
0.10	33.26	6.02	0.05	16.62	3.01	0.04	14.50	2.63	0.08	27.41	4.96	0.45	147.57	26.73	0.22	71.60	12.97	0.10	33.08	5.99	0.70
0.10	40.77	5.29	0.09	38.62	5.01	0.10	39.44	5.12	0.09	36.91	4.79	0.41	167.46	21.75	0.04	17.22	2.24	0.06	25.94	3.37	0.69
0.12	58.76	10.69	0.03	13.27	2.41	0.04	19.50	3.55	0.08	39.46	7.18	0.33	164.15	29.86	N.D	N.D	N.D	0.05	24.74	4.50	0.70
0.07	33.39	9.94	0.04	17.43	5.19	0.03	12.84	3.82	0.12	53.40	15.90	0.23	102.84	30.61	N.D	N.D	N.D	0.04	16.46	4.90	0.71
N.D	N.D	N.D	N.D	N.D	N.D	N.D	N.D	N.D	N.D	N.D	N.D	0.03	14.78	18.95	N.D	N.D	N.D	0.02	13.13	16.83	0.63
0.08	11.45	12.82	N.D	N.D	N.D	0.02	2.74	3.07	0.05	7.48	8.38	0.18	27.37	30.65	N.D	N.D	N.D	0.05	7.77	8.70	0.71
0.10	35.38	9.41	0.04	13.48	3.59	0.04	13.24	3.52	0.09	33.63	8.94	0.32	120.32	32.00	0.04	14.50	3.86	0.08	30.90	8.22	0.71
0.06	23.08	6.29	0.03	9.89	2.70	0.02	8.86	2.42	0.05	19.74	5.38	0.23	84.76	23.11	N.D	N.D	N.D	0.04	16.05	4.38	0.69
0.07	27.74	6.99	0.04	14.93	3.76	0.03	11.63	2.93	0.08	31.11	7.84	0.25	102.65	25.85	N.D	N.D	N.D	0.07	29.05	7.32	0.71
0.02	29.75	13.96	N.D	N.D	N.D	N.D	N.D	N.D	N.D	N.D	N.D	0.10	125.72	58.97	N.D	N.D	N.D	N.D	N.D	N.D	0.64
0.02	23.65	13.98	N.D	N.D	N.D	N.D	N.D	N.D	N.D	N.D	N.D	0.07	79.44	46.96	N.D	N.D	N.D	N.D	N.D	N.D	0.66
0.02	11.44	10.16	N.D	N.D	N.D	N.D	N.D	N.D	N.D	N.D	N.D	0.06	27.59	24.49	N.D	N.D	N.D	N.D	N.D	N.D	0.62
N.D	N.D	N.D	N.D	N.D	N.D	N.D	N.D	N.D	N.D	N.D	N.D	0.06	*	37.96	N.D	N.D	N.D	N.D	N.D	N.D	0.62
0.02	*	6.99	N.D	N.D	N.D	N.D	N.D	N.D	0.02	*	5.21	0.08	*	23.71	N.D	N.D	N.D	N.D	N.D	N.D	0.63
0.03	21.93	9.45	N.D	N.D	N.D	N.D	N.D	N.D	0.02	18.98	8.18	0.07	60.51	26.07	N.D	N.D	N.D	0.02	18.17	7.83	0.69
0.05	44.35	9.12	N.D	N.D	N.D	N.D	N.D	N.D	0.03	27.75	5.71	0.15	147.15	30.25	N.D	N.D	N.D	0.03	27.40	5.63	0.70
0.04	34.46	8.17	N.D	N.D	N.D	N.D	N.D	N.D	0.04	30.90	7.33	0.10	87.87	20.84	N.D	N.D	N.D	0.03	27.72	6.57	0.68
0.06	16.00	5.60	N.D	N.D	N.D	N.D	N.D	N.D	0.08	22.20	7.76	0.23	63.06	22.06	N.D	N.D	N.D	0.06	16.21	5.67	0.69
0.06	25.01	10.39	N.D	N.D	N.D	N.D	N.D	N.D	0.05	20.48	8.51	0.13	58.30	24.23	N.D	N.D	N.D	0.03	14.55	6.05	0.70
0.13	27.75	12.92	0.03	6.42	2.99	N.D	N.D	N.D	0.07	14.87	6.93	0.19	40.95	19.07	0.04	7.91	3.68	0.04	9.66	4.50	0.71
0.04	11.69	10.37	N.D	N.D	N.D	N.D	N.D	N.D	0.05	13.50	11.97	0.08	20.39	18.08	N.D	N.D	N.D	N.D	N.D	N.D	0.68
0.06	21.35	7.02	0.02	6.77	2.23	0.04	14.38	4.73	0.06	23.47	7.72	0.18	67.18	22.08	N.D	N.D	N.D	0.05	18.32	6.02	0.70
0.03	31.00	12.24	N.D	N.D	N.D	N.D	N.D	N.D	N.D	N.D	N.D	0.08	97.15	38.34	N.D	N.D	N.D	N.D	N.D	N.D	0.67
0.02	18.57	10.70	N.D	N.D	N.D	N.D	N.D	N.D	N.D	N.D	N.D	0.06	45.52	26.21	N.D	N.D	N.D	N.D	N.D	N.D	0.68
0.04	20.93	7.33	N.D	N.D	N.D	N.D	N.D	N.D	0.03	16.11	5.64	0.11	62.58	21.93	N.D	N.D	N.D	N.D	N.D	N.D	0.68
0.05	19.93	9.33	N.D	N.D	N.D	N.D	N.D	N.D	0.03	14.07	6.59	0.12	51.72	24.20	0.02	9.45	4.42	0.02	9.47	4.43	0.69
0.06	24.59	11.71	N.D	N.D	N.D	N.D	N.D	N.D	0.04	15.94	7.59	0.11	41.86	19.94	N.D	N.D	N.D	0.03	13.17	6.27	0.69
0.05	29.06	11.26	0.01	8.30	3.22	N.D	N.D	N.D	0.03	21.00	8.14	0.07	45.76	17.74	N.D	N.D	N.D	N.D	N.D	N.D	0.70
0.09	25.96	7.63	0.02	6.35	1.86	N.D	N.D	N.D	0.07	20.57	6.04	0.13	36.09	10.60	0.02	6.58	1.93	0.09	24.07	7.07	0.66
0.18	37.16	8.51	0.04	9.23	2.11	N.D	N.D	N.D	0.18	36.30	8.32	0.37	76.96	17.63	N.D	N.D	N.D	0.18	36.26	8.31	0.70
0.12	62.94	12.61	0.03	13.66	2.74	N.D	N.D	N.D	0.08	41.80	8.37	0.23	114.34	22.90	0.05	25.25	5.06	0.06	32.55	6.52	0.71
0.40	65.82	5.18	0.40	66.17	5.21	0.06	9.30	0.73	0.31	51.63	4.06	1.00	164.03	12.90	0.11	17.95	1.41	0.31	51.05	4.02	0.70
0.84	149.01	8.96	0.42	74.62	4.49	0.06	10.13	0.61	0.54	94.94	5.71	1.91	338.62	20.37	0.29	51.81	3.12	0.53	94.71	5.70	0.72
0.93	169.15	4.23	2.03	370.49	9.25	0.31	55.93	1.40	0.76	139.10	3.47	1.56	285.03	7.12	0.23	41.22	1.03	0.57	104.62	2.61	0.69
0.37	80.87	6.74	0.20	43.36	3.61	0.05	11.75	0.98	0.46	100.93	8.41	0.86	189.26	15.78	0.09	19.89	1.66	0.40	88.65	7.39	0.72
0.75	120.41	10.66	0.46	73.50	6.51	0.13	20.35	1.80	0.42	67.96	6.02	1.11	178.91	15.84	0.18	28.56	2.53	0.53	85.41	7.56	0.72
0.48	274.17	6.28	0.42	240.35	5.51	N.D	N.D	N.D	0.45	259.21	5.94	0.95	544.85	12.49	0.29	166.05	3.81	N.D	N.D	N.D	0.69
0.44	40.00	4.38	0.29	25.71	2.82	0.21	19.22	2.10	0.66	59.54	6.52	1.06	95.26	10.43	0.27	24.06	2.63	0.52	46.86	5.13	0.71
0.71	108.34	6.17	0.57	86.53	4.93	0.12	18.97	1.08	0.70	106.48	6.07	1.31	199.42	11.36	0.13	20.60	1.17	0.51	77.86	4.44	0.72
0.74	62.57	7.02	0.24	20.76	2.33	0.20	16.77	1.88	0.71	60.78	6.82	1.36	115.61	12.98	0.30	25.90	2.91	N.D	N.D	N.D	0.71
0.99	94.06	11.11	0.46	43.30	5.11	0.41	39.22	4.63	0.79	74.58	8.81	1.78	169.01	19.96	0.21	20.38	2.41	0.52	49.67	5.87	0.72
0.39	40.95	14.28	0.07	6.95	2.42	0.04	4.19	1.46	0.25	26.71	9.31	0.63	66.37	23.14	0.09	9.26	3.23	0.22	23.05	8.03	0.72
0.74	*	12.40	0.24	*	4.09	0.46	*	7.72	0.60	*	10.14	0.91	*	15.32	0.18	*	3.00	0.27	*	4.60	0.72
1.43	140.97	12.10	0.75	73.47	6.31	1.53	150.76	12.94	1.00	98.16	8.43	1.19	117.02	10.04	0.15	14.69	1.26	0.19	18.58	1.59	0.71

Table S4. Diatom species scores of Principal Component Analysis (PCA), eigenvalues and percentage of variance explained. See Fig. 7a.

Species Name	Code	PC 1	PC 2	PC 3	PC 4
<i>Actinocyclus actinochilus</i>	Aacti	0.619	-0.431	0.105	0.326
<i>A. curvatulus</i>	Acurv	-0.284	0.174	0.199	0.176
<i>Alveus marinus</i>	Amari	-0.278	0.362	0.041	0.098
<i>Asteromphalus parvulus</i>	Aparv	-0.191	-0.472	0.303	-0.109
<i>Azpeitia tabularis</i>	Atabu	-0.963	0.119	0.098	-0.001
<i>Chaetoceros spp.</i> (spores)	CRS	0.842	0.358	0.148	-0.080
<i>Chaetoceros spp.</i> (vegetative)	CVS	0.236	-0.140	0.039	0.816
<i>Corethron pennatum</i>	Cpenn	0.592	-0.109	0.535	0.076
<i>Coscinodiscus sp.</i>	Cosci	-0.479	0.605	0.317	-0.015
<i>Eucampia antarctica</i>	Eanta	-0.885	-0.071	0.202	0.188
<i>Fragilariopsis curta</i>	Fcurt	0.867	-0.306	0.067	0.027
<i>F. cylindrus</i>	Fcyli	0.799	0.181	0.158	-0.354
<i>F. kerguelensis</i>	Fkerg	-0.883	-0.376	0.158	0.048
<i>F. obliquecostata</i>	Fobli	0.569	0.140	-0.163	0.480
<i>F. rhombica</i>	Frhom	0.198	-0.129	0.875	-0.141
<i>F. ritscheri</i>	Frits	0.319	-0.232	0.308	-0.319
<i>F. separanda</i>	Fsepa	0.266	-0.827	0.054	-0.109
<i>F. sublinearis</i>	Fsubl	0.611	0.231	-0.130	0.007
<i>F. vanheurckii</i>	Fvanh	0.616	0.140	0.045	0.287
<i>Hemidiscus cuneiformis</i>	Hcune	-0.261	0.370	0.262	-0.170
<i>Navicula directa</i>	Ndire	0.447	0.165	0.286	0.011
<i>Nitzschia sicula var. bicuneata</i>	Nsicu	-0.255	0.268	0.223	0.048
<i>Odontella weissflogii</i>	Oweis	0.872	0.132	0.023	0.180
<i>Porosira pseudodenticulata</i>	Ppseu	0.508	0.108	0.246	0.353
<i>Proboscia alata</i>	Palat	0.355	-0.185	0.455	-0.415
<i>Pseudo-nitzschia turgidula</i>	Plitu	0.137	0.247	0.463	0.124
<i>Rhizosolenia antennata</i>	Ranse	-0.169	-0.153	0.119	-0.207
<i>Rhizosolenia species A</i>	RspA	0.245	-0.215	0.488	0.141
<i>Roperia tessellata</i>	Rtess	-0.643	0.559	0.242	0.071
<i>Stellarima microtrias</i>	Smicro	0.531	0.362	-0.243	-0.261
<i>Stephanopyxis sp.</i>	Steph	0.256	0.399	0.057	-0.305
<i>Thalassionema</i>	Tnigr	-0.726	0.366	0.116	-0.020
<i>T. nitzschoides forma 1</i>	Tnif1	-0.456	0.488	0.274	-0.126
<i>Thalassiosira antarctica</i>	Tanta	0.681	-0.010	0.140	0.474
<i>T. gracilis</i>	Tgrac	-0.137	-0.786	0.265	-0.144
<i>T. lentiginosa</i>	Tlenti	-0.782	-0.497	-0.118	0.091
<i>T. lineata</i>	Tline	-0.373	0.462	0.350	-0.088
<i>T. oestrupii (Shionodiscus oestrupii)</i>	Toest	-0.594	0.503	0.325	0.057
<i>T. oliverana</i>	Toliv	-0.394	-0.479	-0.539	0.082
<i>T. trifulta (Shionodiscus trifultus)</i>	Ttrif	-0.717	0.301	-0.074	0.109
<i>Thalassiosira sp. 3</i>	Tsp3	0.721	0.221	0.275	0.223
<i>Thalassiothrix antarctica</i>	Txant	-0.741	0.013	0.163	0.410
Eigenvalues		0.449	0.135	0.076	0.051
Cumulative % variance		44.9	58.4	65.9	71
Total variance			1		

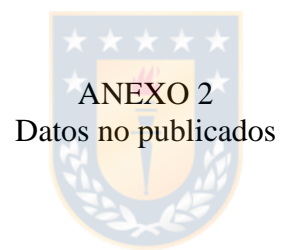
Table S5. Sample scores of Principal Component Analysis (PCA), eigenvalues and percentage of variance explained. See Fig. 7b.

PS97 Station #	PC 1	PC 2	PC 3	PC 4
114-1	-1.332	1.738	0.194	0.469
024-2	-1.250	1.775	1.255	-0.817
015-2	-1.223	1.287	1.069	0.231
094-1	-1.439	0.681	-0.476	-0.026
093-3	-1.177	0.585	-0.236	-0.108
089-2	-0.550	-0.581	1.128	0.698
042-1	-0.611	-0.913	-0.618	1.616
046-6	-0.631	-1.301	-1.085	-0.593
048-1	-0.533	-0.378	-1.073	-0.523
049-2	-0.449	-0.451	-0.940	0.456
080-2	-0.295	-0.693	-1.180	-0.558
079-1	-0.487	-0.406	0.422	-0.608
052-3	-0.231	-0.746	-0.629	1.656
053-1	0.318	-1.695	1.262	-1.346
077-1	-0.185	-1.290	0.890	0.795
074-1	-0.264	-1.615	-0.094	-1.105
069-1	1.222	0.214	-0.205	-1.077
071-2	1.334	0.149	2.020	1.609
054-2	1.087	0.077	1.464	-1.090
055-2	1.327	0.634	-0.994	-0.386
056-1	1.130	1.080	-1.217	-0.434
068-2	1.207	1.444	-1.426	-0.424
072-2	1.623	0.257	-0.421	2.418
073-2	1.410	0.147	0.888	-0.854
Eigenvalues	0.449	0.135	0.076	0.051
Cumulative % variance	44.9	58.4	65.9	71.0
Total variance	1			

Table S6. Biogeochemical parameters and sample scores of Principal Component Analysis (PCA), eigenvalues and percentage of variance explained. See Fig. 8.

Parameter	PC1	PC2	PC3	PC4
Biogenic Opal	1.192	0.403	0.333	0.098
TOC	1.197	-0.332	0.435	0.051
Carbonate	-1.129	-0.743	-0.041	0.238
Pigments	0.991	-0.451	-0.390	-0.342
Sterols	1.152	-0.341	-0.351	-0.196
C/N	0.349	-0.196	-0.123	1.124
$\delta^{13}\text{C}$	-0.710	-0.683	0.399	-0.588
$\delta^{15}\text{N}$	-0.283	-0.055	1.083	-0.156
Diatoms	0.808	-0.381	0.371	0.559
Siliciclastics	1.032	0.799	-0.116	-0.360
Depth	-0.665	0.903	0.466	0.223
TN	1.141	-0.376	0.517	-0.114

PS97 Station #	PC1	PC2	PC3	PC4
139-2	-0.054	-0.367	-0.037	-0.294
135-1	-0.038	-0.425	0.009	-0.367
134-1	-0.256	-0.686	-0.266	0.076
132-2	-0.142	-0.204	-0.347	-0.603
131-1	-0.315	-0.693	-0.250	0.006
129-2	-0.425	-0.565	-0.102	-0.087
128-1	-0.442	-0.378	-0.199	0.397
122-2	-0.525	-0.270	-0.111	0.133
114-1	-0.743	0.115	0.204	-0.825
027-1	-0.586	-0.237	-0.007	-0.020
024-2	-0.583	0.021	-0.433	-0.747
022-1	-0.528	-1.742	1.244	-0.823
021-1	-0.803	-1.291	0.894	-0.878
020-1	-0.578	-0.461	0.091	-0.269
015-2	-0.919	-0.809	1.406	-1.509
096-1	-0.717	-0.437	-0.442	-0.313
095-1	-0.562	-0.174	-0.522	-0.064
094-1	-0.495	0.607	0.118	-0.089
097-1	-0.370	0.198	-0.361	-0.326
093-3	-0.443	0.435	0.128	-0.144
089-2	-0.387	0.978	-1.417	-0.554
085-2	-0.408	0.789	-0.133	-0.326
086-2	-0.452	0.519	-1.420	0.125
042-1	-0.202	0.837	1.314	0.395
084-2	-0.020	0.866	0.432	0.090
083-1	-0.251	0.843	0.195	0.196
044-1	-0.835	-1.118	-0.636	2.094
045-1	-0.849	-0.900	-0.463	2.456
046-6	-0.665	-0.256	-0.166	1.223
048-1	-0.279	0.732	0.197	0.149
049-2	-0.120	1.343	0.622	-0.053
080-2	0.118	0.924	0.300	0.107
079-1	0.171	0.973	2.027	0.142
052-3	-0.494	0.635	-0.301	0.116
053-1	0.425	0.989	0.028	0.623
077-1	0.340	1.189	0.198	0.648
074-1	0.021	0.858	-0.424	-0.085
059-1	0.700	-0.111	-0.142	-0.003
060-1	0.889	-0.353	-0.415	-0.964
061-1	1.109	-0.152	-1.340	-0.358
062-1	0.441	0.090	-0.293	-0.400
065-2	0.920	-0.326	-0.265	-0.730
067-2	0.382	0.213	-0.759	-0.598
069-1	1.414	-0.395	0.627	0.503
071-2	1.217	-0.401	-1.473	-0.922
054-2	0.891	-0.037	0.740	0.426
055-2	0.469	-0.434	-0.017	0.114
056-1	1.425	-0.847	0.295	0.059
068-2	1.704	-0.803	0.347	1.081
072-2	1.406	-0.135	0.501	0.144
073-2	0.391	0.060	0.793	0.386
Eigenvalues	0.442	0.141	0.107	0.098
Cumulative %	44.2	58.3	69.0	78.8
Total variance	1			



Anexo 2. Datos no publicados.

Tabla 1. Ubicación de las muestras de fitodetrito, profundidad del agua, tipo de sedimento (reporte de crucero Lamy, 2016), indicadores orgánicos e inorgánicos, del margen continental de chileno y el Estrecho de Bransfield (*BS*) MUC 67= sacatestigo múltiple de 12 tubos (diámetro interior 6 cm, longitud 60 cm); *SAZ*= Zona Subantártica y *sSIZ*= Zona de Hielo Marino Estacional. *Chl a*= clorofila *a*, *phae*= feopigmentos.

Zone	Area	PS97 Station #	Latitude	Longitude	Gear	Water depth (m)	Sediment type	Opal (wt. %)	Chl <i>a</i> (µg/g)	Phae (µg/g)	Total pigments (µg/g)	chl <i>a</i> : phae	Total sterols (µg/g)
SAZ	Continental margin	027-1	54° 23.05' S	74° 36.30' W	MUC 67	2349.2	Foram-bearing nanno ooze	0.8	0.201	2.23	2.4	0.090	1.3
		020-1	55° 30.79' S	71° 38.22' W	MUC 67	2104.3	Foram nanno ooze	3.7	0	5.38	5.4	0	3.4
		015-2	55° 43.89' S	70° 53.55' W	MUC 67	1886.3	Foram nanno ooze	3.3	0.618	5.44	6.1	0.114	1.6
sSIZ	BS	068-2	63° 10.05' S	59° 18.12' W	MUC 67	793.6	Diatom-bearing silty clay	15.6	7.028	52.94	60.0	0.133	9.7
		056-1	63° 45.42' S	60° 26.51' W	MUC 67	633.4	Silt-bearing diatomaceous clay	6.5	38.909	138.27	177.2	0.281	8.9



