

POSTGRADOS EN OCEANOGRAFÍA

**DEPARTAMENTO DE OCEANOGRAFÍA
FACULTAD DE CIENCIAS NATURALES Y OCEANOGRÁFICAS**

TESIS DE GRADO

DOCTORADO

**Comité
Programa de Postgrados en Oceanografía**

Diciembre 2025



UNIVERSIDAD DE CONCEPCIÓN

FACULTAD DE CIENCIAS NATURALES Y OCEANOGRÁFICAS

Programa de Postgrados en Oceanografía

**VARIABILIDAD TEMPORAL DE LA CONCENTRACIÓN
DE METANO DISUELTO EN EL SISTEMA DE
AFLORAMIENTO COSTERO DE CHILE CENTRAL**

Tesis para optar al grado de Doctor en Oceanografía

POR: SANDY ELIZABETH DEL ROCIO TENORIO SÁNCHEZ

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

Concepción, Chile
Diciembre, 2025

Universidad de Concepción
Dirección de Postgrado

La Tesis de “*Doctorado en Oceanografía*” titulada “*VARIABILIDAD TEMPORAL DE LA CONCENTRACIÓN DE METANO DISUELTO SUPERFICIAL Y SU INTERCAMBIO EN EL SISTEMA DE AFLORAMIENTO COSTERO DE CHILE CENTRAL*”, de la Srta. *SANDY ELIZABETH DEL ROCIO TENORIO SÁNCHEZ* y realizada bajo la Facultad de Ciencias Naturales y Oceanográficas, Universidad de Concepción, ha sido aprobada por la siguiente Comisión de Evaluación:

Dra. Laura Farías
Profesora Guía
Departamento de Oceanografía
Universidad de Concepción

Dra. Camila Fernández
Miembro Comité de Tesis
Departamento de Oceanografía
Universidad de Concepción

Dr. Diego Narváez
Miembro Comité de Tesis
Departamento de Oceanografía
Universidad de Concepción

Dr. Rodrigo Torres
Evaluador Externo
Centro de Investigaciones en
Ecosistemas de la Patagonia – CIEP

Dra. Pamela Hidalgo
Directora
Programas de Postgrados en Oceanografía
Universidad de Concepción

AGRADECIMIENTOS

Agradecer infinitamente a mi profesora guía Dra. Laura Farías, por su manifiesto compromiso para conmigo. Destaco de ella su entusiasmo, inteligibilidad, agudeza mental y objetividad, características que fueron necesarias en la orientación para el desarrollo de esta tesis.

Al laboratorio de biogeoquímica isotópica; donde llevé a cabo los análisis de gases y nutrientes, especialmente a Karen Sanzana, compañera del laboratorio, por su colaboración, apoyo y buena disposición en el trabajo de laboratorio.

Al Laboratorio de Oceanografía Física (COPAS Coastal) del Dr. Diego Narváez, por el apoyo brindado, especialmente a Marcos Avendaño, Víctor Mora y Marcelo Ramírez, por la instalación y mantenimiento de los sensores oceanográficos. Su dedicación y compromiso en el trabajo realizado fueron indispensables para el desarrollo de esta tesis.

Al Dr. Diego Narváez y Dr. Luis Soto, por su tiempo y dedicación en la preparación y redacción del manuscrito. A los miembros del comité, por sus comentarios y sugerencias para la mejora de esta tesis.

Agradecer al Proyecto UCO 1866, a la Agencia Nacional de Investigación y Desarrollo (ANID), Centro de Ciencia del Clima y Resiliencia (CR)² por financiar mis estudios en el Programa Doctorado en Oceanografía.

A mis amig@s y compañer@s: A Rosmery, Diego y Edson P., por haber sido un espacio seguro y apoyo fundamental en momentos difíciles, me motivaron a seguir adelante. A Fernando y Diego, por haber creado los sábados de Sandy, llenos de risas, comida, películas y reflexión. A Milagros, Mónica, Yosvany, Maibelin, Roxana, Claudia, Marco, Iván, Flavio Y Edson G., por su amistad, complicidad y compañerismo, sin duda alguna, nos regalamos experiencias inolvidables. Y a todos aquell@s que, con acciones y palabras, me hicieron reflexionar, aprender y continuar. Gracias.

Índice de Contenidos

CURRICULUM VITAE	X
RESUMEN	XI
1. INTRODUCCIÓN.....	1
1.1. CARACTERÍSTICAS DEL METANO, CONTEXTO GLOBAL Y CICLOS BIOGEOQUÍMICOS	1
1.2. ORIGEN Y PARADOJA DEL CH ₄ EN LA SUPERFICIE DEL OCÉANO.....	2
1.3. ESCALAS TEMPORALES DE PROCESOS OCEANOGRÁFICOS Y FORZANTES ATMOSFÉRICOS QUE CONTROLAN LA CAPA SUPERFICIAL DEL OCÉANO.	6
2. HIPÓTESIS Y OBJETIVOS	13
2.1. HIPÓTESIS	13
2.2. OBJETIVO GENERAL	14
2.3. OBJETIVOS ESPECÍFICOS	14
3. MATERIAL Y MÉTODOS.....	15
3.1. ÁREA DE ESTUDIO	15
3.2. ESTACIONES Y FRECUENCIAS DE MUESTREO.....	16
3.3. CAPÍTULO 1. EVALUAR LAS VARIACIONES DE CORTO PLAZO (DIARIO Y SINÓPTICO) DE LA CONCENTRACIÓN DE CH ₄ SUPERFICIAL EN LA ZONA COSTERA DE CHILE CENTRAL.....	19
3.3.1. <i>Observación continua de variables oceanográficas y biogeoquímicas.</i>	19
3.3.2. <i>Post procesamiento del Raw data de metano.</i>	20
3.3.3. <i>Metano disuelto y conversión de ppm a nM</i>	21
3.3.4. <i>Validación del sensor de metano</i>	21
3.3.5. <i>Espectro de Wavelet</i>	22
3.3.6. <i>Componentes del viento y estrés del viento (t)</i>	22
3.4. CAPÍTULO 2. DETERMINAR Y COMPARAR ESTIMACIONES FLUJOS DE CH ₄ DERIVADAS DE SERIES DE ALTA (HORARIAS) Y BAJA FRECUENCIA (MENSUALES) PARA CUANTIFICAR EL SESGO POR SUBMUESTREOS Y LA REDUCCIÓN DE INCERTIDUMBRE EN EMISIONES COSTERAS.	24
3.4.1. <i>Flujos de metano en la interfaz océano-atmósfera</i>	24
3.4.2. <i>Análisis de incertidumbre de las series temporales.</i>	25
3.5. CAPÍTULO 3. IDENTIFICAR LOS PROCESOS/INTERACCIONES MICROBIANAS Y CONDICIONES OCEANOGRÁFICAS QUE FAVORECEN EVENTOS DE ACUMULACIÓN DE CH ₄ (“HOT MOMENTS”) EN LA CAPA SUPERFICIAL, MEDIANTE EXPERIMENTOS CONTROLADOS DE LABORATORIO.....	27
3.5.1. <i>Anomalías y hot moments de CH₄</i>	27
3.5.2. <i>Experimentos de reciclaje de CH₄ en viales GC a partir de comunidad planctónica fraccionada por tamaño y enriquecida con sustratos orgánicos</i>	28
3.5.3. <i>Experimentos de reciclaje de CH₄ en microcosmos a partir de la comunidad planctónica fraccionada por tamaño y enriquecida con sustratos orgánicos.</i>	29
3.5.4. <i>Análisis biológico y químico</i>	30

3.5.5. Tasas de reciclaje de metano	31
4. RESULTADOS	32
4.1 CAPÍTULO 1: EVALUAR LAS VARIACIONES DE CORTO PLAZO (DIARIO Y SINÓPTICO) DE LA CONCENTRACIÓN DE CH ₄ SUPERFICIAL EN LA ZONA COSTERA DE CHILE CENTRAL.	32
4.2 CAPÍTULO 2: DETERMINAR Y COMPARAR ESTIMACIONES FLUJOS DE CH ₄ DERIVADAS DE SERIES DE ALTA (HORARIAS) Y BAJA FRECUENCIA (MENSUALES) PARA CUANTIFICAR EL SESGO POR SUBMUESTREOS Y LA REDUCCIÓN DE INCERTIDUMBRE EN EMISIONES COSTERAS.....	50
4.3 CAPÍTULO 3: IDENTIFICAR LOS PROCESOS/INTERACCIONES MICROBIANAS Y CONDICIONES OCEANOGRÁFICAS QUE FAVORECEN EVENTOS DE ACUMULACIÓN DE CH ₄ (“HOT MOMENTS”) EN LA CAPA SUPERFICIAL, MEDIANTE EXPERIMENTOS CONTROLADOS DE LABORATORIO.	58
5. DISCUSIÓN	82
5.1. MONITOREO EN EL OCÉANO: DESDE CAMPAÑAS A BORDO HASTA TECNOLOGÍAS DE ALTA FRECUENCIA	82
5.2. VARIACIÓN ESTACIONAL DEL CH ₄ DISUELTO EN LA PLATAFORMA CONTINENTAL DE CHILE CENTRAL.	84
5.3. VARIACIÓN A CORTO PLAZO DEL CH ₄ DISUELTO EN UN PERIODO DE SURGENCIA DE COSTERA	85
5.4. PROCESOS BIOGEOQUÍMICOS E INTERACCIONES MICROBIANAS EN LA CAPA SUPERFICIAL OXIGENADA.....	88
5.4. MECANISMOS MICROBIANOS DE REGENERACIÓN DE CH ₄ EN LA SUPERFICIE DEL OCÉANO, BASADOS EN EXPERIMENTOS CONTROLADOS DE LABORATORIO.	90
5.5. INTERCAMBIO DE CH ₄ EN LA INTERFAZ OCÉANO-ATMÓSFERA EN PLATAFORMA CONTINENTAL BAHÍA SEMICERRADA DE CHILE CENTRAL	96
5.5.1. <i>En la plataforma continental</i>	96
5.5.2. <i>En la plataforma continental interna (Bahía Coliumo)</i>	100
5.6. EMISIONES DE METANO A LA ATMÓSFERA POR ECOSISTEMAS COSTEROS	102
5.7. INCERTIDUMBRE Y MEJORA DE LAS ESTIMACIONES LOCALES REGIONALES Y GLOBALES	105
CONTRASTACIÓN DE HIPÓTESIS.....	108
6. CONCLUSIONES	110
7. REFERENCIAS	112

Índice de Figuras

FIGURA 1. LÍNEA DE TIEMPO SOBRE AVANCES DE LA PARADOJA DEL METANO (ELABORACIÓN PROPIA).	4
FIGURA 2. LOCALIZACIÓN GEOGRÁFICA DE LA ESTACIÓN 18 (ST18) Y LA BOYA OCEANOGRÁFICA COSTERA, SITUADA SOBRE LA PLATAFORMA CONTINENTAL DE CHILE CENTRAL Y EN EL INTERIOR DE LA BAHÍA DE COLIUMO, RESPECTIVAMENTE, INFLUENCIADOS POR LOS RÍOS ITATA Y BÍOBIO.	18
FIGURA 3. ÍNDICE DE EL NIÑO EN LA REGIÓN 3.4; B. DISTRIBUCIÓN VERTICAL DE LA CONCENTRACIÓN DE METANO Y C. FLUJOS DE METANO HACIA LA ATMÓSFERA DURANTE 2007 – 2025 EN LA ESTACIÓN 18.	52
FIGURA 4. A. HISTOGRAMA DIARIO DE LOS FLUJOS HORARIOS Y ACUMULACIÓN DIARIA DE LOS FLUJOS DE CH ₄ EN LA BAHÍA DE COLIUMO DURANTE UN PERIODO DE SURGENCIA COSTERA (SEPT 2024 - FEB 2025). LA LÍNEA ROJA REPRESENTA EL PROMEDIO HORARIO DE LOS FLUJOS DE CH ₄ Y LA LÍNEA AZUL REPRESENTA LA ACUMULACIÓN DIARIA DE LOS FLUJOS DE CH ₄ . B. VELOCIDAD DEL VIENTO (M S-1) DURANTE UN PERIODO DE SURGENCIA COSTERA TOMADO DE LA ESTACIÓN METEOROLÓGICA DE DICHATO DEL DEPARTAMENTO DE OCEANOGRAFÍA DE LA UDEC. LA LÍNEA ROJA REPRESENTA EL PROMEDIO DIARIO DE LOS VIENTOS.	54
FIGURA 5. CLIMATOLOGÍA HORARIA DE LA A. RADIACIÓN (W/M2), B. TEMPERATURA DEL AIRE (°C), C. TEMPERATURA SUPERFICIAL DE LA BAHÍA DE COLIUMO, D. VIENTOS DE LA ESTACIÓN METEOROLÓGICA DE LA ESTACIÓN DE DICHATO, LAS FLECHAS EN NEGRO REPRESENTAN LA DIRECCIÓN DEL VIENTO (DE DONDE VIENE) Y E. FLUJOS CH ₄ EN LA BAHÍA DE COLIUMO DURANTE UN PERIODO DE SURGENCIA COSTERA (SEPT 2024 - FEB 2025). LA LÍNEA ROJA REPRESENTA EL PROMEDIO HORARIO DE LAS VARIABLES.	55
FIGURA 6. ESQUEMA SUGERIDO DE LOS MECANISMOS DE PRODUCCIÓN ÓXICA EN EL CICLO DEL METANO EN DOS PERÍODOS CONTRASTANTES DE PRODUCCIÓN PRIMARIA Y CONDICIONES OCEANOGRÁFICAS DURANTE LAS FASES DE LUZ Y OSCURIDAD, EN LOS QUE PARTICIPAN COMUNIDADES PLANCTÓNICAS POTENCIALES Y SUSTRATOS METILADOS PARA METABOLIZAR EL METANO EN LAS AGUAS SUPERFICIALES. (A) FASES II Y III O FINAL DE LA SURGENCIA O DURANTE EL PERIODO DE NO SURGENCIA Y (B) FASE I O PERIODO DE SURGENCIA. LA LÍNEA DISCONTINUA MUESTRA LA OXICLINA DE 100 μMOLL ⁻¹ , POR ENCIMA DE ESTA LÍNEA SE PRODUCE METANO ÓXICO. TMA: TRIMETILAMINA; MPN: ÁCIDO METILFOSFÓNICO.	95

Índice de Tablas

TABLA 1. LONGITUDES DE LAS SERIES MENSUALES Y DE ALTA FRECUENCIA DE FLUJOS DE METANO HACIA LA ATMÓSFERA.	26
TABLA 2. RESUMEN DE LA CONFIGURACIÓN DE LOS EXPERIMENTOS EN VIALES GC Y MICROCOSMOS CON DIFERENTES TRATAMIENTOS. NC: AGUA DE MAR CON PLANCTON NATURAL (CONTROL); <3 µM: PICOPLANCTON; <0,2 µM: FEMTOPLANCTON (CONTROL +); <0,2 µM + HgCl ₂ : FEMTOPLANCTON CON HgCl ₂ (CONTROL +); CC: CONCENTRADO DE PICOPLANCTON; Y LA ADICIÓN DE SUSTRATOS METILADOS (MPN: ÁCIDO METILFOSFÓNICO; TMA:TRIMETILAMINAS). LAS DIFERENTES FASES DEL PERÍODO DE PRODUCTIVIDAD SON LAS SIGUIENTES: PI - FASE I; PII - FASE II; Y PIII - FASE III.	28
TABLA 3. RESUMEN ESTADÍSTICO DE LAS INCERTIDUMBRES DEL FLUJO AIRE-MAR DE CH ₄ ESTIMADAS PARA LA SERIE MENSUAL.....	51
TABLA 4. RESUMEN ESTADÍSTICO DE LAS INCERTIDUMBRES DEL FLUJO AIRE-MAR DE CH ₄ ESTIMADAS PARA LA SERIE TEMPORAL DE ALTA FRECUENCIA.....	56
TABLA 5. FLUJOS DE METANO HACIA LA ATMÓSFERA EN DIFERENTES SISTEMAS DE SURGENCIA.....	97

Curriculum Vitae

Sandy Elizabeth del Rocio Tenorio Sánchez

Nacido el 13 de septiembre de 1993, en Ferreñafe, Perú

2010-2015: Bióloga Pesquera, Licenciada en Biología-Pesquería, Universidad Nacional Pedro Ruiz Gallo, Perú.

2018-2021: Magíster en Ciencias con Mención en Oceanografía, Universidad de Concepción, Chile.

2021-2025: Doctorado en Oceanografía, Universidad de Concepción, Chile.

PUBLICACIONES

Tenorio, S., Farías, L., Narváez, D., Soto-Mardones, L. (en revisión). Short-term variability of dissolved methane in surface waters of an upwelling bay off the central Chile”. Environmental Research Communications.

Tenorio, S. E., & Farías, L. (2024). Picoplanktonic methane production in eutrophic surface waters. Biogeosciences, 21(8), 2029–2050. <https://doi.org/10.5194/bg-21-2029-2024>

Farías, L., Tenorio, S., Sanzana, K., & Faundez, J. (2021). Temporal methane variability in the water column of an area of seasonal coastal upwelling: A study based on a 12 year time series. Progress in Oceanography, 195. <https://doi.org/10.1016/j.pocean.2021.102589>

ÁREAS DE INVESTIGACIÓN

Principal: Oceanografía química

Secundaria: Biogeoquímica

CRUCEROS OCEANOGRÁFICOS

- Serie de Tiempo (Kai-Kai II), Universidad de Concepción, Chile, 2018 - 2019.
- Fjord Flux, Crucero M179, enero-febrero 2022.

RESUMEN

Variabilidad temporal de la concentración de metano disuelto en el sistema de afloramiento costero de Chile central

Sandy Tenorio

Programa Doctorado en Oceanografía

Universidad de Concepción, 2025

Dra. Laura Farías, Profesora guía

El metano (CH_4) es un potente gas de efecto invernadero con un tiempo de residencia corto en la atmósfera (~ 10 años), por lo que cambios modestos en sus emisiones impactan el clima y los ciclos biogeoquímicos. En general, el océano actúa como fuente de CH_4 , con mayores emisiones en zonas costeras. Sin embargo, la dinámica variable del ecosistema, la limitada cobertura espacial y temporal, y las restricciones tecnológicas en las mediciones, generan grandes incertidumbres en el balance global oceánico, especialmente por la subrepresentación u omisión de hot spots/moments de CH_4 en la superficie, que no son capturados. En este contexto, antecedentes de metanogénesis metilotrófica se han propuesto para explicar la paradoja del CH_4 , al sostener que sustratos metilados pueden generar CH_4 en superficie.

El área de surgencia costera de Chile central (36°S), está forzada por la intensidad y la migración del anticiclón del Pacífico Sur, quien modula la surgencia costera estacional (primavera-verano), por la cual se advectan las Aguas Ecuatoriales Subsuperficiales ricas en CH_4 . No obstante, pulsos y relajaciones del viento favorables a la surgencia, jets costeros y bajas de presión que ocurren a escala sinóptica, y modifican procesos de estratificación/ mezcla vertical, pueden controlar la concentración y flujos de CH_4 hacia

la atmósfera. A esto se le suma, ciclos de radiación y diferencia térmica entre el océano y la atmósfera diaria, que gatillan una brisa marina y otros procesos.

La superposición de los diferentes procesos físicos y biogeoquímicos que ocurren a diferentes escalas controla la concentración y emisiones de CH₄. La presente tesis caracterizó la variabilidad temporal de CH₄ disuelto en la capa superficial del océano y sus flujos en la interfaz mar-atmósfera desde la escala estacional a la diurna, y discernir qué escala es la que impone mayor variabilidad; además de los procesos físicos y/o químicos que modulan la dinámica e intercambio de CH₄ hacia la atmósfera. Para ello, se analizaron una serie temporales de CH₄ mensual (18 años) y de alta frecuencia (horaria en una estación de surgencia) provenientes de la plataforma continental media (ST 18; 36° 0.802' S 73° 07.750' W) e interior (bahía Coliumo; 36°32' S 72° 56'W) del centro de Chile. Se aplicaron análisis de series temporales (wavelets y análisis de espectro singular, correlaciones cruzadas) para determinar escalas de variabilidad; y se realizaron experimentos de reciclaje de CH₄, enriquecidos con sustratos metilados en diferentes fases de la productividad y sometidos a fotoperiodos de 12h luz / 12h oscuridad para discernir sobre los procesos biogeoquímicos causantes de la acumulación de dicho gas.

La serie de tiempo mensual en la plataforma continental mostró variaciones de CH₄ entre 4,81 a 100,86 nM ($\bar{x} \pm DS = 30,65 \pm 15,44$ nM) con una débil estacionalidad asociada a la surgencia costera, mientras que la serie de alta frecuencia en la plataforma interior evidenció una marcada variación intraestacional, destacándose la escala sinóptica asociada a eventos activos y relajados de surgencia costera. Durante la surgencia activa, se advectan aguas frías, salinas y enriquecidas con CH₄, produciendo niveles promedios en superficie de $41,2 \pm 17,6$ nM), mientras que, durante la relajación, la concentración de CH₄ disminuye casi a la mitad ($\bar{x} \pm DS = 26,7 \pm 14,7$ nM). La variabilidad del CH₄ en escala diurna (~24 h) fue débil y se relaciona negativamente con el ciclo de la brisa marina

y la radiación solar. Los resultados ponen en evidencia que la variabilidad sinóptica en la concentración e intercambio de CH₄ supera a la variabilidad estacional.

Los resultados de experimentos de reciclaje de CH₄ en aguas superficiales evidenciaron una producción (acumulación) de CH₄ netamente biológica, donde el picoplancton mostró un rol activo en la producción tanto en luz de luz como de oscuridad. En otoño-invierno (periodo no favorable a la surgencia), las bacterias heterótrofas metabolizaron ácido metilfosfónico (MPn), produciendo CH₄ como subproducto; mientras que *Synechococcus spp.*, fue responsable de la regeneración de CH₄ a través de la fotosíntesis. En primavera-verano (periodo favorable a la surgencia), los picoeucariotas metabolizaron principalmente trimetilaminas (TMA). Esto pone de manifiesto que los diferentes componentes del picoplancton son fundamentales en el reciclaje de sustratos metilados y es una potencial fuente para la formación de hot spot/moments que mantiene la capa superficial sobresaturada en CH₄, a esto se le suman procesos advectivos predominantemente en la escala sinóptica que llevan a la superficie aguas ricas CH₄

Respecto a las emisiones, se observó que la zona costera es una fuente importante de CH₄, con un gradiente costa-océano. La plataforma interior emitió el doble (1,6 y 94 $\mu\text{mol m}^{-2} \text{d}^{-1}$) de CH₄ en comparación con la plataforma continental (0,6 y 47,02 $\mu\text{mol m}^{-2} \text{d}^{-1}$), representando un hot spot de CH₄ importante para la zona, especialmente durante el periodo favorable a la surgencia (primavera-verano) con flujos medios de 18,8 $\mu\text{mol m}^{-2} \text{d}^{-1}$ (10 m) y 10,5 $\mu\text{mol m}^{-2} \text{d}^{-1}$ (90 m), respectivamente. Al integrar espacialmente, el inventario regional de emisiones de CH₄ durante el periodo favorable a la surgencia fueron de ~0,27 Gg CH₄ (0 – 20 m) y 1,4 Gg CH₄ (20 – 200 m), observándose una mayor dominancia en la plataforma continental debido a una mayor superficie (~90 %).

La evaluación multiescalar, refleja claramente que la serie mensual y de alta frecuencia, aun cuando ambas explican la dinámica de un ambiente similar, la capacidad

de observación de procesos difiere sustantivamente, por ello, para reducir incertidumbre en ambientes dinámicos como las zonas costeras, es importante las observaciones de alta frecuencia ya que complementan y captan la dinámica real del CH₄, reduciendo las incertidumbres y contribuyen a mejorar los modelos y proyecciones climáticas.

Palabras claves: metano, bahía costera, surgencia, serie de tiempo a alta frecuencia, Chile central, Coliumo.

ABSTRACT

Temporal variability of dissolved methane concentration in the coastal upwelling system
of central Chile

Sandy Tenorio

Doctoral Program in Oceanography

University of Concepción, 2025

Dr. Laura Farías, Advisor

Methane (CH_4) is a potent greenhouse gas with a short residence time in the atmosphere (~ 10 years), so modest changes in its emissions impact the climate and biogeochemical cycles. In general, the ocean acts as a source of CH_4 , with higher emissions in coastal areas; however, the variable dynamics of the ecosystem, limited spatial and temporal coverage, and technological constraints generate great uncertainties in the ocean balance, especially due to the omission of hot spots/moments on the surface, which are only captured sporadically. In this context, theories of methylotrophic methanogenesis have been proposed to explain the CH_4 paradox, arguing that the oxidation of methylated substrates can generate CH_4 and maintain supersaturations in the oxygenated surface layer.

The coastal upwelling area of central Chile (36°S) is driven by the intensity and migration of the South Pacific anticyclone, which modulates a southerly wind regime and thus a marked seasonal cycle: in spring and summer, Subsurface Equatorial Waters advect, and in autumn and winter, Subantarctic Waters intrude. Wind pulses and relaxations, coastal jets, and low-pressure systems occur on a synoptic scale, modifying stratification and vertical mixing. The radiation cycle and thermal difference between the ocean and the atmosphere trigger a sea breeze that dominates the system's diurnal variability. The

overlap of different physical and biological processes occurring at different scales controls CH₄ concentration and emissions.

This study characterized the temporal variability of dissolved CH₄ in the ocean surface layer and its fluxes at the sea-atmosphere interface from the interannual to the diurnal scale, describing the physical-biogeochemical processes that modulate its dynamics, and using experiments to discern the biological processes that allow the formation of hot spots on the surface of the upwelling zone of central Chile. To this end, a 12-year monthly series and a high-frequency series characterizing the outer platform (ST 18; 36° 0.802' S 73° 07.750' W) and inner platform (Coliumo Bay; 36°32' S 72° 56' W) of a coastal area in central Chile were integrated. Time series analyses (wavelets and singular spectrum analysis, cross-correlations) and experiments enriched with methylated substrates at different stages of productivity and subjected to photoperiods of 12 hours of light/12 hours of darkness were applied.

Monthly series on the continental shelf showed CH₄ variations between 4.81 and 100.86 nM ($\bar{x} \pm SD = 30.65 \pm 15.44$ nM), with strong interannual variability associated with climatic events such as ENSO, with weak seasonality possibly masked by dynamic processes that escape the monthly frequency. The high-frequency series on the inner shelf showed marked intrastationary variation, where synoptic-scale processes such as upwelling and non-upwelling (relaxed and downwelling) events occur. During active upwelling, cold, saline, and CH₄-enriched waters advect, producing higher CH₄ concentrations ($\bar{x} \pm DS = 41.2 \pm 17.6$ nM), while during relaxation, CH₄ decreased by almost half ($\bar{x} \pm DS = 26.7 \pm 14.7$ nM). The diurnal scale (~24 h) was weak and negatively correlated with the sea breeze cycle and solar radiation.

Results of experiments showed a purely biological process in the production of CH₄, highlighting picoplankton as the main contributor to this process, both in light and

dark conditions. In autumn-winter (a period not favorable for upwelling), heterotrophic bacteria metabolized methylphosphonic acid (MPn) and formed CH₄ as a sub product, while *Synechococcus spp.* was responsible for the regeneration of CH₄ through photosynthesis. In spring-summer (a period favorable to upwelling), picoeucaryotes metabolized TMA. This shows that picoplankton is fundamental in the recycling of methylated substrates and is a potential source for the formation of hot spots/moments, maintaining the surface layer supersaturated.

Regarding CH₄ emissions, the coastal zone was identified as a significant source of CH₄, with a coast-ocean gradient. The inner shelf exhibited approximately twice the CH₄ fluxes (1.6 and 94 $\mu\text{mol m}^{-2} \text{d}^{-1}$) observed over the continental shelf (1.27 and 47.02 $\mu\text{mol m}^{-2} \text{d}^{-1}$), making it a significant hot spot for the region. This contrast was particularly pronounced during the upwelling-favorable period (spring-summer), when mean fluxes reached 18.8 $\mu\text{mol m}^{-2} \text{d}^{-1}$ over the inner shel (10 m) and 10.5 $\mu\text{mol m}^{-2} \text{d}^{-1}$ over the continental shelf (90 m). when spatially integrated, the regional inventory of CH₄ emissions during the upwelling- favorable period was ~0,27 Gg CH₄ for the 0 – 20 m depth range and 1,4 Gg CH₄ for the 20 – 200 m range, with emissions being dominated by the continental shelf due to its much larger surface area (~90%).

The multiscale assessment clearly shows that the monthly and high-frequency series, even though both explain the dynamics of a similar environment, differ substantially in their ability to observe processes. Therefore, to reduce uncertainty in dynamic environments such as coastal areas, high-frequency observations are important as they complement and capture the real dynamics of CH₄, reducing uncertainties and contributing to improving climate models and projections.

Keywords: methane, coastal bay, upwelling, high-frequency time series, central Chile, Coliumo.

1. INTRODUCCIÓN

1.1. Características del metano, contexto global y ciclos biogeoquímicos

El metano (CH_4) es un gas traza orgánico cuyo potencial de calentamiento global es 28–34 veces mayor que el del CO_2 , aunque su concentración atmosférica es mucho menor (1,9 ppm frente a 420 ppm de CO_2). Es el segundo gas de efecto invernadero (GEI) más importante, con un forzamiento radiativo de $0,65 \text{ W/m}^2$, en comparación con los $2,17 \text{ W/m}^2$ de CO_2 (IPCC, 2021). El CH_4 tiene un tiempo de vida en la atmósfera de 10 a 12 años en promedio, determinado por el balance entre sus fuentes y sumideros. Dada su corta permanencia, las reducciones en sus emisiones generan una respuesta climática rápida y tangible, lo que lo convierte en un gas clave para las estrategias de mitigación a corto y mediano plazo (Denman et al., 2007; Folberth et al., 2025; Harmsen et al., 2020).

No obstante, a pesar de su relevancia climática, existen grandes incertidumbres en el presupuesto global de CH_4 (Saunois et al., 2025), especialmente en ambientes naturales como los océanos (Bakker et al., 2014; Rosentreter et al., 2021; Saunois et al., 2025), cuyos sedimentos constituyen un gran reservorio de CH_4 (Saunois et al., 2025; Wallmann et al., 2012). Las estimaciones de las emisiones oceánicas globales de CH_4 han variado ampliamente, desde 4 hasta $45 \text{ Tg CH}_4 \text{ año}^{-1}$ (Bates et al., 1996; Rhee et al., 2009; Wuebbles and Hayhoe, 2002), reduciéndose a rangos más acotados, entre 6 y $20 \text{ Tg CH}_4 \text{ año}^{-1}$ (Saunois et al., 2025).

Se estima que más del 75% de las emisiones oceánicas provienen de zonas costeras (Bange et al., 1994; Weber et al., 2019). Estas zonas actúan como “hotspots” debido a su alta productividad biológica, intensa remineralización de materia orgánica, los aportes continentales y la interacción dinámica entre procesos físicos y biogeoquímicos (Farías et al., 2021b; Kock et al., 2008; Rosentreter et al., 2018; Upstill-goddard et al., 2000).

Esta variabilidad se debe en parte a las metodologías utilizadas para la estimación de las emisiones: top down y bottom up (Kirschke et al., 2013; Saunois et al., 2016b, 2020, 2025), a la dinámica altamente cambiante de la atmósfera y el océano, y a los procesos biogeoquímicos de producción y consumo de este gas (Reeburgh, 2007). A ello se suma la escasa resolución temporal y espacial de los datos, ya que, a diferencia del CO₂ y el N₂O, el CH₄ es uno de los GEI menos estudiados en el océano, especialmente en el hemisferio sur (Wilson et al., 2020).

1.2. Origen y paradoja del CH₄ en la superficie del océano

En el océano, el CH₄ disuelto tiene dos orígenes: i) el CH₄ biogénico, formado por el proceso de metanogénesis, que proviene de la respiración anaeróbica de la materia orgánica y es llevada a cabo por las arqueas metanogénicas en ambientes anóxicos, como los sedimentos marinos superficiales, zona de mínimo de oxígeno y las zonas costeras eutrofizadas, y ii) el CH₄ termogénico, originado por la degradación térmica de la materia orgánica (MO) enterrada profundamente en los sedimentos, bajo condiciones de alta presión y alta temperatura. Este puede llegar a la columna de agua a través de emanaciones submarinas (seeps), márgenes continentales activos y algunas zonas costeras o fiordos (Floodgate and Judd, 1992; Liu and Whitman, 2008; Stolper et al., 2014).

El CH₄ disuelto antes de alcanzar la interfaz océano-atmósfera, es oxidado y consumido por el proceso de metanotrofia (Reeburgh, 2007), llevado a cabo por organismos metanótrofos como arqueas y bacterias, tanto en ambientes anóxicos como óxicos, los cuales actúan como filtro natural y eficiente de CH₄ en el océano (Fenibo et al., 2023; Mao et al., 2022).

El CH₄, a pesar de tener un origen biogénico y termogénico principalmente en sedimentos, ha sido encontrado en concentraciones relativamente altas en la superficie del océano en condiciones óxicas, razón por la cual se ha descrito a este fenómeno como “paradoja del CH₄ oceánico” (Reeburgh, 2007). Las primeras hipótesis surgieron en la década de 1970 (Fig. 1), donde se propone una producción biológica *in situ* relacionado con el fitoplancton (Scranton and Brewer, 1977), el intestino de los peces (Oremland, 1979), micro nichos del material particulado (Karl and Tilbrook, 1994) y del zooplancton (De Angelis and Lee, 1994). No obstante, estas vías son insuficientes para sostener una alta sobresaturación de CH₄ en la capa superficial y los flujos positivos hacia la atmósfera (Wäge et al., 2020). En la figura 1 se muestra una línea de tiempo sobre los principales avances de la paradoja del CH₄.

La producción óxica de CH₄ toma mayor importancia con la hipótesis fosfonato-metano (Fig. 1), la cual propone que compuestos metilados como el ácido metilfosfónico (MPn) podría estar involucrado en las vías de formación de CH₄ bajo condiciones oxigenadas (Karl et al., 2008); esto ocurre como una estrategia para los microorganismos heterotróficos que viven en ambientes limitados por fósforo (P) como fosfato (e.g. giros), degradando el compuesto fosfonatado (e.g. MPn) para adquirir el P inorgánico e incorporarlo a su crecimiento celular y liberar CH₄ como subproducto (Repeta et al., 2016). Además, la metabolización de ésteres polisacáridos de ácidos fosfónicos presentes en la fracción semi-lábil de la materia orgánica disuelta puede contribuir adicionalmente a la producción de CH₄ (Repeta et al., 2016).

Evidencias genómicas respaldan esta hipótesis, donde se ha evidenciado que diversos microorganismos marinos tienen la maquinaria enzimática necesaria para degradar compuestos fosfonatados y liberar CH₄ en ambientes óxicos (Metcalf et al., 2012; Sun et al., 2011). Además, Arqueas como *Nitrosopumilus maritimus* puede sintetizar MPn (Metcalf et al., 2012). Este rápido recambio (turnover) de producción y

degradación de MPn podría explicar por qué sus concentraciones en el agua de mar son muy bajas o incluso indetectables (Lohrer et al., 2020).

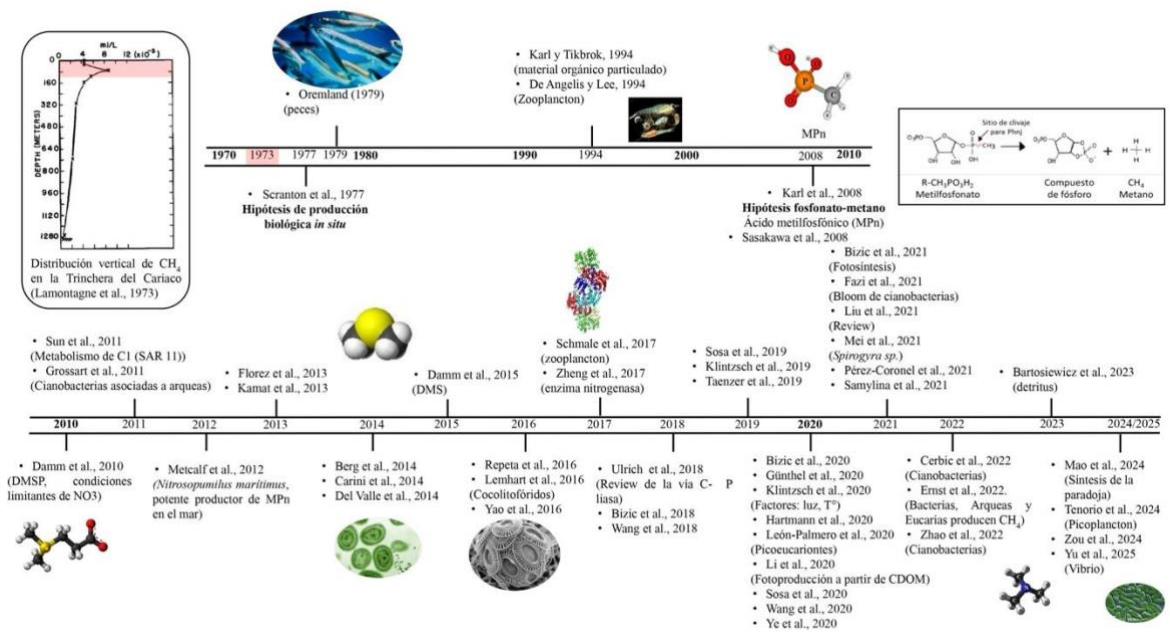


Figura 1. Línea de tiempo sobre avances de la paradoja del metano (Elaboración propia).

Otros compuestos osmolíticos producidos por la biota marina, como el dimetilsulfoniopropionato (DMSP) o las metilaminas, también están involucrados en la producción de CH_4 óxico (Fig. 1). Se ha observado que la adición de DMSP produce CH_4 (Florez-Leiva et al., 2013), aunque las vías y mecanismos de este proceso aún son poco detallados. De forma similar, también se ha evidenciado que la adición de metilaminas genera CH_4 , aunque sus tasas de producción son muy bajas en ambientes ricos en nutrientes, como las zonas de surgencia, en comparación con ambientes limitantes en nutrientes, como los giros oceánicos (Bižić-Ionescu et al., 2018).

Las correlaciones entre el CH₄ y la clorofila (Lamontagne et al., 1973), encontradas en diversos ambientes (Bizic, 2021; Cerbin et al., 2022; Günthel et al., 2020; Klintzsch et al., 2023; Mao et al., 2024) sugirieron tempranamente la posibilidad de producción de CH₄ por el fitoplancton marino (Berg et al., 2014; León-Palmero et al., 2020). Experimentos en laboratorio corroboran esta hipótesis mediante el uso del ¹³C, confirmando que algunas algas marinas (e.g. haptofitas) producen CH₄ utilizando el bicarbonato (Klintzsch et al., 2023) o compuestos de azufre metilado (Lenhart et al., 2016). Del mismo modo, cianobacterias que fijan N pueden producir CH₄ (Bižić et al., 2020) cuando expresan la enzima nitrogenasa de Fe (Zheng et al., 2017), a ello se le suma que géneros importantes como *Prochlorococcus* y *Synechococcus* convierten el carbono inorgánico fijado en CH₄ en condiciones de luz (Bižić et al., 2020; Klintzsch et al., 2020; León-Palmero et al., 2020), poniendo en relieve el papel fundamental de los fotoautótrofos en este proceso. Por otra parte, organismos del picoplancton heterótrofo han demostrado producir CH₄ en condiciones de oscuridad (Tenorio and Farías, 2024), lo que revela una compleja interacción entre procesos autotróficos y heterotróficos.

Además de la producción biológica, también existe una producción abiótica, donde el CH₄ se forma a partir de la fotooxidación de la materia orgánica disuelta cromófora o coloreada (Li et al., 2020). Reciente investigación plantea la hipótesis de la formación no enzimática de CH₄ inducido por especies reactivas del oxígeno (ROS), que es un proceso que se da en todos los organismos vivos y solo se requieren ROS, hierro libre y donantes adecuados de grupos metilo (-CH₃) para formar CH₄ (Ernst et al., 2022).

1.3. Escalas temporales de procesos oceanográficos y forzantes atmosféricos que controlan la capa superficial del océano.

Los procesos oceanográficos varían en el tiempo y el espacio debido a una combinación de factores atmosféricos y oceanográficos (Dickey, 1991). Del mismo modo, los procesos ecológicos en el océano son complejos y pueden implicar desfases temporales e interacciones diversas que no son fácilmente discernibles (Benway et al., 2019). En este sentido, las mediciones discretas de gases como el CH₄ han aportado información clave sobre su variabilidad en el océano (Bange et al., 2010; Farías et al., 2021b; Ma et al., 2020). No obstante, persisten grandes incertidumbres respecto a sus fluctuaciones en diferentes escalas temporales (desde días hasta años) y espaciales, que abarcan desde metros (termoclinas, oxiclinas) hasta cientos de metros (estructuras de mesoescala como remolinos, frentes y surgencia). Estas brechas se deben a la escasa disponibilidad de observaciones *in situ* de largo plazo (Wilson et al., 2020), a limitaciones tecnológicas (Boulart et al., 2010) y complejidad del reciclaje biogeoquímico del CH₄ (Reeburgh, 2007), particularmente en la capa superficial del océano.

Programas de observación a largo plazo han aportado información clave sobre el funcionamiento de los ecosistemas marinos (Benway et al., 2019; Valdés et al., 2002, 2021). Sin embargo, existen pocas series de tiempo de larga duración para el CH₄ disuelto (Bange et al., 2010; Capelle and Tortell, 2016; Farías et al., 2021b; Ma et al., 2020; Sudheesh et al., 2020; Wilson et al., 2017). Esos estudios tienen baja frecuencia de muestreo, se centran en variaciones intra-estacionales (Atkinsont and Richards, 1967; Bange et al., 1994, 1998; Berner et al., 2003; Kock et al., 2008; Lamontagne et al., 1973; Weller et al., 2013), estacionales (Borges et al., 2017; Farías et al., 2021b; Jakobs et al., 2014; Sudheesh et al., 2020) e interanuales (Farías et al., 2021b; Wilson et al., 2017). Esta limitación dificulta la caracterización de procesos de corta duración (e.g. formación de hot

moments), los cuales pueden resolverse mediante mediciones de alta frecuencia, disminuyendo las incertidumbres en las emisiones locales, regionales y globales de CH₄.

En este contexto, los procesos que ocurren a escala anual, están asociados principalmente a la estacionalidad atmosférica y oceánica. En los Sistemas de Surgencia de Borde Oriental (EBUS, por sus siglas en inglés), dominados por sistemas de alta presión (Strub et al., 1998), la circulación atmosférica y oceánica alterna entre períodos favorables (primavera-verano) y no favorables a la surgencia (otoño-invierno), que modulan la estabilidad de la columna de agua (Sobarzo et al., 2007), la oxigenación, la disponibilidad de nutrientes (Graco et al., 2017) y con ello, los procesos de producción y oxidación del CH₄ (Farías et al., 2021b; Kock et al., 2008).

La ruptura de los ciclos estacionales recurrentes da origen a una variabilidad interanual, producto del acoplamiento dinámico entre el océano y la atmósfera, dominada por procesos climáticos de gran escala como (i) El Niño – Oscilación del Sur (ENSO), que debilita la surgencia, reduce el aporte de Aguas Ecuatoriales Subsuperficiales (AESS) y por ende reduciría las concentraciones de CH₄; mientras que durante La Niña, se fortalece la surgencia, hay mayor aporte de AESS y por lo tanto podría acumular CH₄ en la superficie y potenciaría su intercambio con la atmósfera (Montecino and Lange, 2009; Shaffer et al., 1999; Strub et al., 2013). Además, se destacan eventos como precipitación extrema (Campos and Rondanelli, 2023; Montecinos et al., 2011) y descarga continental (Masotti et al., 2018; Saldías et al., 2012), que irrumpen la variabilidad anual.

Por otro lado, caracterizados por su marcada estacionalidad, alta productividad y dinámica oceanográfica, los EBUS constituyen laboratorios naturales para estudiar el CH₄. En este sentido, en el periodo favorable a la surgencia (primavera-verano), donde predominan vientos sur (hacia el ecuador) a lo largo de la costa (Garreaud et al., 2011), se genera un transporte fuera de la costa de aguas superficiales (transporte de Ekman), que

es compensada por el ascenso de Aguas Ecuatoriales Sub Superficiales (AESS) densas, con mayor salinidad, frías, ricas en nutrientes y GEI (e.g. CO₂, CH₄), pero bajas en oxígeno (Sobarzo et al., 2007). De esta manera, la capa superficial se fertiliza, lo que permite una alta productividad, la formación de zonas mínimas de oxígeno y condiciones favorables para la producción bentónica de CH₄ (Graco et al., 2007). En contraste, en el periodo no favorable a la surgencia, donde predominan vientos norte (hacia el polo) (Garreaud et al., 2011), el transporte de Ekman ocurre hacia la costa, provocando un hundimiento de las aguas superficiales y la intromisión de Aguas Subantárticas (ASA), menos densas, menos salina, más oxigenadas y con menos carga de nutrientes (Silva et al., 2009). De esta forma la columna de agua se ventila o se homogeniza (Chavez et al., 2008).

Bajo el contexto estacional, el microplancton (e.g. cadenas de diatomeas) contribuye con un ~70% a la biomasa de fitoplancton durante el periodo favorable a la surgencia (Testa et al., 2018). En este periodo, la gran cantidad de MO disponible podría favorecer la producción de CH₄. Sin embargo, la surgencia también promueve la sobresaturación de CH₄ en la capa superficial, incrementando su desgasificación, traduciéndose en altos flujos de CH₄ hacia la atmósfera (Farías et al., 2021b; Kock et al., 2008). Por otro lado, el nano (nanoflagelados heterotróficos) y picoplancton (cianobacterias) dominan en el periodo final y no favorable a la surgencia (Testa et al., 2018; Vargas et al., 2007). Durante este periodo, la capa superficial también está sobresaturada de CH₄, hecho posiblemente originado por producción de CH₄ *in situ* dado por cianobacterias (Bižić et al., 2020). A pesar de estos patrones, no se ha evidenciado una clara relación en los flujos de ambos periodos (Farías et al., 2021b), probablemente al solapamiento de procesos físicos y biológicos que no son captados mediante muestreos mensuales (Dølven et al., 2022a; Roth et al., 2022).

A escala intra-estacional, en los meses de transición entre periodos estacionales, favorables o no a la surgencia, debido al desarrollo de las condiciones atmosféricas asociada al debilitamiento o fortalecimiento de los vientos a lo largo de la costa (Ancapichun and Garcés-Vargas, 2015; Trautman and Walter, 2021); se generan condiciones biológicas importantes, como el cambio de la composición fitoplanctónica desde el microplancton al nano y picoplancton (Anabalón et al., 2007; Testa et al., 2018), que son organismos claves en la producción de CH₄ (Florez-Leiva et al., 2013; Lenhart et al., 2016).

En la escala sinóptica se destaca: (i) la variabilidad meteorológica como los pulsos de vientos y bajas de presión, que modulan estratificación y la mezcla superficial, la intensidad de la surgencia y lluvias intensas (Aguirre et al., 2021; Garreaud et al., 2011; Paduan et al., 2018; Pérez-Santos et al., 2014); (ii) mezcla vertical forzada por eventos de tormenta o ríos atmosféricos (García-Santos et al., 2025; Garreaud et al., 2024; Zhu and Newell, 1998); (iii) variaciones en la oxigenación/desoxigenación de la columna de agua (Hernández-Miranda et al., 2012; Herrera-Becerril et al., 2022; Merma-Mora et al., 2024) producto del ascenso de aguas hipóxicas asociado a la surgencia, lo que intensifica el flujo de GEI hacia la superficie y favorece su emisión hacia la atmósfera (Aguirre et al., 2021); (iv) entrada de materia orgánica desde el continente debido a descargas de lluvias intensas, que estimulan la actividad microbiana y la degradación de la materia orgánica y favorecen la producción de CH₄ (Rao and Sarma, 2017); (v) floraciones fitoplanctónicas (Jacques-Cooper et al., 2023), que oxigenan la superficie y de acuerdo a la sucesión fitoplanctónica (Lenhart et al., 2016), media la producción de CH₄ (Klintzsch et al., 2020).

Es importante destacar que durante el periodo favorable a la surgencia (primavera-verano), se presentan eventos relajados y activos de la surgencia (Send et al., 1987), debido a la alternancia de periodos activos de vientos S y periodos de calma o relajados, cuando se debilitan los vientos del S (Aguirre et al., 2021a; Bailey & Chapman, 1991). Ambos

eventos cambian la productividad biológica, la estructura y composición de la comunidad planctónica (Daneri et al., 2012), la química del agua de mar (Aguirre et al., 2021) y la dinámica de la capa superficial (Bailey and Chapman, 1991). Estos eventos se pueden ver intensificados por la presencia jet costeros que generan presión hacia el norte (Ecuador), favoreciendo los eventos de surgencia (Muñoz and Garreaud, 2005); por el contrario, se pueden ver debilitados por bajas de presión o vaguadas costeras, que debilitan los vientos del S e intensifican los vientos del N, favoreciendo los eventos relajados de la surgencia (Garreaud et al., 2002; Garreaud and Rutllant, 2003). Por lo tanto, estos eventos pueden generar pulsos de acumulación o desgasificación de CH₄ que son clave en el balance de carbono y forzamiento climático costero.

De acuerdo con lo anterior, algunas propiedades físicas y biogeoquímicas, como la temperatura, la salinidad y el pH, responden al estrés del viento favorable a la surgencia con un desfase de 12-24 horas aproximadamente (Aguirre et al., 2021); no obstante, la fluorescencia (proxy de clorofila) no depende solamente de este forzante atmosférico, sino a interacciones complejas físicas y biológicas (e.g. pastoreo, foto inhibición, etc.) que fuerzan el bloom de fitoplancton (Aguirre et al., 2021). Es decir, durante el periodo favorable a la surgencia, la productividad durante los eventos activos es menor; y durante los eventos de relajación es mayor, donde predominan periodos de calma o vientos ligeros y la columna de agua esta estratificada (Mcmanus and Peterson, 1988); habiendo cambios constantes en la dominancia de la autotrofia y la heterotrofia. Además, durante el evento relajado de la surgencia, la abundancia microbiana es un orden de magnitud mayor (1,40 $\mu\text{g C l}^{-1} \text{ h}^{-1}$) que durante el evento activo (0,13 $\mu\text{g C l}^{-1} \text{ h}^{-1}$), especialmente bacterias heterótrofas, favoreciendo la producción de CH₄ asociado al reciclaje de MO (Montes et al., 2020).

En la escala diaria, forzantes como la radiación solar (RS) actúa como el principal forzante, generando variaciones térmicas y dinámicas tanto en la columna de agua como

en la atmósfera. Durante el día, la absorción de calor provoca un calentamiento superficial que se traduce en una (i) estratificación vertical de la columna de agua, que crea un gradiente de densidad y una estratificación estable en la capa superficial, esto resulta en un marcado (ii) calentamiento diurno de la temperatura superficial (TS) y por lo tanto cambios diurnos en la estabilidad de la atmósfera inferior, favoreciendo el desarrollo de (iii) la brisa marina, especialmente bajo condiciones despejadas y cálidas asociadas a vientos del sur, cuando los ciclos diarios de RS y TS son más marcados. En contraste la nubosidad o los vientos del norte atenúan la RS y la TS, debilitando o suprimiendo la brisa marina. La radiación solar también influye en (iv) el ciclo diario de la fotosíntesis que es mayor durante horas de la tarde (Neveux et al., 2003), favorece la oxigenación y el consumo de nutrientes (sobre todo NO_3^- en la primera etapa del desarrollo del fitoplancton) (Zhao et al., 2022). Por la noche, la ausencia de absorción de calor produce (v) una estratificación inestable o mezcla, sumado a las mareas, donde el cizalle y las ondas internas ventilan la columna de agua (Robertson et al., 2017), modulando la estratificación, facilitando la redistribución de nutrientes, temperatura y salinidad (Deng and Zhao, 2020) y por lo tanto de gases disueltos.

No obstante, pese a estos avances, el comportamiento del CH_4 a escalas temporales cortas desde diarias a sinóptica, sigue siendo una incógnita. En particular, se desconoce cómo varía el CH_4 frente a fluctuaciones rápidas en el viento, la estratificación o los aportes continentales. Estas dinámicas de corto plazo podrían tener implicancias relevantes para la estimación de flujos en la interfaz océano-atmósfera y para la comprensión del rol de las zonas costeras de surgencia como fuentes significativas de CH_4 .

Por lo tanto, considerando la importancia que tienen las zonas de surgencia costera en las emisiones de CH_4 hacia la atmósfera, esta tesis analiza la variabilidad del CH_4 a diferentes escalas temporales (estacional, sinóptica y diaria) en la zona de surgencia de Chile central, mediante datos de serie de tiempo de una estación fija (18 años), ubicada en

la plataforma continental de Chile central, así como datos de alta frecuencia en una estación ubicada en una bahía sujeta a surgencia costera. Se analiza, además, los flujos de CH₄ hacia la atmósfera y posibles vías de producción biológica en aguas superficiales oxigenadas. Esta aproximación permite explorar una dinámica más completa del CH₄ cubriendo diferentes escalas temporales, además de evaluar el impacto físico en su distribución y mejorar las estimaciones de emisiones de CH₄ en zonas costeras altamente dinámicas. Los resultados de este estudio contribuirán a reducir las incertidumbres en los presupuestos regionales de CH₄ y a comprender el rol de los ecosistemas de surgencia (incluido bahías) en el ciclo global del CH₄ en un contexto climático y presión antropogénica creciente.

2. HIPÓTESIS Y OBJETIVOS

2.1. HIPÓTESIS

1. Existe una variabilidad diaria en las concentraciones de CH₄ superficial, asociada a forzantes físicos (e.g. radiación solar, temperatura, brisa marina) que modulan la ventilación y el intercambio en la interfaz mar-atmósfera y procesos biológicos dependientes de la luz que regulan la producción de este gas.
2. Existe una variabilidad sinóptica (2–10 días) significativa de la concentración de CH₄ superficial y su intercambio, mayor que la estacional, impulsada por la alternancia de viento que modulan los períodos activos y relajados de surgencia.

2.2. OBJETIVO GENERAL

Caracterizar, a múltiples escalas temporales, la dinámica del CH₄ superficial y su intercambio en la interfaz mar-atmósfera, así como mecanismos físicos y biogeoquímicos que generan "hot moments" de este gas en una zona de surgencia de Chile central, integrando observaciones de alta y baja frecuencia, con el fin reducir las incertidumbres en las estimaciones de emisiones costeras.

2.3. OBJETIVOS ESPECÍFICOS

1. Evaluar las variaciones de corto plazo (diario y sinóptico) de la concentración de CH₄ superficial en la zona costera de Chile central.
2. Determinar y comparar las concentraciones superficiales y estimaciones flujos de CH₄ derivadas de series de alta (horarias) y baja frecuencia (mensuales) para cuantificar el sesgo por submuestreos y la reducción de incertidumbre en emisiones de CH₄ costeras.
3. Identificar los procesos/interacciones microbianas y condiciones oceanográficas que favorecen eventos de acumulación de CH₄ ("*hot moments*") en la capa superficial, mediante experimentos controlados de laboratorio.

3. MATERIAL Y MÉTODOS

3.1. Área de estudio

En la región del Pacífico Sur Oriental (PSO), la posición e intensidad del Anticiclón Subtropical del Pacífico Sudeste (ASPS) regulan la circulación atmosférica regional, generando vientos hacia el Ecuador que favorecen la surgencia costera. Estos vientos modulan estacionalmente las condiciones oceanográficas frente a Chile central, con períodos favorables a la surgencia en primavera-verano y periodos no favorables a la surgencia en otoño-invierno (Strub et al., 1998).

Este estudio se realizó en la zona costera de Chile central (36°S), caracterizada por una plataforma continental extensa (~40 km de extensión) delimitada por los cañones submarinos de los ríos Itata y Biobío (Sobarzo et al., 2001). Esta área presenta un régimen estacional de surgencia costera forzado por vientos del sur (S) y suroeste (SO); predominantes en primavera-verano (Sobarzo et al., 2007; Sobarzo and Djurfeldt, 2004). Dicho proceso induce al afloramiento de Aguas Ecuatoriales Sub-Superficiales (AESS), ricas en nutrientes y pobres en oxígeno. Por el contrario, durante otoño-invierno, el debilitamiento de los vientos del S y SO, y el predominio de los vientos del norte (N) generan condiciones de hundimiento o downwelling, favoreciendo la presencia de Aguas SubAntárticas (ASAA) (Ahumada and Chuecas, 1979), caracterizadas por su alto contenido de oxígeno y baja concentración de nutrientes.

Estas características confieren a la zona una alta productividad ($1,1 \text{ kg C m}^{-2} \text{ año}^{-1}$), debido al ascenso de aguas AESS que fertiliza la capa superficial, durante primavera-verano. No obstante, durante otoño-invierno se pueden detectar pulsos de productividad debido al ingreso de nutrientes por medio de las aguas continentales, especialmente de río Itata y eventualmente del Biobío coincidentes con la época de precipitaciones que hacen

variar la salinidad, permitiendo una productividad basal relativamente alta todo el año (Testa et al., 2018).

A lo largo de la costa de Chile central, debido a la forma irregular de la línea de costa, destacan algunas bahías cuya característica particular es que están sujetas a la surgencia costera (Largier, 2020a). Entre ellas se encuentra la Bahía de Coliumo, una bahía pequeña (4,6 km²), poco profunda, orientada hacia el ecuador. Debido a su ubicación, la surgencia dada en la plataforma costera impacta dentro de la bahía, generando características similares a las descritas anteriormente. Sin embargo, su morfología atenúa la intensidad de los vientos incidentes y modula la ventilación y el intercambio con el océano adyacente (Calliari and Alfaro, 1997).

3.2. Estaciones y frecuencias de muestreo

Se contaron con dos estaciones de muestreo, la Estación 18 (36° 0.802' S 73° 07.750' W) y la estación de la boya costera (36°32 S 72° 56'W), ambas pertenecientes al Departamento de Oceanografía de la Universidad de Concepción (ex COPAS) (Fig. 2). La Estación 18 (ST18), es un punto fijo que cuenta con una serie temporal larga (desde 2002). Ubicada sobre la plataforma continental de Chile central a 28,4 km de la costa, frente a Dichato y tiene una profundidad de ~90 m. Esta estación fue creada en 1994 en el marco Expedición Thioploca-Chile 1994 y luego establecida como estación fija de serie de tiempo en el año 2002 por el centro COPAS, sin embargo, muestras de CH₄ se empezaron a recolectar a partir del 2007 y se mantiene hasta la actualidad. El periodo estudiado comprende desde abril 2007 hasta abril 2019 (muestreos mensuales). Los cruceros se realizaron a bordo de la embarcación oceanográfica Kay-Kay II de la misma universidad. Los muestreos de invierno, generalmente se caracterizaron por fuertes tormentas y mezcla vertical, homogeneizando y oxigenando la columna de agua, además

de una disminución marcada en la salinidad superficial debido a la influencia de mayores descargas del río Itata, producto de las precipitaciones durante este periodo.

La boya está localizada en el interior de la bahía de Coliumo frente al sector Villarrica donde se encuentra la Estación de Biología Marina de Dichato ($36^{\circ} 32' 26''$ S $72^{\circ} 55' 60''$ O). Tiene una profundidad de 10 m aproximadamente. Esta boya cuenta con sensores oceanográficos que registran temperatura, salinidad y metano. En la estación de Biología Marina se cuenta con una estación meteorológica, donde se registran variables atmosféricas (temperatura del aire, dirección e intensidad del viento, humedad, radiación). También se contaron con registros atmosféricos (dirección e intensidad del viento, presión atmosférica, precipitación) de la estación meteorológica de Carriel Sur (Fig. 2).

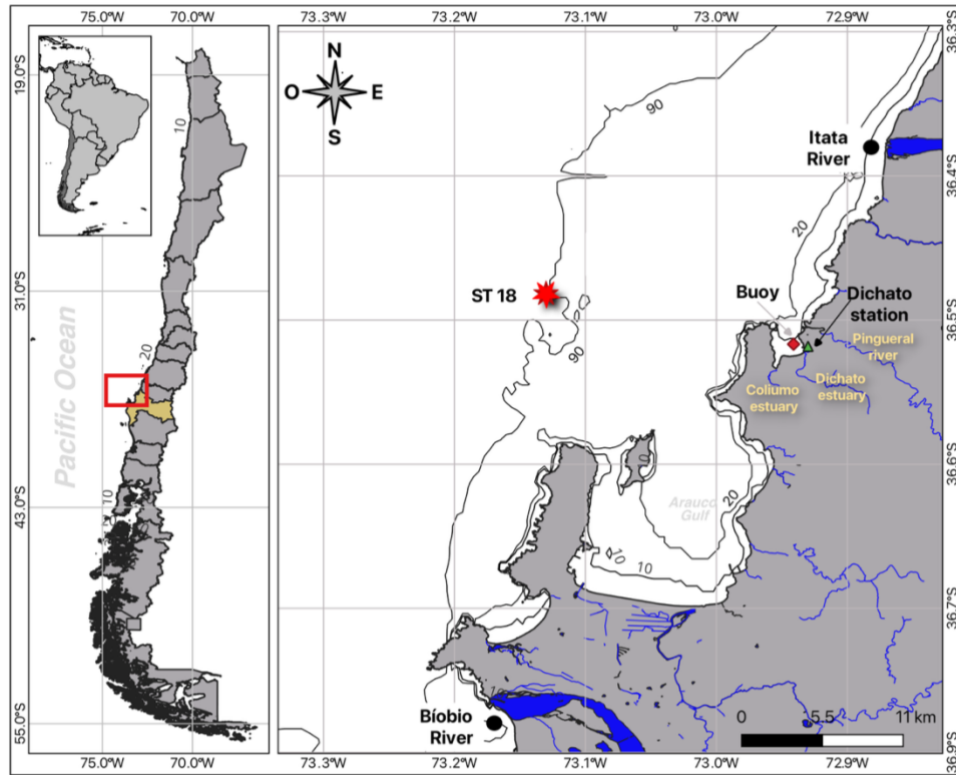


Figura 2. Localización geográfica de la estación 18 (ST18) y la boya oceanográfica costera, situada sobre la plataforma continental de Chile central y en el interior de la Bahía de Coliumo, respectivamente, influenciados por los ríos Itata y Bío-bío.

3.3. CAPÍTULO 1. Evaluar las variaciones de corto plazo (diario y sinóptico) de la concentración de CH₄ superficial en la zona costera de Chile central.

Para este objetivo, se utilizaron datos de alta frecuencia de la boya Docencia desde septiembre 2024 hasta febrero 2025 en primavera-verano, un periodo de surgencia costera. Se realizaron análisis de correlación cruzada para evaluar la relación entre las concentraciones de metano y variables ambientales como la temperatura, la salinidad, la velocidad del viento y el flujo de CH₄.

3.3.1. Observación continua de variables oceanográficas y biogeoquímicas.

Las variables oceanográficas y biogeoquímicas se obtuvieron a partir de sensores oceanográficos ubicados a 1,5 m de profundidad. Las concentraciones de CH₄ se midieron utilizando un sensor HydroC™ CH₄ (4H Jena Engineering), mientras que la temperatura y la salinidad se registraron con un RBR CTD (Duo 3). Los datos fueron almacenados cada minuto desde el inicio de la surgencia (septiembre) hasta su total desarrollo (febrero de 2025). Se contaron con datos atmosféricos de la Estación Meteorológica de Dichato, estos fueron magnitud y dirección del viento, radiación solar y temperatura superficial del mar.

Para validar los datos del sensor de CH₄; semanalmente se realizaron muestreos discretos de agua de mar para CH₄ utilizando una botella Niskin de 10 L. Las muestras de CH₄ (por triplicado) se recogieron directamente del Niskin a través de una manguera impermeable a los gases en viales de cromatografía de gases (GC) de 20 mL y se conservaron mediante la adición de 50 µL de cloruro mercuríco saturado (Karl and Tilbrook, 1994) e inmediatamente se sellaron con un septum de caucho butílico gris y un

tapón de aluminio y se almacenaron en la oscuridad. El análisis de las muestras se llevó a cabo de manera similar como se describió en la sección anterior.

3.3.2. Post procesamiento del Raw data de metano.

Debido a que el tiempo de respuesta del sensor de CH₄ (τ_{63}) es de unos 50 a 55 minutos (según las especificaciones del fabricante) debido al proceso de difusión y posterior equilibrio dentro del sensor, se utilizó el método de deconvolución basado en problemas estadísticos inversos para corregir el tiempo de respuesta de los sensores basados en membrana propuesto por Dølven et al. (2022). El algoritmo estima la verdadera concentración ambiental a partir de los datos convolutivos del sensor, considerando las características del tiempo de respuesta de este (Dølven et al., 2022a). Este método resuelve la ley de la ecuación de crecimiento, expresada como una ecuación diferencial ordinaria de primer orden (Ecuación 1), que describe la difusión:

$$\frac{du_m}{dt} = k(u_a - u_m) \quad (\text{Ecuación 1})$$

Donde u_m es la presión parcial ambiente de interés (real), u_a es la presión parcial dentro de la cámara de medición del sensor (μatm), k es el coeficiente de crecimiento, definido por $k = \frac{1}{\tau_{63}}$, donde τ_{63} es el tiempo de respuesta del sensor. Esta ecuación se resolvió utilizando la función *deconv_master* en MATLAB, disponible online, desarrollada por Dølven et al. 2022 (https://github.com/KnutOlaD/Deconv_code_data/blob/main/deconv.py). Esta función implementa la regularización de Tikhonov para estimar la verdadera concentración ambiental a partir de la señal medida del sensor, teniendo en cuenta el tiempo de respuesta del sensor. El parámetro óptimo de regularización se determinó mediante el análisis de la curva L, que equilibra la precisión del modelo con la suavidad de la solución, evitando que exagere ante pequeñas variaciones o ruido en los datos. Este método garantiza que las series temporales deconvolucionadas reflejen con exactitud la variabilidad de alta

frecuencia en la concentración de CH₄ ambiental, evitando al mismo tiempo el sobreajuste al ruido.

3.3.3. Metano disuelto y conversión de ppm a nM

La concentración de metano disuelto en nM se calculó a partir de su presión parcial (p_{CH_4} , en μatm), aplicando la ley de Henry (ecuación 2):

$$C_{CH_4} = K_H * p_{CH_4} \quad (\text{Ecuación 2})$$

El coeficiente de solubilidad (K_H ; $\text{mol L}^{-1} \text{atm}^{-1}$) se calculó mediante la ecuación empírica propuesta por Wiesenburg & Guinasso (1979), basada en la temperatura y la salinidad *in situ*.

3.3.4. Validación del sensor de metano

Para validar los datos del sensor de CH₄ se utilizó muestras discretas de CH₄ disuelto *in situ*. Se aplicó un modelo de regresión lineal simple utilizando la función *fitlm* de MATLAB. La variable independiente (X) fue la concentración de CH₄ medida por el sensor y la variable dependiente (Y) fue la concentración de CH₄ *in situ*. La bondad de ajuste (R^2), el error cuadrático medio (RMSE) y el valor p se tuvieron en cuenta para verificar la calidad de la validación y el rendimiento del sensor. Además, para complementar el análisis de validación del sensor, se utilizó un diagrama de Taylor, usando la función *STaylorDiag* (Versión 1.5.2) en MATLAB (Liu, 2025) (Zhaoxu, 2025), donde se evaluaron la desviación estándar, la Diferencia Cuadrática Media (RMSD) y la correlación entre ambas series.

3.3.5. Espectro de Wavelet

Para identificar y comparar las frecuencias dominantes de las variables a lo largo del periodo estudiado, se realizó un análisis wavelet de las series temporales horarias normalizando los datos. Se utilizó el paquete *wavelet* disponible online para MATLAB (Torrence and Compo, 1998).

3.3.6. Componentes del viento y estrés del viento (t)

Las componentes del viento se calcularon a partir de la magnitud del viento (V , en $m s^{-1}$). u representa la componente zonal del viento ($m s^{-1}$) y v representa la componente meridional del viento ($m s^{-1}$), θ es la dirección del viento (grados convertidos a radianes), como se indica en las siguientes ecuaciones.

$$u = \vec{V} * \cos(\theta) \quad (\text{Ecuación 3})$$

$$v = \vec{V} * \sin(\theta) \quad (\text{Ecuación 4})$$

Ambas componentes del viento se utilizaron para calcular el estrés del viento según (Nelson, 1977).

$$t_x = C_d * \rho_{air} * V * v \quad (\text{Ecuación 5})$$

Donde C_d es el coeficiente de arrastre, en este caso utilizamos 0,0013 (Kraus, 1972), ρ_{air} es la densidad del aire ($0,00122 g cm^{-3}$ o $1,22 kg m^{-3}$), $|\vec{V}|$ es la magnitud del viento y v es la componente meridional de los vientos.

Los eventos de afloramiento se calcularon según el índice de afloramiento (UI, $m^3 s^{-1}$), que se obtuvo a partir del transporte zonal de Ekman por 1000 m de línea de costa (Bakun, 1973).

$$UI = \left(\frac{t_y}{*f} \right) * 1000 \, m \quad (\text{Ecuación 6})$$

Donde t_y (N m^{-2}) es la tensión meridional del viento, representa la densidad media de la columna de agua ($1026,21 \, \text{kg m}^{-3}$) y f es el parámetro de Coriolis, correspondiente a la latitud donde se encuentra la boya de entrenamiento ($8,6829 \times 10^{-5} \, \text{s}^{-1}$).

3.4. CAPÍTULO 2. Determinar y comparar estimaciones flujos de CH₄ derivadas de series de alta (horarias) y baja frecuencia (mensuales) para cuantificar el sesgo por submuestreos y la reducción de incertidumbre en emisiones costeras.

Para este objetivo se usaron los datos mensuales de la serie de tiempo de la ST18 y las series horarias de la boya costera.

3.4.1. Flujos de metano en la interfaz océano-atmósfera

Los flujos de CH₄ fueron estimados con la ecuación de flujos de Wanninkhof (1992):

$$F = K_w * (C_w - C^*) * 0.24 \quad (\text{Ecuación 7})$$

Donde, F es el flujo del gas que se desea calcular ($\mu\text{mol m}^{-2}\text{d}^{-1}$); k_w (cm h^{-1}) es la velocidad de transferencia del gas; C_w (nmol L^{-1}) es la concentración promedio de CH₄ en la capa de mezcla (10m); C^* ($\mu\text{mol m}^{-3}$) es la concentración de CH₄ en equilibrio con la atmósfera.

La velocidad de transferencia del gas (K_w) se calculó de acuerdo a Wanninkhof (1992), siguiendo la ecuación 8.

$$K_w = 0.31 * U^2 * \left(\frac{Sc}{660}\right)^{-0.5} \quad (\text{Ecuación 8})$$

Donde U es la velocidad del viento (m s^{-1}) correspondiente al promedio de una semana previa al día de muestreo (incluyendo el día muestreado). Magnitud y dirección del viento (por horas), se obtuvieron a partir de la estación meteorológica Carriel Sur (<http://www.meteochile.gob.cl/>). Sc es el número de Schmidt en función de la temperatura (Sarmiento and Gruber, 2006) y se calculó de la siguiente manera

$$Sc = 2039.2 - 120.31 \times T + 3.4209 \times T^2 - 0.040437 \times T^3 \quad (\text{Ecuación 9})$$

La concentración de CH₄ en equilibrio con la atmósfera, se calculó a partir de Wiesenburg and Guinasso (1979), como se muestra en la ecuación 10.

$$C^* = \beta * (1 - P_{vp}) * f_G \quad (\text{Ecuación 10})$$

β = Coeficiente de solubilidad de Bunsen, calculado a partir de la ecuación 11.

$$\beta = \text{Exp} \left[-68.8862 + 101.4956 \left(\frac{100}{T} \right) + 28.7314 * \ln \left(\frac{T}{100} \right) + S \left(-0.076146 + 0.043970 \left(\frac{T}{100} \right) + 0.0068672 \left(\frac{T}{100} \right)^2 \right) \right] \quad (\text{Ecuación 11})$$

P_{vp} = corresponde la presión del vapor de agua (atm), en función de la temperatura (K) y la salinidad (Ecuación 12)

$$P_{vp} = \text{Exp} \left(24.4543 - 67.4509 \left(\frac{100}{T} \right) - 4.8489 \ln \left(\frac{T}{100} \right) - 0.000544S \right)$$

f_G = fracción molar de gases atmosféricos, obtenidos a partir de promedios mensuales de las concentraciones de CH₄ del ESRL de la NOAA (<http://www.esrl.noaa.gov>).

3.4.2. Análisis de incertidumbre de las series temporales.

La incertidumbre de los flujos de CH₄ se estimó mediante un enfoque no paramétrico basado en bootstrap (re-muestreo) por bloques móviles (Vogel and Shallcross, 1996), con la finalidad de cuantificar la variabilidad de los estimadores (media de los flujos de CH₄). Se hicieron bloques de diferente longitud de acuerdo con lo permitido por la serie de tiempo mensual y de alta frecuencia (Tabla 1).

Tabla 1. Longitudes de las series mensuales y de alta frecuencia de flujos de metano hacia la atmósfera.

Serie	Periodo	Bloques: día (d) y mes (m)
Mensual	Abril 2007 – Abril 2025	3, 6, 12 m
Alta frecuencia (diaria)	Septiembre 2024 – Febrero 2025	1, 3, 7, 15, 30 d

Los datos se dividieron en bloques de acuerdo con la Tabla 1 y se seleccionaron aleatoriamente para construir la serie bootstrap de igual longitud que la serie original, cada réplica b genera una media bootstrap: $\bar{x}^*(b)$, donde $\bar{x}^*(b)$: es el valor i -ésimo de la serie reconstruida a partir de los bloques seleccionados aleatoriamente. Tras las B réplicas (en este caso usamos $B=5000$), se obtiene una distribución bootstrap ($\bar{x}^*(1), \bar{x}^*(2), \dots, \bar{x}^*(B)$), de la cual se estimó la media, el error estándar bootstrap y los intervalos de confianza. El IC95 se calculó usando los percentiles empíricos 2.5% y 97.5% de la distribución bootstrap:

$$IC_{95\%} = 0.95 [P_{2.5}, P_{97.5}]$$

El semi-ancho del intervalo se calculó:

$$h = \frac{P_{97.5} - P_{2.5}}{2} \quad (\text{Ecuación 13})$$

3.5. CAPÍTULO 3. Identificar los procesos/interacciones microbianas y condiciones oceanográficas que favorecen eventos de acumulación de CH₄ (“hot moments”) en la capa superficial, mediante experimentos controlados de laboratorio.

Para desarrollar este objetivo, se utilizaron datos disponibles de la serie de tiempo de CH₄ y otras variables oceanográficas, desde enero 2018 hasta diciembre de 2021. Pruebas estadísticas para evaluar las variables oceanográficas fueron similares al capítulo anterior.

3.5.1. Anomalías y hot moments de CH₄

Anomalías de CH₄ fueron estimados mensualmente sólo en la capa superficial, siguiendo la siguiente ecuación

$$Anomalía = \frac{x_{CH_4} - \bar{x}_{CH_4}}{\sigma_{CH_4}} \quad (Ecuación 14)$$

Donde x_{CH_4} es el valor discreto a una determinada profundidad (superficie) y $\bar{x}_{CH_4}$ es el valor medio para todo el período (2018-2021) en superficie, y σ_{CH_4} es la variación estándar de este conjunto de datos. Los hot moments de CH₄ se definieron como un valor 3 veces superior al valor medio mensual de la anomalía ($\bar{x}_{DCH_4}$) a cada profundidad dentro de la capa superficial (Ecuación 3):

$$\frac{\Delta CH_4}{\bar{x}_{\Delta CH_4}} > 3 \quad (Ecuación 15)$$

Donde ΔCH_4 es la anomalía mensual estimada de este gas a cada profundidad.

3.5.2. Experimentos de reciclaje de CH₄ en viales GC a partir de comunidad planctónica fraccionada por tamaño y enriquecida con sustratos orgánicos

Con la finalidad de evaluar la capacidad que tienen los microorganismos del plancton en producir CH₄ y ver cómo estos responden a diferentes tratamientos con sustratos metilados, diversos experimentos fueron realizados en diferentes fases de la productividad (Tabla 2).

Tabla 2. Resumen de la configuración de los experimentos en viales GC y microcosmos con diferentes tratamientos. NC: agua de mar con plancton natural (control); <3 µm: picoplancton; <0,2 µm: femtoplancton (control +); <0,2 µm + HgCl₂: femtoplancton con HgCl₂ (control +); CC: concentrado de picoplancton; y la adición de sustratos metilados (MPn: ácido metilfosfónico; TMA: trimetilaminas). Las diferentes fases del período de productividad son las siguientes: PI - Fase I; PII - Fase II; y PIII - Fase III.

Fecha	Tipo	Setup	Fracción (µm)	Lugar	Tiempo (h)	Periodo de productividad
Diciembre 2018	Vial GC	Plancton fraccionado	CN, < 3 and < 0,2	Incubador	24	Alto (PI)
Enero 2019	Vial GC	Plancton fraccionado	CN, < 3 and < 0,2	Incubador	24	Alto (PI)
Marzo 2019	Vial GC	Adición de MPn	<3	Incubador	24	Intermedio (PII)
Mayo 2019	Vial GC	Adición de MPn y TMA	<3	Incubador	24	Basal (PIII)
Abril 2019	Microcosmos	Adición de MPn y TMA	CC	Cámara de frío	~60	Intermedio (PII)
Septiembre 2019	Microcosmos	Adición de MPn y TMA	CC	Cámara de frío	~60	Alto (PI)

Para los experimentos de corto plazo, se filtraron 5 L de agua de mar de forma secuencial a través de filtros de diferentes filtros, obteniéndose tres comunidades: 150 µm

(microplancton), 3 μm (pico o bacterioplancton) y 0,22 μm (fentoplancton). Esta última comunidad se usó como controles negativos. También se consideró un tratamiento sin filtrar como control positivo. Antes de iniciar las incubaciones se tomaron muestras de oxígeno, clorofila-a y nutrientes.

Una vez obtenidas las diferentes comunidades, fueron puestas en viales cromatográficos de 20 ml (108 en total). Las incubaciones se realizaron a 13°C con un fotoperiodo de 12h de luz (11 – 11,5 $\mu\text{mol m}^{-2}\text{s}^{-1}$). Cada 4 horas se eliminaron tres viales por tratamiento y se preservaron con HgCl_2 hasta ser analizados en un cromatógrafo de gases.

En otro set de experimentos, se estudió la capacidad del picoplancton para metabolizar sustratos metilados y producir CH_4 . Se realizaron experimentos similares, donde se añadieron sustratos metilados a una concentración final de 1 μM : MPn (ácido metil fosfónico) y TMA (trimetilamina). Las condiciones de incubación y la forma de eliminar viales fueron las mismas que los experimentos anteriores.

3.5.3. Experimentos de reciclaje de CH_4 en microcosmos a partir de la comunidad planctónica fraccionada por tamaño y enriquecida con sustratos orgánicos.

Estos experimentos se realizaron en dos periodos importantes de productividad (Tabla 1). Se utilizaron sólo tres tratamientos: la comunidad natural (CN), el picoplancton (3 μm) y el picoplancton concentrado (CC) (ver Tabla 2).

Para los experimentos de largo plazo, se utilizaron botellas de polycarbonato de 13L con 10L de agua de mar y 3L de espacio libre (headspace). Cada botella fue un sistema cerrado, conectado a un espectrómetro de gases (Picarro G-2308), capaz de medir gases continuamente. Cada botella tenía una tapa con cuatro capilares de vidrio conectados a

mangueras impermeable a los gases: (1) manguera conectado al espectrómetro para medir gases en equilibrio con el agua; (2) manguera conectada a una bolsa Tedlar con N₂, esto fue para compensar la presión cuando se extraían muestras de agua; (3) manguera que permitía recircular el aire desde el espectrómetro al headspace; (4) manguera sumergida en el agua, esta fue usada para extraer muestras discretas.

Inicialmente, los tratamientos fueron aclimatados en oscuridad por 6h. Las incubaciones tuvieron una duración de 60 horas, y fueron realizadas en una cámara fría a una temperatura controlada (12-13°C) con ciclos de fotoperiodo de 12 horas. Se extrajeron muestras de CH₄, DOC, nutrientes y clorofila-a diariamente. Los tratamientos enriquecidos con sustratos metilados tuvieron una concentración final de 1 µM.

3.5.4. Análisis biológico y químico

El CH₄ disuelto, oxígeno, nutrientes y clorofila, se analizaron de la misma forma que en la sección anterior. Para la evaluación del DOC, se recolectaron 60 mL de agua de mar por triplicado utilizando botellas de polietileno. Cada muestra fue filtrada a través de un filtro GF/F previamente muflada a 450 °C durante 4 h. Una vez filtradas las muestras, se acidificaron (pH de 2-3) y se almacenaron a -20 °C. Para el análisis de estas muestras se utilizó el método de combustión infrarroja utilizando un analizador de carbono orgánico Shimadzu (TOC-LCPH).

Muestras de citometría fueron para determinar la abundancia de picoplancton. Se fijaron 3 ml de agua con una solución de glutaraldehído (1 %) y se congelaron rápidamente (-80 °C) en nitrógeno líquido para su almacenamiento. Las muestras se analizaron con citometría de flujo utilizando un Cytopeia de Influx equipado con cinco láseres (355, 457, 488, 532, 638nm). Las bandas de clasificación se optimizaron en función de la

autofluorescencia de cada grupo. *Synechococcus sp.* se identificó por su fluorescencia naranja (530/40 nm) con láser azul de 488 nm y verde de 532 nm, los picoeucariotas se identificaron por su fluorescencia roja (692/40 nm) con un láser azul de 488 nm, y el bacterioplancton se detectaron con una combinación de láser azul de dispersión lateral (SSC) (relacionada con el tamaño celular) y fluorescencia verde (530/40 nm).

3.5.5. Tasas de reciclaje de metano

La tasa neta de reciclaje de CH_4 (acumulación neta de CH_4 menos consumo de CH_4) en diferentes fracciones de la comunidad fitoplancton se calculó mediante una regresión lineal de las concentraciones de CH_4 (Farías et al., 2009) durante el tiempo de incubación (24 h), separando los ciclos de luz y oscuridad (12 horas cada uno).

4. RESULTADOS

4.1 CAPÍTULO 1: EVALUAR LAS VARIACIONES DE CORTO PLAZO (DIARIO Y SINÓPTICO) DE LA CONCENTRACIÓN DE CH₄ SUPERFICIAL EN LA ZONA COSTERA DE CHILE CENTRAL.

En este capítulo se presentan los resultados de interpretar la variabilidad sinóptica y diurna de las concentraciones de CH₄ disuelto en la Bahía de Coliumo, una bahía sujeta a surgencia costera. Como resultado se envió el manuscrito “Short-term variability of dissolved methane in surface waters of an upwelling bay off the central Chile” (Tenorio, S., Farías, L., Narváez, D., y Soto-Mardones., L.) a la revista Environmental Research Communications.

RESUMEN

Short-term variability in dissolved methane (CH₄) is critical in coastal systems. Hourly dissolved CH₄ time series in an upwelling bay (Coliumo, 36.5°S, Chile) was register using a buoy-based system during the upwelling season (September 2024–February 2025). Spectral and wavelet analyses revealed a multiscale structure with variance dominated by a >10 d low-frequency (52.1%), followed by synoptic (3–10 d; 40.3%) and a weak diurnal mode (2.5%). Intraseasonal (>10 d) variability provided the background over which synoptic events modulated CH₄ via alternating active upwelling and relaxation/downwelling events. During active upwelling, cold, saline, and CH₄-enriched waters upwelled, yielding higher CH₄ concentrations (mean 41.2±17.6 nM), whereas during relaxation, CH₄ decreased by almost half (mean 26.7±14.7 nM). The

diurnal band (~ 24 h) was weak and negatively related to the land–sea breeze cycle and solar heating. High-frequency observations capture CH_4 dynamics previously missed, reducing bias in coastal emission estimates.

Short-term variability of dissolved methane in surface waters of an upwelling bay off the central Chile

Sandy E. Tenorio^{1,2}, Diego Narváez^{2,3}, Luis Soto-Mardones⁴ and Laura Farías^{2,3,5,6,*}

¹ Programa de Graduados en Oceanografía, Departamento de Oceanografía, Universidad de Concepción, Concepción, 4070043, Chile.

² Departamento de Oceanografía, Facultad de Ciencias Naturales y Oceanográficas, Universidad de Concepción, Concepción, 4070043, Chile.

³ COPAS COASTAL, Chile

⁴ Departamento de Física, Facultad de Ciencias, Universidad del Bío-Bío, Av. Collao 1202, Casilla 5-C, Concepción, Chile

⁵ Centro de Ciencia del Clima y la Resiliencia (CR2), Chile.

⁶ Instituto Milenio en Socio-ecología Costera (SECOS), Chile.

*Corresponding author: Laura Farías (laura.farias@udec.cl)

Key Points:

- Intraseasonal (>10 d) variability shapes CH₄ background (~52% variance), while synoptic (3–10 d; ~40%) drives short-term variability.
- At synoptic scale, active upwelling events double surface CH₄ concentration relative to relaxation upwelling or downwelling event.
- CH₄ shows a weak diurnal cycle, negatively correlated with sea breeze intensity and solar radiation.

Abstract

Short-term variability in dissolved methane (CH_4) is critical in coastal systems. Hourly dissolved CH_4 time series in an upwelling bay (Coliumo, 36.5°S , Chile) was registered using a buoy-based system during the upwelling season (September 2024–February 2025). Spectral and wavelet analyses revealed a multiscale structure with variance dominated by a >10 d low-frequency (52.1%), followed by synoptic (3–10 d; 40.3%) and a weak diurnal mode (2.5%). Intraseasonal (>10 d) variability provided the background over which synoptic events modulated CH_4 via alternating active upwelling and relaxation/downwelling events. During active upwelling, cold, saline, and CH_4 -enriched waters upwelled, yielding higher CH_4 concentrations (mean 41.2 ± 17.6 nM), whereas during relaxation, CH_4 decreased by almost half (mean 26.7 ± 14.7 nM). The diurnal band (~ 24 h) was weak and negatively related to the land–sea breeze cycle and solar heating. High-frequency observations capture CH_4 dynamics previously missed, reducing bias in coastal emission estimates.

Plain Language Summary

Dissolved methane in coastal bays can change quickly, affecting how much reaches the atmosphere. We measured methane hourly in Coliumo Bay (Chile) through an upwelling season to see how it responds to physical forcing (e.g., wind). Multi-day swings tied to alternating upwelling and relaxation/downwelling explained most variability: when cold, salty subsurface water reached the surface, methane averaged ~ 41 nM; during relaxation it fell to ~ 27 nM. Daily cycles were smaller and linked to the land–sea breeze and daytime heating. High-frequency observations reveal short-lived peaks missed by occasional sampling, improving coastal methane emission estimates and informing near-term mitigation.

1 Introduction

Methane (CH_4), the second most important greenhouse gas after CO_2 , has increased 2.6-fold since the pre-industrial era (Saunio et al., 2025). Its ~ 10 -year atmospheric lifetime makes it an attractive target for near-term climate mitigation (IPCC, 2021). Oceanic CH_4 emissions range widely from 4 to $45.9 \text{ Tg CH}_4 \text{ yr}^{-1}$ (Bakker et al., 2014; Rosentreter et al., 2021), with $>75\%$ emitted from coastal areas (Weber et al., 2019). Part of the wide range comes from limited spatiotemporal coverage, best addressed by combining satellite and *in situ* observations, and from biogeochemical recycling pathways still under study (Wilson et al., 2020). Although decades of CH_4 measurements have advanced our understanding of the marine CH_4 cycle, with long-term datasets revealing interannual (Fariás et al., 2021a; Wilson et al., 2017) and seasonal patterns (Borges et al., 2017; Jakobs et al., 2014), major knowledge gaps remain in short-term variability (daily to intraseasonal scales) (Brown et al., 2023). It is particularly important in highly dynamic coastal zones (Lachkar et al., 2024; Resplandy et al., 2024), but it is still poorly resolved, limiting our ability to produce accurate flux estimates.

Recent studies show that CH_4 concentrations and their air–sea fluxes can fluctuate significantly from subdaily to synoptic scales, driven by short-term hydrodynamic variability (Brown et al., 2023; Roth et al., 2022). These highlight the multiscale nature of CH_4 dynamics in coastal and estuarine environments and the need of high-frequency observations to capture transient biogeochemical events and to improve flux models.

The distribution of dissolved CH_4 in coastal environments is shaped not only by physical processes such as wind and tidal forcing, which influence stratification, vertical mixing, and ventilation, but also by biogeochemical processes in bottom waters and sediments, primarily via methanogenesis (Reeburgh, 2007) and oxidation/consumption through methanotrophy (Mao et al., 2022). Recent studies further highlight the role of microalgae and microbial communities in CH_4 production via methylophilic methanogenesis in the surface layer (Bizic, 2021; Thomas Klitzsch et al., 2019).

The central Chile coast has a broad continental shelf shaped by seasonal upwelling (Sobarzo et al., 2007), affecting numerous bays and gulfs and generating highly dynamic and heterogeneous ecosystems (Largier, 2020). In upwelling bays, physical dynamics are modulated by local topography, bay orientation, and interactions with the open coast via wind forcing, river discharge, and shelf-ocean gradients (Largier, 2020). These conditions stimulate high primary productivity (Broullón et al., 2023), enhancing organic matter export to sediments and promoting greenhouse-gas production and recycling. We employ a state-of-the-art buoy system to resolve high frequency dissolved CH_4 variability in Coliumo Bay, an upwelling bay. We characterize short term variability and its physical drivers, improving understanding of CH_4 dynamics in coastal upwelling systems as they respond to anthropogenic impacts.

2 Methods and Data

Coliumo Bay (central Chile) is a small, shallow, north-facing semi-enclosed embayment (4.76 km^2 ; $<5\text{--}20 \text{ m}$ depth; Fig. S1) with minor freshwater input from the small Coliumo, Dichato, and Pingüal creeks. Alongshore-wind upwelling brings Equatorial Subsurface Water (ESSW) in spring-summer, whereas late-fall/winter downwelling favors Subantarctic Surface Water (SAAW) with increased precipitation and runoff (Sobarzo et al., 2007). These alternating regimes drive strong seasonal shifts in salinity, temperature, dissolved oxygen, and primary production (Testa et al., 2018). The water residence time is short (2–5 d), making the bay highly responsive to environmental forcing.

2.1 Data collection

Seawater data were collected near an oceanographic buoy deployed in Coliumo Bay ($36^\circ 32.301' \text{ S}$, $72^\circ 56.462' \text{ W}$). The buoy belongs to the Coastal Observation Program of the Department of Oceanography, University of Concepción, and is located near the middle of the bay with sensors mounted on a fixed frame at 1.5 m depth. Dissolved CH_4 concentrations were measured with a CONTROS HydroC™ CH_4 sensor (Gen. III, compact with 5P pump; 4H Jena Engineering). Temperature and salinity were recorded with an RBR Duo³ CTD. Data were acquired every minute during upwelling season (September 2024–February 2025). Meteorological data were obtained from Dichato Marine Station and Carriel Sur Airport. Instrumentation details and data-processing for salinity (UNESCO, 1981) are summarized in supporting information (Table S1). All datasets were averaged to hourly resolution for consistency. Anomalies were computed by subtracting the series average from each original time series. The mean diurnal-cycle anomaly was calculated by subtracting, for each day, the daily mean from the hourly values and then computing the mean and standard deviation for each hour across the study period (Aguirre et al., 2021).

To validate the CH₄ sensor data, weekly discrete seawater samples were collected using a 10-L Niskin bottle. CH₄ samples (in triplicate) were drawn directly from the Niskin through a gas-tight hose into 20mL GC vials and preserved with 50 µL saturated mercuric chloride in the dark (Karl & Tilbrook, 1994). Dissolved CH₄ was analyzed by static headspace equilibration (McAuliffe, 1963) and quantified by GC with a flame ionization detector (Agilent Technologies 6850), following (Fariás, Tenorio, et al., 2021).

2.2 Post-processing of raw methane data sensor

The CH₄ sensor responds slowly ($\tau_{63} \approx 50\text{--}55$ min), diffusion across the membrane and internal equilibration introduce a lag. To correct it, the deconvolution method based on statistical inverse problems was applied using the *deconv_master* python function (Dølvén et al., 2022). It estimates the true ambient concentration from the measured sensor signal, accounting for the sensor's response time. The optimal regularization parameter (Δt) was determined through L-curve analysis (in this case, 900 seconds), balancing fidelity and smoothness to avoid noise amplification. The corrected series preserves overall structure ($R^2 = 0.98$; MAE = 0.72 µatm) (Fig. S2a and b), and enhance peaks (Fig. S2a), indicating that accounting for the sensor's response time improves recovery of the system's natural variability.

Dissolved methane concentration in nM was calculated from its partial pressure (p_{CH_4} , in µatm), applying Henry's law (Eq. 1) from the corrected series.

$$C_{CH_4} = K_H \cdot p_{CH_4} \quad (\text{Eq. 1})$$

The solubility coefficient (K_H ; mol L⁻¹ atm⁻¹) was calculated according Wiesenburg & Guinasso (1979), using *in situ* temperature and salinity.

Sensor data agreed well with discrete CH₄ measurements ($R = 0.91$; RMSD = 9.3 nM; Fig. S2c and d), indicating good performance despite the highly dynamic environment and sensor response time ($\tau = 50$ min). Removing the apparent outlier reduce agreement ($R = 0.83$; RMSD = 7.8 nM; Fig. S2d), implying it reflects real variability rather than error. The regression of discrete samples fell below the 1:1 line, suggesting slight underestimation by discrete samples relative to the sensor (Fig. S2e). Interception in both fits indicated a small systematic bias, particularly evident at low concentrations (Fig. S2e).

2.3 Wind components, wind stress (τ_x and τ_y) and upwelling index (UI)

The wind components (u and v ; m s⁻¹) were determined from the magnitude and direction of the wind, the zonal and meridional wind stress (τ_x and τ_y ; N m⁻²) was calculated using the u and v component of the wind (Nelson, 1977). To characterize upwelling phases, upwelling index (UI, m³ s⁻¹) was used, according to Aguirre et al., (2021), which was obtained from Ekman's zonal transport by 1000 m of coastline (Bakun, 1973). In this case, the Coriolis parameter (f) used was 8.6829×10^{-5} s⁻¹. Active upwelling events were defined where a minimum of 2 days of positive duration of UI was over 80 m³ s⁻¹ (UI > 80). Due to the short period studied, in this study inactive upwelling ($0 < \text{UI} < 80$) and downwelling (UI < 0) periods (Aguirre et al., 2021) were grouped in relaxed upwelling events, ultimately retaining only active and relaxed upwelling events. Finally,

a composite analysis of detected active upwelling events was performed using only the anomalies to summarize the average effect of upwelling into the bay.

2.4 Statistical data analysis

To validate CH₄ sensor data, a simple linear regression model and a Taylor diagram (MATLAB function STaylorDiag v1.5.2; Liu, 2025) was used. To test statistically significant differences in CH₄ levels between active and relaxed upwelling periods, we used the Mann–Whitney U test. All statistical tests were conducted at a significant level of $\alpha = 0.05$.

To identify and compare the dominant frequencies of atmospheric and oceanographic variables, we performed spectral analysis on Lanczos-filtered time series, retaining variability with periods shorter than 15 days, using wavelet analysis (Torrence & Compo, 1998). Additionally, to quantify the relative contribution of modes of variability during the upwelling period, we used Singular Spectrum Analysis (Vautard et al., 1992) to decompose the time series into principal components (2–10 days), facilitating the identification of patterns associated with different physical and biogeochemical processes.

3 Results and Discussion

3.1 Time series and variability modes of methane and other hydrographic and atmospheric variables

Figure 1 shows hourly time series of meteorological forcing (wind stress), the upwelling index (UI), and temperature, salinity and surface-water dissolved CH₄ anomalies. Wind stress ranged from -0.60 to $+0.32 \text{ N m}^{-2}$; positive values (southerlies) denoted upwelling-favorable conditions, negative values (northerlies) indicated downwelling (Fig. 1a). The wind rose (Fig. S3) shows southerly-sector winds (SE–SW) prevailed $\sim 70.95\%$, consistent with predominantly upwelling-favorable winds during the study period; while intermittent weakening of southerlies and/or strengthening of northerly–northeasterly winds were $\sim 24.54\%$; the remainder were calm conditions or missing data. The upwelling index (UI) ranged from -2.1×10^3 to $748.4 \text{ m}^3 \text{ s}^{-1}$ (Fig. 1b), reflecting alongshore-wind variability at synoptic (3–10 d) and intraseasonal (>10 d) scales. Synoptic disturbances modulated the anticyclonic regime: coastal jets promoted upwelling, whereas coastal low-pressure systems suppressed it (Garreaud et al., 2002; Ricardo C Muñoz & Garreaud, 2005). Using the criterion $\text{UI} > 80$ for >2 days (Aguirre et al., 2021), 20 active upwelling events lasting 2.4–9 days (total 104 days) were identified. The longest, most intense occurred in spring ($\text{UI} > 200$), lasting 6–9 days (e.g., events 12, 13, 17, 18; Fig. 1b). Conversely, 21 relaxation periods, driven by weakened southerlies lasted 1–7 days (total 77 days); blank intervals in Fig. 1b mark these periods. Negative UI occurred mainly in spring and early summer; the strongest (R3, 18–24 September 2024) coincided with a coastal low and heavy precipitation (Fig. S4a–b) and a marked salinity decrease (Fig. 1d). Alternation among upwelling-favorable ($\text{UI} > 0$), inactive ($0 < \text{UI} < 80$), and downwelling ($\text{UI} < 0$) conditions were most frequent in spring (e.g., R5, R6, R7, R10; Fig. 1b), consistent with episodic disruption of equatorward winds by coastal jets and lows (Garreaud et al., 2002).

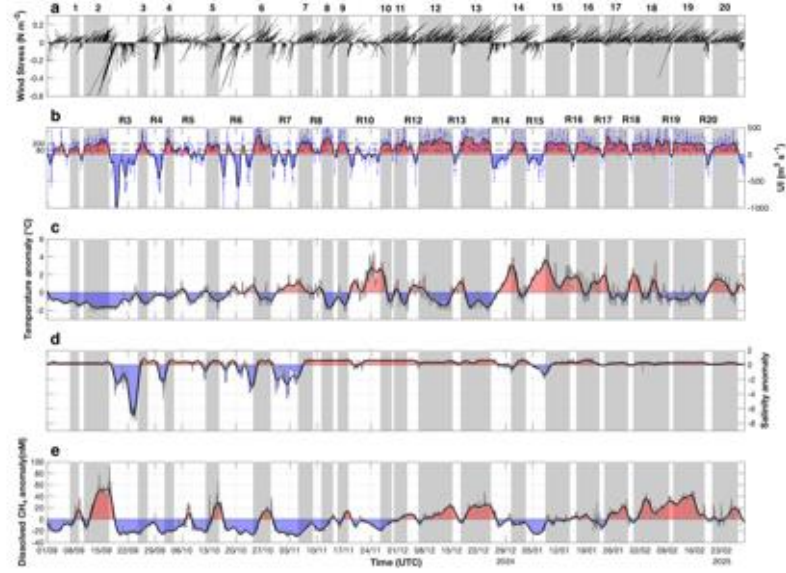


Figure 1. Hourly time series of **a.** stick diagram of wind stress (N m^{-2}), arrow length and direction indicate magnitude and flow direction, respectively; **b.** upwelling index ($\text{m}^3 \text{s}^{-1}$); **c-e**) anomalies of temperature ($^{\circ}\text{C}$); salinity (psu); and dissolved methane (nM) Coliumo Bay (September 2024–February 2025). Vertical gray bars indicate active upwelling. Black lines in **c-e** represent high-pass (<15 d) Lanczos-filtered. Numbers with R denotes relaxed (relaxation/downwelling).

Temperature and salinity anomalies responded coherently to wind forcing. In situ temperature ranged from 10.5 to 18.2 $^{\circ}\text{C}$. Negative temperature anomalies (down to -2°C , Fig. 1c) coincided with positive wind stress (Fig. 1a) and positive UI (Fig. 1b), indicating intrusion of cold, nutrient-rich ESSW into inner Coliumo Bay. Conversely, positive anomalies (up to $+5^{\circ}\text{C}$) occurred under negative wind stress and negative UI (relaxed upwelling or downwelling; Fig. 1a–b). As the upwelling season progressed, warming episodes became more pronounced due to strong solar heating, which strengthened near-surface stratification (Aguirre et al., 2021). Salinity varied markedly (26.2–34.9). Positive salinity anomalies generally marked ESSW upwelling, whereas several low-salinity events (negative anomalies; Fig. 1d) coincided with coastal low-pressure systems and precipitation (Fig. S4a and b), consistent with small freshwater inputs from local creeks and nearby rivers (Sobarzo et al., 2022). For example, during 18–23 September 2024, heavy rainfall ($\sim 25.6 \text{ mm}$) freshened the surface layer (Fig. S4b).

Finally, during the upwelling season, hourly surface CH_4 concentrations exhibited high temporal variability (Fig. 1e), ranging from 4.8 to 129 nM and corresponding to saturations of

181–4552%. Peaks in CH₄ anomalies (>40 nM) occurred immediately after active upwelling, coinciding with low temperature and high salinity. This pattern indicates ventilation and vertical advection of ESSW, which is oxygen-poor and CH₄-enriched, likely reinforced by diffusive CH₄ fluxes from sediments. In contrast, abrupt decreases or negative anomalies (down to –20 nM) were associated with upwelling relaxation ($0 < UI < 80$) or downwelling ($UI < 0$) and with enhanced surface ventilation linked to low-pressure systems that break down water-column stratification. Together, these changes underscore strong biogeochemical control: mean CH₄ was significantly higher during active upwelling (41.2 ± 17.6 nM) than during relaxation (26.7 ± 14.7 nM) and downwelling (27.7 ± 15.4 nM). The high CH₄ concentrations in Coliumo Bay, relative to the adjacent shelf, likely result from local hydrography and benthic–pelagic coupling (Largier, 2020). The bay’s semi-enclosed morphology, short residence time, and shallow depth (~10 m) favor accumulation of sediment-produced CH₄, while upwelling episodes inject CH₄-enriched subsurface water into the coastal zone. These two sources, sedimentary diffusion and advective input, increase CH₄ availability in the water column. Similar mechanisms have been observed on the adjacent continental shelf and in other major upwelling systems (Naqvi et al., 2010).

3.2 Multiscale variability in physical and biogeochemical variables

Wavelet analyses (Fig. 2) show a multiscale temporal structure with energy in the diurnal and synoptic bands. The zonal (τ_x) and meridional (τ_y) wind-stress components exhibit power in the diurnal band associated with the sea-breeze dominance (Fig. 2f; (Lerczak et al., 2001) and in the 3–10-day band (Fig. 2g), respectively, revealing recurrent alternation between southerly and northerly winds forced by passing mid-latitude cyclones and coastal lows (Garreaud et al., 2002). Temperature shows significant diurnal power (Fig. 2h), especially in summer (Fig. 2c), reflecting solar forcing (Aguirre et al., 2021). During summer, temperature also exhibits non-significant power in the synoptic band, consistent with repeated cooling–warming cycles associated with upwelling events (Aguirre et al., 2021). Salinity (Fig. 2d) displays high energy in the 3–8-day band (Fig. 2i) during early spring, coincident with freshwater inputs and rainfall that modulate the surface layer. Methane variability (Fig. 2e) concentrates energy in the ~3–10-day range, though not significantly (Fig. 2j), reflecting close coupling to physical forcing and the advection of CH₄-enriched subsurface waters during active upwelling. The pervasive synoptic-band (3–10 d) power across variables suggests modulation by alternating active/relaxed upwelling, well documented for the area (Aguirre et al., 2021; Sobarzo et al., 2022). Other synoptic processes such as frontal passages (storms), coastal lows (Garreaud et al., 2002; Sobarzo et al., 2022), atmospheric rivers (Garreaud et al., 2024), and high river discharge, should imprint signals as well, but their episodic nature calls for longer, high-frequency time series.

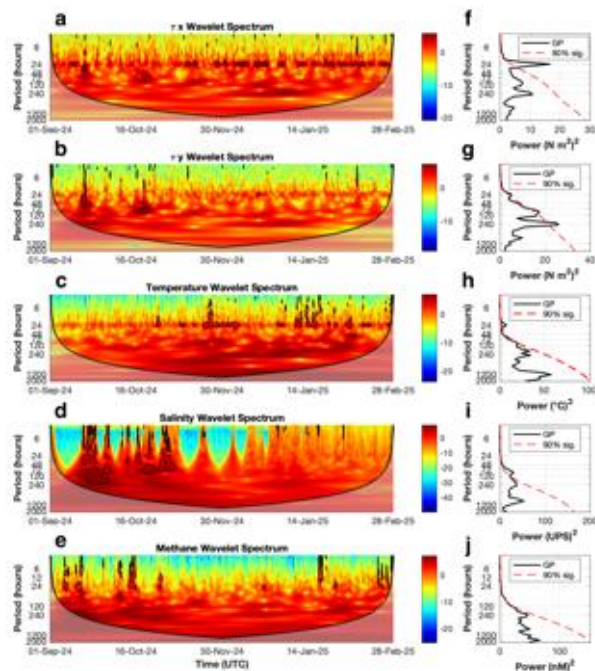


Figure 2. Wavelet power spectra of **a.** zonal wind stress (τ_x), **b.** meridional wind stress (τ_y), **c.** temperature, **d.** salinity, and **e.** dissolved methane in Coliumo Bay (September 2024–February 2025). The color scale indicates normalized power. Thick black contours denote 90% confidence level. Shading indicates the cone of influence (edge effects). Time series were Lanczos high-pass filtered (<15 d).

Singular Spectrum Analysis, for wind speed, temperature, salinity, CH_4 , is summarized in Table 1. A dominant low-frequency (>10 d; Mode 1) component was present in all variables, representing the background trend/intraseasonal regime. Synoptic variability (3–10 d) also contributes substantially to the variance, 31.1% (wind), 39.3% (temperature), 26.5% (salinity), and 40.3% (CH_4), whereas the diurnal band is negligible for salinity (0.6%), modest for CH_4 (2.5%), and more pronounced for temperature (8.9%) and wind (19.6%).

Table 1. Variance (%) from SSA (Singular Spectrum Analysis) modes and frequency bands for methane, temperature, and wind. Mode 1 (*) represents the low-frequency trend (>10 days). “Diurnal” and “synoptic” sum SSA eigenpairs whose reconstructed components show dominant

spectral peaks at 20–24 h and 3–10 d, respectively. Percentages do not sum 100% because only a subset of modes is reported; the remainder is considered noise.

Modes	Winds	Temperature	Salinity	CH ₄
Mode 1 (*)	20.5	40.0	33.2	52.1
Synoptical	31.1	39.3	26.5	40.3
Diurnal	19.6	8.9	0.6	2.5

3.3 Intraseasonal variability

During the upwelling season (September–February), intraseasonal modulation captured by SSA Mode 1 (>10 d) is evident. The progression of the season is apparent in wind-stress and temperature anomalies and in the concomitant dissolved CH₄ responses (Fig. 1), as well as in gradual changes in the amplitude of synoptic (3–10 d) variability and in the duration of active upwelling events (Figs. 2–3). This evolution is driven by the poleward migration of the Southeast Pacific Anticyclone (SPA) beginning in spring (September), which strengthens equatorward (southerly) alongshore winds favorable for upwelling; intermittent coastal lows modulate these winds until the SPA stabilizes in summer (Strub et al., 2013). Wind stress exhibited a clear transition from a stormy phase with strong northerlies (Sep–Oct; Fig. 1a), associated with low-pressure systems and rainfall (Fig. S4), to a phase dominated by upwelling-favorable southerlies, as previously reported for the area (Garreaud et al., 2002). Aligned with the seasonal progression, biogeochemical conditions also shifted (Testa et al., 2018), regulating CH₄ cycling (Fig. 1e). In spring, intermittent upwelling, high photosynthetically active radiation, and shallow stratification yielded peak net primary production (NPP $\approx 18\text{--}26\text{ g C m}^{-2}\text{ d}^{-1}$) dominated by microphytoplankton (diatoms). By late summer (Jan–Mar), NPP declined ($\sim 1\text{--}2\text{ g C m}^{-2}\text{ d}^{-1}$) owing to changes in water-column structure and community composition, with a relative increase in nano- and picophytoplankton (Testa et al., 2018). These conditions are critical for CH₄ cycling, because methylated substrates can fuel CH₄ production via picoplankton-mediated methylotrophic methanogenesis (Karl et al., 2008; Tenorio & Farías, 2024). Altogether, these processes indicate that Coliumo Bay acts as a dynamic biogeochemical hotspot, where physical forcing and microbial processes jointly sustain locally elevated dissolved CH₄ relative to the adjacent shelf. Thus, intraseasonal variability establishes the background, and synoptic (3–10 d) and diel ($\sim 24\text{ h}$) variability further modulate CH₄ concentrations and the processes that control its cycling.

3.4 Synoptic variability and influence of the upwelling area on the bay

Twenty active upwelling events were identified during the six-month period, spanning a range of intensities and durations (Fig. 1b). To compare events, we constructed composites aligned to onset and demise ($t = 0$) based on regional wind forcing, characterizing upwelling phenology and its impacts inside Coliumo Bay (Fig. 3). At onset, strengthening southerlies (Fig. 3a, left panels) generated positive meridional wind stress ($\tau_y > 0$) and offshore Ekman transport over the shelf. The composite response showed surface salinity increased within $<12\text{ h}$, sea-surface temperature cooled after $\sim 23\text{ h}$, and dissolved CH₄ rose after $\sim 32\text{ h}$. The longer CH₄ lag

likely reflects accumulation in bottom waters and subsequent vertical advection/ventilation into the surface layer (Farías, Tenorio, et al., 2021).

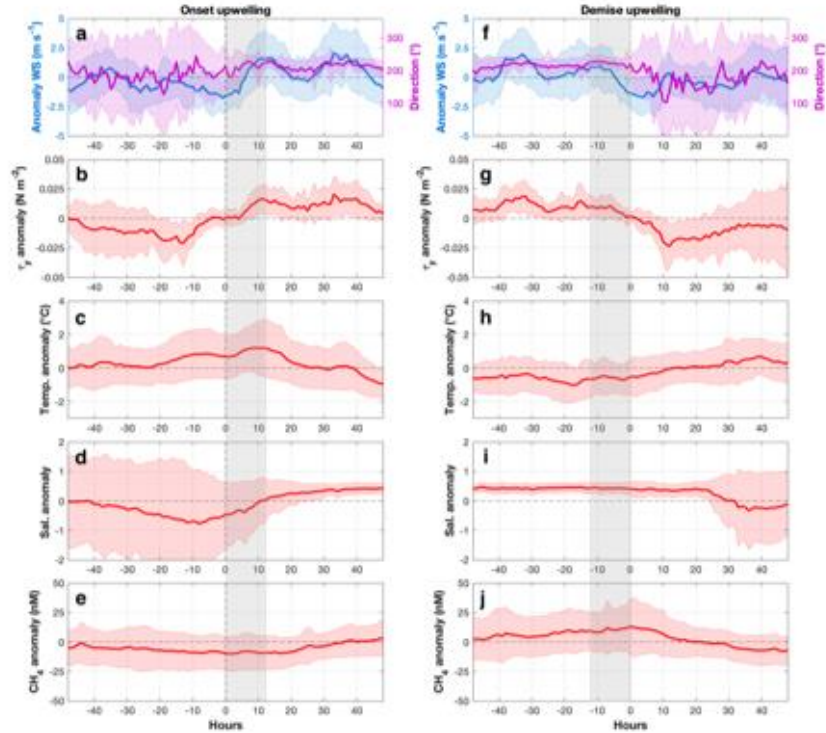


Figure 3. Composite analysis at upwelling onset (left column) and demise (right). (a, f) wind-speed anomaly (m s^{-1}) and wind direction ($^{\circ}$); (b, g) alongshore wind-stress (τ_y ; N m^{-2}); (c, h) temperature ($^{\circ}\text{C}$); (d, i) salinity; (e, j) dissolved CH_4 (nM) anomalies. Shaded area represents the standard deviation. Vertical gray bar denotes the 12 h after onset and before demise.

Consistent with this, leading salinity and temperature anomalies originated from water just below the mixed layer, first, a near-surface salinity increase as intruding ESSW reached the surface, followed by slower cooling because daytime heating and stratification delayed the full thermal adjustment. In eastern boundary upwelling systems, equatorward (southerly) alongshore winds drive offshore surface Ekman transport lowering coastal sea level and inducing compensating onshore flow at depth. This return flow advected cold, saline ESSW into semi-enclosed bays through their mouths and along the bed (Largier, 2020; Valle-Levinson et al., 2003). In our events, intensified southerlies and the associated pressure gradients favored shelf-bay

intrusions of colder, saltier water (Sobarzo et al., 2007). Upwelling thus ventilates CH₄-enriched, O₂-poor subsurface waters and sedimentary sources, elevating surface CH₄ patterns also documented in other coastal upwelling systems (Kock et al., 2008; Morgan et al., 2019; Naqvi et al., 2010).

By contrast, during relaxation or northerlies (Fig. 3, right panels), τ_y turned negative, surface Ekman transport became onshore, surface waters warmed within ~10 h, and dissolved CH₄ decreased. These conditions are often associated with the passage of mid-latitude cyclones, low-pressure systems, and rainfall (Garreaud et al., 2002). The reduction in surface CH₄ to ~10 nM is consistent with the onshore advection of Subantarctic Surface Water (SAAW), which is CH₄-poor (5–7 nM; Farías, Troncoso, et al., 2021). Although creeks can deliver CH₄-rich freshwater (Rocher-Ros et al., 2023) as those measured by Dichato creek (45–1089 nM, unpublished data); no clear event-scale relationship was found in this study, suggesting that downwelling dominates the bay's dynamics (Sobarzo et al., 2022). Rapid warming reflects intrusion of warmer surface waters plus diurnal heating, while salinity decreases after ~30 h indicates an internal-circulation response within the bay (Largier, 2020). Therefore, the synoptic coherence among CH₄, wind, temperature, and salinity indicate strong coupling to vertical advection of CH₄-rich O₂-poor waters, during different phases and intensity of upwelling events in Coliumo Bay (Fig. 1 and 3).

3.5 Diel variability

The mean diurnal cycles of atmospheric (radiation, air temperature, wind) and surface oceanic (e.g., temperature) variables (Fig. S5) revealed a well-defined pattern in the study area (Aguirre et al., 2021; R. C. Muñoz, 2008; Sobarzo et al., 2010), with coherent atmospheric–oceanic responses to solar forcing and a canonical land–sea breeze driven by differential land–ocean heating (Garreaud & Muñoz, 2005). CH₄ time series showed a minor but non-significant diurnal cycle, hourly anomalies exhibited slight nighttime–early-morning accumulation (~2 nM; 20:00–09:00; Fig. S5e) covarying with temperature and wind (Fig. S5c, d), consistent with higher solubility at lower temperatures and weaker winds that reduce ventilation, whereas daytime heating and stronger winds enhanced outgassing and mixing/ventilation, lowering surface CH₄. Nighttime standard deviations were larger, indicating greater short-term variability under calmer conditions, this suggest a biogeochemistry contributes. At night, heterotrophic activity can stimulate methylotrophic methanogenesis and diel zooplankton migration enhances micro-anoxic niches and substrates, while CH₄ oxidation intensifies, offsetting accumulation (Van Grinsven et al., 2021; T. Klintzsch et al., 2020; Wäge et al., 2020).

4 Conclusions

During the upwelling season, CH₄ variability was dominated by low-frequency (>10 d; 52.1%), followed by synoptic (3–10 d; 40.3%) and a weak diurnal band (2.5%). The intraseasonal mode set the background against which synoptic events modulated CH₄, via alternation and duration of active/relaxed upwelling and downwelling that drove advection of cold, saline, CH₄-enriched, low-O₂ ESSW into the bay, yielding significantly higher CH₄ during active upwelling than during relaxation/downwelling. Composite analyses support the observed CH₄-anomaly patterns and their physical forcing. Although wind and temperature (but not salinity) showed strong diurnal signals, CH₄ exhibited only a modest diel cycle reflecting the land–sea breeze and solar

344 heating. High-frequency observations are essential to resolve short-term CH₄ drivers and reduce
345 bias in coastal emission estimates. Intensifying alongshore winds and more frequent synoptic
346 extremes—together with shelf warming/deoxygenation, continental inputs, and local
347 eutrophication—may enhance CH₄-rich intrusions and ventilation, widening variability,
348 amplifying peaks, and increasing net fluxes; this underscore upwelling margins role in the global
349 CH₄ budget and the need for sustained high-frequency monitoring to inform climate models.

350 **Acknowledgments**

351 Thanks to Agencia Nacional de Investigación y Desarrollo (ANID) for grand 21220537 (ST),
352 FONDECYT 1250210 (LF and DN). Marcos Avendaño, Víctor Mora and Marcelo Ramirez,
353 technician's LOFEC COPAS, PROGRAMA DE OBSERVACION COSTERA from Department of
354 Oceanography (DOCE) from University of Concepcion and Crew members of the Kay Kay II.

355 **Open Research**

356 **Data Availability Statement**

357 The data sets presented in this study are accessible at

358 Pangea (<https://issues.pangea.de/browse/PDI-42498>) e-mail: stenorio@udec.cl PW: Datos123+

359 **Conflict of Interest Disclosure**

360 The authors declare there are no conflicts of interest for this manuscript.

361

362 **Figure 1.** Hourly time series of **a.** stick diagram of wind stress (N m^{-2}), arrow length and direction
363 indicate magnitude and flow direction, respectively; **b.** upwelling index ($\text{m}^3 \text{s}^{-1}$); (**c-e**) anomalies
364 of temperature ($^{\circ}\text{C}$); salinity (psu); and dissolved methane (nM) Coliumo Bay (September 2024-
365 February 2025). Vertical gray bars indicate active upwelling. Black lines in **c-e** represent high-pass
366 (<15 d) Lanczos-filtered. Numbers with R denotes relaxed (relaxation/downwelling).

367 **Figure 2.** Wavelet power spectra of **a.** zonal wind stress (τ_x), **b.** meridional wind stress (τ_y), **c.**
368 temperature, **d.** salinity, and **e.** dissolved methane in Coliumo Bay (September 2024-February
369 2025). The color scale indicates normalized power. Thick black contours denote 90% confidence
370 level. Shading indicates the cone of influence (edge effects). Time series were Lanczos high-pass
371 filtered (<15 d).

372 **Figure 3.** Composite analysis at upwelling onset (left column) and demise (right). (**a, f**) wind-speed
373 anomaly (m s^{-1}) and wind direction ($^{\circ}$); (**b, g**) alongshore wind-stress (τ_y ; N m^{-2}); (**c, h**)
374 temperature ($^{\circ}\text{C}$); (**d, i**) salinity; (**e, j**) dissolved CH_4 (nM) anomalies. Shaded area represents the
375 standard deviation. Vertical gray bar denotes the 12 h after onset and before demise.

376 **Table 1.** Variance (%) from SSA (Singular Spectrum Analysis) modes and frequency bands for
377 methane, temperature, and wind. Mode 1 (*) represents the low-frequency trend (>10 days).
378 "Diurnal" and "synoptic" sum SSA eigenpairs whose reconstructed components show dominant
379 spectral peaks at 20–24 h and 3–10 d, respectively. Percentages do not sum 100% because only
380 a subset of modes is reported; the remainder is considered noise.
381

References

- 383 Aguirre, C., Garreaud, R., Belmar, L., Farias, L., Ramajo, L., & Barrera, F. (2021). High-frequency variability of the
384 surface ocean properties off central Chile during the upwelling season. *Frontiers in Marine Science*, 8(702051),
385 1–19. <https://doi.org/10.3389/fmars.2021.702051>
- 386 Bakker, D., Bange, H., Gruber, N., Johannessen, T., Upstill-Goddard, R. C., Borges, A., et al. (2014). Air–sea
387 interactions of natural long-lived greenhouse gases (CO₂, N₂O, CH₄) in a changing climate. In P. S. Liss & M.
388 T. Johnson (Eds.), *Ocean-Atmosphere Interactions of Gases and Particles* (pp. 113–169). Springer.
389 https://doi.org/https://doi.org/10.1007/978-3-642-25643-1_3
- 390 Bakun, A. (1973). Coastal upwelling indices, west coast of North America, 1946–71. *NOAA Technical Report NMFS*
391 *SSRF-671*. Retrieved from <https://repository.library.noaa.gov/view/noaa/9041>
- 392 Bizic, M. (2021). Phytoplankton photosynthesis: An unexplored source of biogenic methane emission from oxic
393 environments. *Journal of Plankton Research*, 43(6), 822–830. <https://doi.org/10.1093/plankt/fbab069>
- 394 Borges, A. V., Speeckaert, G., Champenois, W., Scranton, M. L., & Gypens, N. (2017). Productivity and Temperature
395 as Drivers of Seasonal and Spatial Variations of Dissolved Methane in the Southern Bight of the North Sea.
396 *Ecosystems*, 21(4), 583–599. <https://doi.org/10.1007/s10021-017-0171-7>
- 397 Broullón, E., Franks, P. J. S., Fernández Castro, B., Gilcoto, M., Fuentes-Lema, A., Pérez-Lorenzo, M., et al. (2023,
398 June 1). Rapid phytoplankton response to wind forcing influences productivity in upwelling bays. *Limnology*
399 *And Oceanography Letters*. John Wiley and Sons Inc. <https://doi.org/10.1002/lol2.10309>
- 400 Brown, I. J., Kitiidis, V., & Rees, A. P. (2023). Simultaneous high-precision, high-frequency measurements of methane
401 and nitrous oxide in surface seawater by cavity ring-down spectroscopy. *Frontiers in Marine Science*, 10.
402 <https://doi.org/10.3389/fmars.2023.1197727>
- 403 Dølven, K. O., Vierinen, J., Grilli, R., Triest, J., & Ferré, B. (2022). Response time correction of slow-response sensor
404 data by deconvolution of the growth-law equation. *Geoscientific Instrumentation, Methods and Data Systems*,
405 11(2), 293–306. <https://doi.org/10.5194/gi-11-293-2022>
- 406 Farias, L., Troncoso, M., Sanzana, K., Verdugo, J., & Masotti, I. (2021). Spatial distribution of dissolved methane
407 over extreme oceanographic gradients in the Subtropical Eastern South Pacific (17° to 37°S). *Journal of*
408 *Geophysical Research: Oceans*, 126(5). <https://doi.org/10.1029/2020JC016925>
- 409 Farias, L., Tenorio, S., Sanzana, K., & Faundez, J. (2021). Temporal methane variability in the water column of an
410 area of seasonal coastal upwelling: A study based on a 12 year time series. *Progress in Oceanography*, 195.
411 <https://doi.org/10.1016/j.pocan.2021.102589>
- 412 Garreaud, R. D., & Muñoz, R. C. (2005). The Low-Level Jet off the West Coast of Subtropical South America:
413 Structure and Variability. *American Meteorological Society*, 133), 2247–2261.
414 <https://doi.org/https://doi.org/10.1175/MWR2972.1>
- 415 Garreaud, R. D., Rutllant, J. A., & Fuenzalida, H. (2002). Coastal Lows along the Subtropical West Coast of South
416 America: Mean Structure and Evolution. *American Meteorological Society*, 130, 75–88.
417 [https://doi.org/https://doi.org/10.1175/1520-0493\(2002\)130<0075:CLATSW>2.0.CO;2](https://doi.org/https://doi.org/10.1175/1520-0493(2002)130<0075:CLATSW>2.0.CO;2)
- 418 Garreaud, R. D., Jacques-Coper, M., Marin, J. C., & Narváez, D. A. (2024). Atmospheric Rivers in South-Central
419 Chile: Zonal and Tilted Events. *Atmosphere*, 15(4). <https://doi.org/10.3390/atmos15040406>
- 420 Van Grinsven, S., Oswald, K., Wehrli, B., Jegge, C., Zopfi, J., Lehmann, M. F., & Schubert, C. J. (2021). Methane
421 oxidation in the waters of a humic-rich boreal lake stimulated by photosynthesis, nitrite, Fe(III) and humics.
422 *Biogeosciences*, 18(10), 3087–3101. <https://doi.org/10.5194/bg-18-3087-2021>
- 423 IPCC. (2021). *Climate change 2021: the physical science basis. Working Group I contribution to the IPCC sixth*
424 *assessment report*. Cambridge University Press. <https://doi.org/https://doi.org/10.1017/9781009157896>
- 425 Jakobs, G., Holtermann, P., Berndmeyer, C., Rehder, G., Blumenberg, M., Jost, G., et al. (2014). Seasonal and spatial
426 methane dynamics in the water column of the central Baltic Sea (Gotland Sea). *Continental Shelf Research*, 91,
427 12–25. <https://doi.org/10.1016/j.csr.2014.07.005>
- 428 Karl, D., & Tilbrook, B. (1994). Production and transport of methane in oceanic particulate organic matter. *Nature*,
429 368, 732–734. <https://doi.org/https://doi.org/10.1038/368732a0>
- 430 Karl, D., Beversdorf, L., Björkman, K., Church, M., Martinez, A., & DeLong, E. (2008). Aerobic production of
431 methane in the sea. *Nature Geoscience*, 1, 473–478. <https://doi.org/10.1038/ngeo234>
- 432 Klintzsch, T., Langer, G., Wieland, A., Geisinger, H., Lenhart, K., Nehrke, G., & Keppeler, F. (2020). Effects of
433 temperature and light on methane production of widespread marine phytoplankton. *Journal of Geophysical*
434 *Research: Biogeosciences*, 125(9), 1–16. <https://doi.org/10.1029/2020JG005793>

- 435 Klintzsch, Thomas, Langer, G., Nehrke, G., Wieland, A., Lenhart, K., & Keppler, F. (2019). Methane production by
436 three widespread marine phytoplankton species: release rates, precursor compounds, and relevance for the
437 environment. *Biogeosciences*, 16, 4129–4144. <https://doi.org/https://doi.org/10.5194/bg-16-4129-2019>
- 438 Kock, A., Gebhardt, S., & Bange, H. W. W. (2008). Methane emissions from the upwelling area off Mauritania (NW
439 Africa). *Biogeosciences*, 5(4), 1119–1125. <https://doi.org/10.5194/bg-5-1119-2008>
- 440 Lachkar, Z., Cornejo-D’Ottone, M., Singh, A., Aristegui, J., Dewitte, B., Fawcett, S., et al. (2024, March 7).
441 Biogeochemistry of greenhouse gases in coastal upwelling systems: Processes and sensitivity to global change.
442 *Elementa*. University of California Press. <https://doi.org/10.1525/elementa.2023.00088>
- 443 Largier, J. L. (2020). Upwelling Bays: How Coastal Upwelling Controls Circulation, Habitat, and Productivity in
444 Bays. *Annual Review of Marine Science*. <https://doi.org/https://doi.org/10.1146/annurev-marine-010419-011020>
- 445 Lerczak, J. A., Hendershott, M. C., & Winant, C. D. (2001). Observations and modeling of coastal internal waves
446 driven by a diurnal sea breeze. *Journal of Geophysical Research: Oceans*, 106(C9), 19715–19729.
447 <https://doi.org/10.1029/2001jc000811>
- 448 Liu, Z. (2025). Taylor diagram class . *MATLAB Central File Exchange*. Retrieved from
449 <https://la.mathworks.com/matlabcentral/fileexchange/130889-taylor-diagram-class>
- 450 Mao, S. H., Zhang, H. H., Zhuang, G. C., Li, X. J., Liu, Q., Zhou, Z., et al. (2022). Aerobic oxidation of methane
451 significantly reduces global diffusive methane emissions from shallow marine waters. *Nature Communications*,
452 13(1). <https://doi.org/10.1038/s41467-022-35082-y>
- 453 McAuliffe, C. (1963). Solubility in water of C1-C9 hydrocarbons. *Nature*, 200(4911), 1092–1093.
454 <https://doi.org/https://doi.org/10.1038/2001092a0>
- 455 Morgan, E. J., Lavrie, J. V., Arévalo-Martínez, D. L., Bange, H. W., Steinhoff, T., Seifert, T., & Heimann, M. (2019).
456 Air-sea fluxes of greenhouse gases and oxygen in the northern Benguela Current region during upwelling events.
457 *Biogeosciences*, 16(20), 4065–4084. <https://doi.org/10.5194/bg-16-4065-2019>
- 458 Muñoz, R. C. (2008). Diurnal cycle of surface winds over the subtropical southeast Pacific. *Journal of Geophysical*
459 *Research Atmospheres*, 113(13). <https://doi.org/10.1029/2008JD009957>
- 460 Muñoz, Ricardo C. & Garreaud, R. D. (2005). Dynamics of the Low-Level Jet off the West Coast of Subtropical South
461 America. *American Meteorological Society*, 3661–3677. <https://doi.org/https://doi.org/10.1175/MWR3074.1>
- 462 Naqvi, S. W. A., Bange, H. W., Farias, L., Monteiro, P. M. S., Scranton, M. L., & Zhang, J. (2010). Marine
463 hypoxia/anoxia as a source of CH₄ and N₂O. *Biogeosciences*, 7, 2159–2190. <https://doi.org/10.5194/bg-7-2159-2010>
- 464 Nelson, C. Scott. (1977). Wind stress and wind stress curl over the California current, 1–87.
465 <https://doi.org/10.5962/bhl.title.60783>
- 466 Reeburgh, W. S. (2007). Oceanic methane biogeochemistry. *American Chemical Society*, 107, 486–513.
467 <https://doi.org/10.1021/cr050362v>
- 468 Resplandy, L., Hogikyan, A., Müller, J. D., Najjar, R. G., Bange, H. W., Bianchi, D., et al. (2024). A Synthesis of
469 Global Coastal Ocean Greenhouse Gas Fluxes. *Global Biogeochemical Cycles*, 38(1).
470 <https://doi.org/10.1029/2023GB007803>
- 471 Rocher-Ros, G., Stanley, E. H., Loken, L. C., Casson, N. J., Raymond, P. A., Liu, S., et al. (2023). Global methane
472 emissions from rivers and streams. *Nature*, 621(7979), 530–535. <https://doi.org/10.1038/s41586-023-06344-6>
- 473 Rosentreter, J. A., Borges, A. V., Deemer, B. R., Holgersson, M. A., Liu, S., Song, C., et al. (2021). Half of global
474 methane emissions come from highly variable aquatic ecosystem sources. *Nature Geoscience*, 14(4), 225–230.
475 <https://doi.org/10.1038/s41561-021-00715-2>
- 476 Roth, F., Sun, X., Geibel, M. C., Prytherch, J., Brüchert, V., Bonaglia, S., et al. (2022). High spatiotemporal variability
477 of methane concentrations challenges estimates of emissions across vegetated coastal ecosystems. *Global*
478 *Change Biology*. <https://doi.org/10.1111/gcb.16177>
- 479 Saunio, M., Martínez, A., Poulter, B., Zhang, Z., Raymond, P. A., Regnier, P., et al. (2025). Global Methane Budget
480 2000–2020. *Earth System Science Data*, 17(5), 1873–1958. <https://doi.org/10.5194/essd-17-1873-2025>
- 481 Sobarzo, M., Bravo, L., Donoso, D., Garcés-Vargas, J., & Schneider, W. (2007). Coastal upwelling and seasonal
482 cycles that influence the water column over the continental shelf off central Chile. *Progress in Oceanography*,
483 75(3), 363–382. <https://doi.org/10.1016/j.pocan.2007.08.022>
- 484 Sobarzo, M., Bravo, L., & Moffat, C. (2010). Diurnal-period, wind-forced ocean variability on the inner shelf off
485 Concepción, Chile. *Continental Shelf Research*, 30(20), 2043–2056. <https://doi.org/10.1016/j.csr.2010.10.004>
- 486 Sobarzo, M., Soto-Riquelme, C., Flores, R. P., & Saldías, G. S. (2022). Synoptic Flow Variability in a River-
487 Influenced Inner Shelf off Central Chile. *Journal of Marine Science and Engineering*, 10(4).
488 <https://doi.org/10.3390/jmse10040501>
- 489
- 490

- 491 Strub, T., Combes, V., Shillington, F. A., & Pizarro, O. (2013). Currents and processes along the eastern boundaries.
492 In *International Geophysics* (Vol. 103, pp. 339–384). Academic Press. [https://doi.org/10.1016/B978-0-12-](https://doi.org/10.1016/B978-0-12-391851-2.00014-3)
493 [391851-2.00014-3](https://doi.org/10.1016/B978-0-12-391851-2.00014-3)
- 494 Tenorio, S. E., & Farias, L. (2024). Picoplanktonic methane production in eutrophic surface waters. *Biogeosciences*,
495 *21*(8), 2029–2050. <https://doi.org/10.5194/bg-21-2029-2024>
- 496 Testa, G., Masotti, L., & Farias, L. (2018). Temporal variability in net primary production in an upwelling area off
497 central Chile (36°S). *Frontiers in Marine Science*, *5*(179), 1–17. <https://doi.org/10.3389/fmars.2018.00179>
- 498 Torrence, C., & Compo, G. P. (1998). A Practical Guide to Wavelet Analysis. *Bulletin of the American Meteorological*
499 *Society*, *79*(1), 61–78. [https://doi.org/https://doi.org/10.1175/1520-0477\(1998\)079<0061:APGTWA>2.0.CO;2](https://doi.org/https://doi.org/10.1175/1520-0477(1998)079<0061:APGTWA>2.0.CO;2)
- 500 UNESCO. (1981). Background Papers and Supporting Data on the International Equation of State of Seawater 1980.
501 *UNESCO Technical Papers in Marine Science*, (38), 1. Retrieved from
502 [https://fermi.jhuapl.edu/denscalc/unesco1981.pdf#:~:text=The%20International%20Equation%20of%20State](https://fermi.jhuapl.edu/denscalc/unesco1981.pdf#:~:text=The%20International%20Equation%20of%20State%2C%201980%20has,the%20Ocean%20(IAPSO)%20in%20December%201979%2C%20the)
503 [%2C%201980%20has,the%20Ocean%20\(IAPSO\)%20in%20December%201979%2C%20the](https://fermi.jhuapl.edu/denscalc/unesco1981.pdf#:~:text=The%20International%20Equation%20of%20State%2C%201980%20has,the%20Ocean%20(IAPSO)%20in%20December%201979%2C%20the)
504 Valle-Levinson, A., Atkinson, L. P., Figueroa, D., & Castro, L. (2003). Flow induced by upwelling winds in an
505 equatorward facing bay: Gulf of Arauco, Chile. *Journal of Geophysical Research: Oceans*, *108*(2).
506 <https://doi.org/10.1029/2001jc001272>
- 507 Vautard, R., Yiou, P., & Ghil, M. (1992). Singular-spectrum analysis: A toolkit for short, noisy chaotic signals.
508 *Physica D*, *58*(58), 95–126. [https://doi.org/https://doi.org/10.1016/0167-2789\(92\)90103-T](https://doi.org/https://doi.org/10.1016/0167-2789(92)90103-T)
- 509 Wäge, J., Schmale, O., & Labrenz, M. (2020). Quantification of methanogenic Archaea within Baltic Sea copepod
510 faecal pellets. *Marine Biology*, *167*(10). <https://doi.org/10.1007/s00227-020-03759-x>
- 511 Weber, T., Wiseman, N. A., & Kock, A. (2019). Global ocean methane emissions dominated by shallow coastal
512 waters. *Nature Communications*, *10*(1), 1–10. <https://doi.org/10.1038/s41467-019-12541-7>
- 513 Wiesenburg, D. A., & Guinasso, N. L. (1979). Equilibrium solubilities of methane, carbon monoxide, and hydrogen
514 in water and sea water. *American Chemical Society*, *24*(4), 356–360.
515 <https://doi.org/https://doi.org/10.1021/je60083a006>
- 516 Wilson, S. T., Ferrón, S., & Karl, D. M. (2017). Interannual Variability of Methane and Nitrous Oxide in the North
517 Pacific Subtropical Gyre. *Geophysical Research Letters*, *44*(19), 9885–9892.
518 <https://doi.org/10.1002/2017GL074458>
- 519 Wilson, S. T., Al-Haj, A. N., Bourbonnais, A., Frey, C., Fulweiler, R. W., Kessler, J. D., et al. (2020). Ideas and
520 perspectives: A strategic assessment of methane and nitrous oxide measurements in the marine environment.
521 *Biogeosciences*, *17*(22), 5809–5828. <https://doi.org/10.5194/bg-17-5809-2020>
522

4.2 CAPÍTULO 2: DETERMINAR Y COMPARAR ESTIMACIONES FLUJOS DE CH₄ DERIVADAS DE SERIES DE ALTA (HORARIAS) Y BAJA FRECUENCIA (MENSUALES) PARA CUANTIFICAR EL SESGO POR SUBMUESTREOS Y LA REDUCCIÓN DE INCERTIDUMBRE EN EMISIONES COSTERAS.

Este capítulo amplía el periodo de estudio de Farías et al., 2021, desde el 2007 hasta el 2025. Resaltar que tanto las concentraciones como los flujos de CH₄ durante el periodo estudiado por Farías et al., 2021 (2007 – 2019) no mostraron diferencias significativas entre el periodo favorable y no favorable a la surgencia.

Intercambio de metano con la atmósfera medido con series de baja frecuencia

Basado en muestreos mensuales realizados durante 18 años (2007 - 2025), la estimación de flujos de CH₄ fueron siempre positivos (hacia la atmósfera), fluctuando entre 0.6 y 47 $\mu\text{mol m}^{-2} \text{d}^{-1}$ con máximos estacionales durante primavera-verano (Tabla 3). Cuando los flujos se agrupan entre estaciones del año definidas como favorable y no favorable a la surgencia, el intercambio de CH₄ con la atmósfera fue de 10,5 $\mu\text{mol m}^{-2} \text{d}^{-1}$ y 7,5 $\mu\text{mol m}^{-2} \text{d}^{-1}$, mostrando diferencias estadísticamente significativas ($p = 0.005$), lo que sugiere el control físico en las emisiones atmosféricas. Un análisis de incertidumbre para cada régimen estacional (surgencia vs. no-surgencia), indica una variabilidad similar en ambos periodos (CV: ~71 %, Tabla 3), indicando que ambos regímenes son altamente variables, probablemente dominados por eventos episódicos, controlados por pulsos de vientos, condiciones de la columna de agua (mezcla/estratificación), una respuesta no lineal de la biogeoquímica del sistema (ver Cap. 3) o mayor inestabilidad física debido a paso de frentes de mal tiempo, o procesos transitorios de corto tiempo como eventos de fuerte mezcla vertical, lluvias extremas o ríos atmosféricos.

Tabla 3. Resumen estadístico de las incertidumbres del flujo aire-mar de CH₄ estimadas para la serie mensual.

Escala / meses	Escala/año	Min por grupo ($\mu\text{mol m}^{-2} \text{ d}^{-1}$)	Max por grupo ($\mu\text{mol m}^{-2} \text{ d}^{-1}$)	Media por grupo	SD	CV (%)	Error estándar ($\mu\text{mol m}^{-2} \text{ d}^{-1}$)
Serie total	18 años	0,63	47,01	9,43	6,95	73,65	0,52
Régimen	Surgencia	0,63	47,01	10,49	7,50	71,50	0,69
Régimen	No-surgencia	0,72	28,69	7,49	5,32	71,07	0,67
Estacional	Dic, Ene, Feb	1,49	47,01	13,48	9,33	69,12	1,49
Estacional	Mar, Abr, May	0,63	22,01	6,27	4,71	75,20	0,67
Estacional	Jun, Jul, Ago	0,72	28,69	8,05	5,46	67,78	0,76
Estacional	Sep, Oct, Nov	1,17	28,99	11,11	6,04	54,34	0,93
Interanual	12 m	6,42	18,90	9,4	3,83	40,83	0,88
	6 m	3,14	24,80	9,23	4,48	48,57	0,71
	3 m	1,30	28,99	9,54	5,68	59,53	0,65

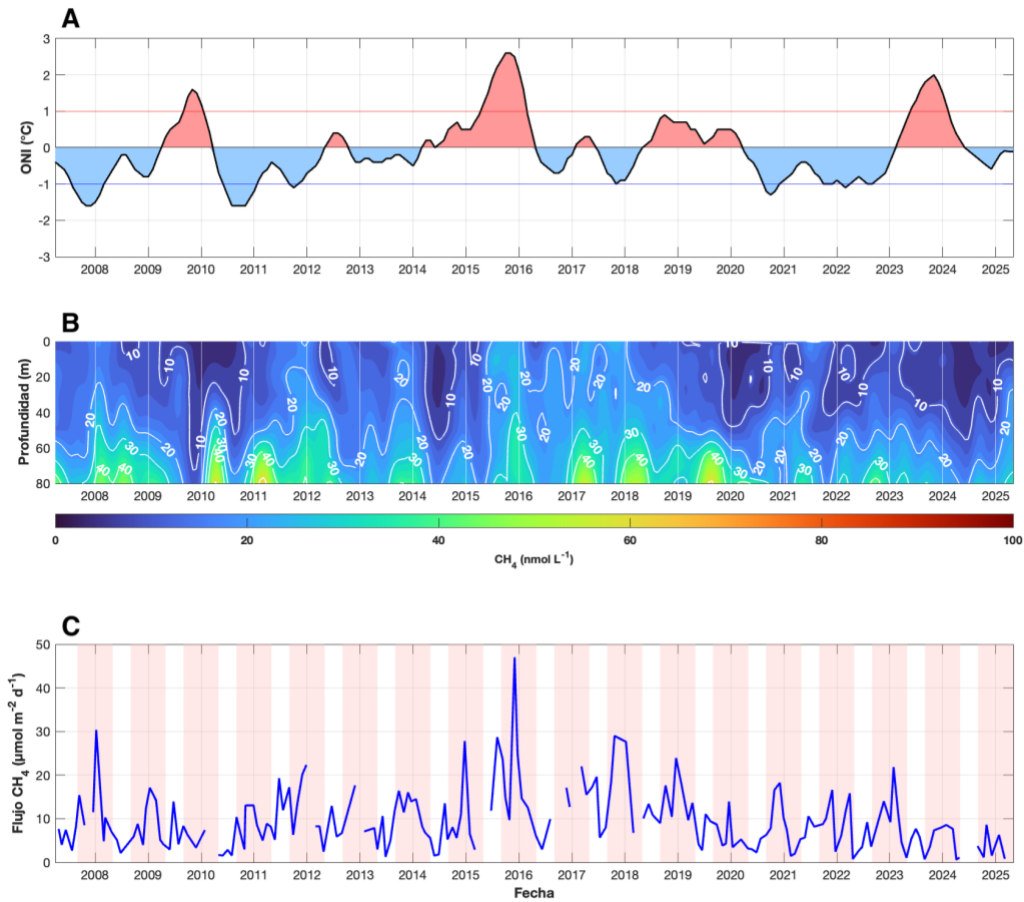


Figura 3. Índice de El Niño en la región 3.4; B. Distribución vertical de la concentración de metano y C. Flujos de metano hacia la atmósfera durante 2007 – 2025 en la estación 18.

Estacionalmente, los mayores flujos medios se registraron en las estaciones de primavera y verano (~ 11 y $13 \mu\text{mol m}^{-2} \text{d}^{-1}$), coherentes con la intensificación del viento. Por el contrario, los mínimos se observaron durante otoño e invierno (~ 6 y $8 \mu\text{mol m}^{-2} \text{d}^{-1}$). Las incertidumbres siguieron el mismo patrón del régimen estacional (Tabla 3), lo que refuerza la mayor estabilidad del régimen de surgencia frente a la variabilidad de los meses de otoño e invierno.

Por otro lado, al analizar las incertidumbres inter anuales y sub-anuales (6 y 3 meses) con re muestreos por grupos, se observaron que las incertidumbres aumentaron

(CV = de 40 a 59%) con la disminución de la escala temporal (Tabla 1), lo que indica que al integrar un mayor número de observaciones, se manifiestan las fluctuaciones de corto plazo, aumentando la incertidumbre; a diferencia de las agrupaciones estacionales climáticas, no obstante presentan una mayor variabilidad (CV = 54-75 %), debido a las condiciones climáticas dada por los diferentes años (e.g. ENOS).

Intercambio de metano medido con datos de alta frecuencia en un periodo de surgencia costera

Las emisiones de CH₄ diarias durante un periodo de surgencia fueron positivas hacia la atmósfera, variaron ampliamente entre 1,6 y 94 $\mu\text{mol m}^{-2} \text{d}^{-1}$, con máximos registrados durante los eventos activos de la surgencia (Fig. 4), como los observados el 14 de septiembre de 2024, entre el 19 y 23 de diciembre de 2024 y el 24 de enero al 10 de febrero de 2025 (Fig. 4). En este estudio 103 y 50 días representaron eventos activos e inactivos de la surgencia, respectivamente. Cuando comparamos el flujo diario promedio entre ambos periodos, los eventos activos fueron 2,8 veces mayores, lo que indica el efecto del viento en la desgasificación y el alto contenido de CH₄ en las aguas superficiales debido al evento activo de la surgencia.

Eventos extremos ($>40 \mu\text{mol m}^{-2} \text{d}^{-1}$, considerando el doble del promedio total: $\sim 18,8 \mu\text{mol m}^{-2} \text{d}^{-1}$) abarcaron el 11% (20 días) del periodo estudiado y tuvieron mayor incidencia en periodos activos de la surgencia (eventos A2, A11, A12, A16 y A17), asociado a vientos mayores a $2,6 \text{ m s}^{-1}$ (Fig. 4B) En el periodo inactivo de la surgencia también se observaron outlayers, asociados principalmente a ráfagas o cambios en el viento (eventos I5, I6), aunque no lo suficientemente persistente como para producir un evento de surgencia activa (evento I3 en Fig. 4B).

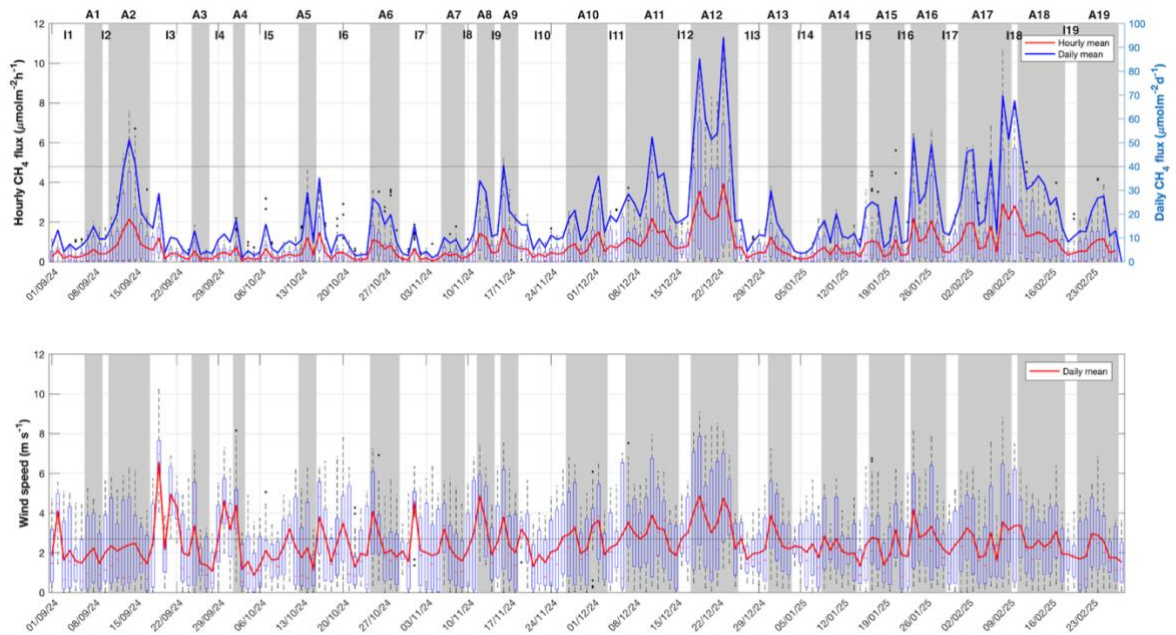


Figura 4. A. Histograma diario de los flujos horarios y acumulación diaria de los flujos de CH₄ en la Bahía de Coliumo durante un periodo de surgencia costera (Sept 2024 - Feb 2025). La línea roja representa el promedio horario de los flujos de CH₄ y la línea azul representa la acumulación diaria de los flujos de CH₄. B. Velocidad del viento (m s⁻¹) durante un periodo de surgencia costera tomado de la estación meteorológica de Dichato del Departamento de Oceanografía de la UdeC. La línea roja representa el promedio diario de los vientos.

La figura 5 muestra el ciclo diario promedio de algunas variables atmosféricas y oceanográficas con sus respectivas desviaciones estándar. En general, las variables atmosféricas presentaron una clara señal diurna, con máximos valores durante las horas de mayor radiación. Los vientos variaron en promedio de 0,9 a 4,5 m s⁻¹, con predominancia de los vientos del sur durante la noche y vientos del oeste durante el día (Fig. 5D). Los flujos de CH₄ también mostraron una clara variabilidad diurna con valores más bajos entre las 2 y las 7 horas, con medias entre 0,9 y 1,2 μmol m⁻² h⁻¹. Los valores más altos se registraron entre las 15 y las 18 horas, con medias que oscilaron entre 1,3 y 4,5 μmol m⁻² h⁻¹. Los valores más bajos de flujos coincidieron con valores de vientos calmos (media ~1 m s⁻¹) con dirección hacia el N y bajas temperaturas durante la noche

(Fig. 5). Se observaron flujos de CH₄ más altos después de la máxima radiación durante las horas de la tarde, con el aumento de la velocidad del viento ($\sim 4,5 \text{ m s}^{-1}$) y el cambio de dirección del viento hacia el este, coincidente con la predominancia de la componente U del viento (Fig. 5B).

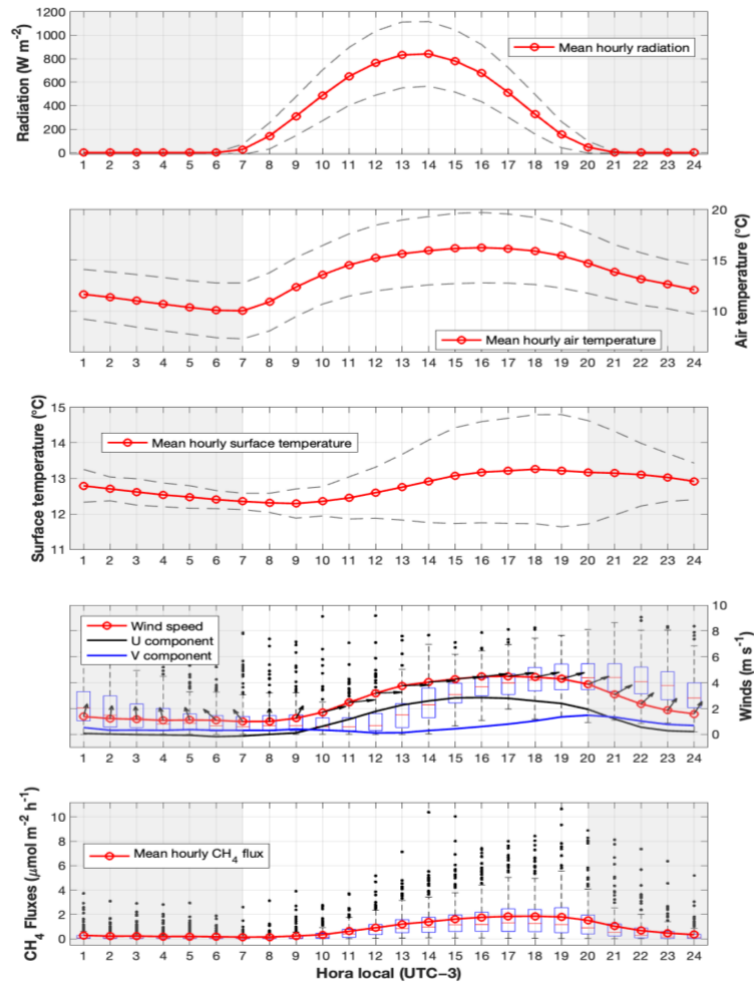


Figura 5. Climatología horaria de la A. Radiación (W/m^2), B. Temperatura del aire ($^{\circ}\text{C}$), C. Temperatura superficial de la bahía de Coliumo, D. Vientos de la estación meteorológica de la estación de Dichato, las flechas en negro representan la dirección del viento (de donde viene) y E. flujos CH₄ en la Bahía de Coliumo durante un periodo de surgencia costera (Sept 2024 - Feb 2025). La línea roja representa el promedio horario de las variables.

En la tabla 4 se muestra un resumen estadístico de la variabilidad de los flujos de CH₄ a diferentes escalas temporales para evaluar la incertidumbre de los flujos calculados. En general el promedio suavizó todos los peaks de emisiones de CH₄, observándose el mismo valor en todas las escalas temporales, esto es debido al método utilizado, ya que los bloques se forman a partir de la misma serie completa. Sin embargo, los estadísticos como los mínimos y máximos variaron ampliamente, con un rango mucho mayor en la escala temporal más corta del orden de un día, acotándose hacia la escala mensual (30d). Además, se observó una varianza (CV) más alta a una escala temporal corta (por ejemplo, CV ~86.38 % a los 1 d), pero con menor porcentaje de incertidumbre (12.5%), lo que indica que los intervalos cortos capturan mucha variabilidad y la verdadera dinámica de los flujos de CH₄.

Tabla 4. Resumen estadístico de las incertidumbres del flujo aire-mar de CH₄ estimadas para la serie temporal de alta frecuencia.

Serie	Días	N de bloques (n)	Min (μmol m ⁻² d ⁻¹)	Max (μmol m ⁻² d ⁻¹)	Prom (μmol m ⁻² d ⁻¹)	DS (μmol m ⁻² d ⁻¹)	CV (%)	ES (μmol m ⁻² d ⁻¹)	IC95 (%)
HF	1	181	1,63	94,08	18,87	16,30	86,38	1,20	12,50
HF	3	60	2,85	66,47	18,86	14,08	74,66	1,80	18,94
HF	7	25	5,79	43,20	18,83	11,25	59,75	2,13	21,94
HF	15	12	8,84	37,75	18,86	9,67	51,27	2,71	27,75
HF	30	6	10,56	32,04	18,86	8,83	46,81	3,43	34,37

A escala sinóptica, las correlaciones cruzadas mostraron que los flujos de CH₄ tenían una buena correlación con los vientos (R=0,77) y están en fase (lag = 0 h), lo que significa que la respuesta del flujo de CH₄ al viento es prácticamente instantánea. Por otro lado, cuando se analizó el ciclo horario, el flujo de CH₄ también mostró una buena correlación con los vientos (R=0,99; Lag 0h), pero se observó una mayor dominancia de

la componente U del viento ($R = 0,99$; Lag -1h), frente a la componente V (Lag = -3h). Esto significa que la brisa marina influye en la variabilidad a lo largo del día.

4.3 CAPÍTULO 3: IDENTIFICAR LOS PROCESOS/INTERACCIONES MICROBIANAS Y CONDICIONES OCEANOGRÁFICAS QUE FAVORECEN EVENTOS DE ACUMULACIÓN DE CH₄ (“HOT MOMENTS”) EN LA CAPA SUPERFICIAL, MEDIANTE EXPERIMENTOS CONTROLADOS DE LABORATORIO.

En este capítulo se presentan los resultados de interpretar las principales interacciones microbianas responsables de la acumulación de CH₄ en la capa superficial. Como resultado se publicó el manuscrito: Tenorio, S. E., & Farías, L. (2024). Picoplanktonic methane production in eutrophic surface waters. *Biogeosciences*, 21(8), 2029–2050. <https://doi.org/10.5194/bg-21-2029-2024>

RESUMEN

Durante la última década, se han realizado numerosas investigaciones sobre la paradoja del metano (CH₄), que implica la producción aeróbica de CH₄. Presentamos notables observaciones de sobresaturación de CH₄ dentro de la capa superficial de la zona de surgencia de Chile central (36° S, 73° W) durante dos ciclos estacionales consecutivos (2018-2021). Complementando estas observaciones, se realizaron experimentos de ciclado de CH₄, utilizando distintas fracciones de plancton (abarcando la comunidad planctónica natural, fracciones <150, <3 y <0,2 µm), en diferentes períodos de productividad de la producción y composición fitoplanctónica a lo largo del año. Nuestros hallazgos subrayan el papel fundamental del picoplancton (<3 µm) en la producción de CH₄ en la superficie del océano, que contrasta con la contribución limitada de los microorganismos de mayor tamaño (<150 µm). Notablemente, las incubaciones con

sustratos metilados, como el ácido metilfosfónico (MPn) y la trimetilamina (TMA), inducen una mayor producción de CH₄ dentro de la fracción picoplanctónica. Este fenómeno se observa consistentemente durante las temporadas de surgencia (primavera-verano austral) y de no surgencia (invierno), con significancia en el último período, cuando *Synechococcus sp.* exhibe una abundancia relativa notablemente alta. Los experimentos de microcosmos a largo plazo resaltan los roles cruciales que desempeñan las bacterias heterotróficas y las cianobacterias en la metanogénesis metilotrófica. Este proceso mejora la producción de CH₄, facilitado por el reciclaje de carbono orgánico disuelto (DOC). El picoplancton emerge como un factor fundamental que influye en el reciclaje de sustratos metilados y es responsable de mantener la sobresaturación de CH₄. Estos hallazgos proporcionan información valiosa sobre los procesos biogeoquímicos que impulsan la dinámica de CH₄, particularmente en áreas de surgencia altamente productivas.



Picoplanktonic methane production in eutrophic surface waters

Sandy E. Tenorio^{1,2,4} and Laura Farías^{1,2,3}

¹Departamento de Oceanografía, Facultad de Ciencias Naturales y Oceanográficas, Universidad de Concepción, Concepción, 4070043, Chile

²Centro de Ciencia del Clima y la Resiliencia (CR2), Santiago, Chile

³Instituto Milenio en Socio-ecología Costera (SECOS), Santiago, Chile

⁴Programa de Graduados en Oceanografía, Departamento de Oceanografía, Universidad de Concepción, Concepción, 4070043, Chile

Correspondence: Laura Farías (laura.farias@udec.cl)

Received: 3 October 2023 – Discussion started: 9 October 2023

Revised: 27 February 2024 – Accepted: 28 February 2024 – Published: 25 April 2024

Abstract. Over the past decade, extensive research has delved into the methane (CH₄) paradox, which involves aerobic CH₄ production. We present noteworthy observations of CH₄ oversaturation within the surface layer of the central Chile upwelling zone (36° S, 73° W) over two consecutive seasonal cycles (2018–2021). Complementing these observations, CH₄ cycling experiments were conducted, utilizing distinct plankton fractions (encompassing the natural planktonic community, fractions < 150, < 3 and < 0.2 µm), in different productivity periods of phytoplanktonic production and composition throughout the year. Our findings underscore the pivotal role of picoplankton (< 3 µm) in CH₄ production on the ocean surface, contrasting with the limited contribution of larger microorganisms (> 150 µm). Notably, incubations with methylated substrates, such as methylphosphonic acid (MPn) and trimethylamine (TMA), induce heightened CH₄ production within the picoplanktonic fraction. This phenomenon is consistently observed during both upwelling (austral spring–summer) and non-upwelling (winter) seasons, with significance in the latter period, when *Synechococcus* sp. exhibits notably high relative abundance. Long-term microcosm experiments highlight the crucial roles played by heterotrophic bacteria and cyanobacteria in methylotrophic methanogenesis. This process enhances CH₄ production, facilitated by the recycling of dissolved organic carbon (DOC). Picoplankton emerges as a pivotal factor influencing the recycling of methylated substrates, and it is responsible for maintaining CH₄ supersaturation. These findings provide valuable insights into the bio-

geochemical processes driving CH₄ dynamics, particularly in highly productive upwelling areas.

Key points.

1. Picoplankton plays a crucial role in maintaining CH₄ supersaturation in the surface layer under different oceanographic conditions, influencing its exchange with the atmosphere.
2. Methylated substrates, such as methylphosphonic acid (MPn) and trimethylamine (TMA), notably stimulate CH₄ production through picoplankton-mediated methylotrophic methanogenesis.
3. *Synechococcus* sp., utilizing the MPn substrate during the non-upwelling season, and picoeukaryotes, utilizing the TMA substrate during the onset of upwelling, could emerge as crucial microorganisms involved in CH₄ generation.

1 Introduction

Methane (CH₄) is a short-lived yet potent greenhouse gas, exhibiting a significantly higher heat-trapping capacity than CO₂ over a century. Its importance lies in its substantial influence on global climate dynamics and the necessity for robust mitigation strategies (IPCC, 2021; Harmsen et al., 2020). The ocean holds considerable amounts of dissolved and hydrate CH₄, rendering its thorough study crucial for precise climate change modeling and comprehending its ecological diversification within oceanic ecosystems (IPCC, 2021; Xu et al., 2022).

The distribution of CH₄ is intricate and influenced by both complex physical (transport) and biogeochemical (production and consumption rates) processes (Reeburgh, 2007). In the open ocean, surface waters generally display slight oversaturation, whereas deeper waters tend toward equilibrium or undersaturation with respect to the atmosphere. However, there is often CH₄ accumulation within the pycnocline (Lamontagne et al., 1973; Cicerone and Oremland, 1988; Holmes et al., 2000). These distribution patterns led to the identification of the CH₄ paradox (see review in Reeburgh, 2007). Early hypotheses have suggested various sources for CH₄ oversaturation in the surface layer, including organic matter respiration within anoxic niches of particulate organic material (Karl and Tilbrook, 1994), within fish (Oremland, 1979) and in zooplankton guts (De Angelis and Lee, 1994). However, these classical methanogenesis pathways remain obscured in the surface and oxic zone of aquatic systems. Subsequent advancements in this field highlighted biochemical processes, such as methylotrophic methanogenesis, now understood as the production of CH₄ from methylated compounds under diverse biogeochemical conditions (Karl et al., 2008; Damm et al., 2010, 2015; Repeta et al., 2016).

Methylated compounds are synthesized or degraded by diverse autotrophic and heterotrophic microorganisms; for example, *Nitrosopumilus maritimus* produces phosphonates like methylphosphonic acid (MPn) (Metcalf et al., 2012), whereas different species of phytoplankton, in turn, contribute to sulfur derivatives such as methionine (Lenhart et al., 2016), dimethylsulfoniopropionate (DMSP), dimethyl sulfide (DMS) (Belviso et al., 1990; Stefels and Van Boekel, 1993) and trimethylamines (TMA) (Sun et al., 2019), serving as potential carbon sources for microorganisms and thereby contributing to CH₄ generation via methylotrophic methanogenesis. Furthermore, there is a suggestion that photosynthesis plays a role in direct CH₄ production (Berg et al., 2014; León-Palmero et al., 2020; Klintzsch et al., 2023). Several studies have shown associations between CH₄ anomalies in surface waters and specific phytoplanktonic groups, such as coccolithophores (Lenhart et al., 2016) and cyanobacteria (Bižić et al., 2020). Hence, recognizing phytoplankton in various size fractions as direct links to CH₄ production in diverse marine ecosystems (Bizic, 2021) becomes imperative, especially through pathways involving demethylation from methylated compounds (Damm et al., 2010; Florez-Leiva et al., 2013; Lenhart et al., 2016; Karl et al., 2008; Sun et al., 2011; Repeta et al., 2016).

Coastal upwellings, due to their high productivity, represent an emblematic site for the study of CH₄ production, but the proximity to anoxic sediments and prevalent anaerobic methanogenesis in sediments or in the oxygen minimum zones (OMZs) often obscures the study of CH₄ generation within oxygen-rich surface waters. Indeed, CH₄ profiles predominantly exhibit significant increases towards anoxic sediments (Farías et al., 2021; Ma et al., 2020; Kock et al., 2008). Coastal regions serve as intensive CH₄ sources, fa-

cilitating lateral transport to open waters (Borges and Abril, 2012; Upstill-Goddard and Barnes, 2016) and/or the atmosphere due to vertical advection linked to coastal upwelling (Farías et al., 2021; Kock et al., 2008). Current global CH₄ balances exhibit high uncertainty (Saunio et al., 2020; Roth et al., 2022; Lu et al., 2021) and considerable spatial and temporal variability, particularly in coastal environments, where fluxes represent over 40 % of total atmospheric fluxes (Weber et al., 2019; Bange et al., 1994).

Given the upwelling systems are expected to integrate all above-mentioned mechanisms, investigating CH₄ dynamics becomes pivotal. Upwelling processes dynamically transport nutrient-rich water onto continental shelves and the surface, significantly enhancing biological productivity to eutrophic levels. This surge in high microbial productivity, biomass and organic matter decomposition establishes these areas as pivotal hubs for carbon cycling, particularly in CH₄ (Capone and Hutchins, 2013). Indeed, in upwelling systems a large part of the primary production is channeled to dissolved organic carbon (DOC) through the microbial food web and a smaller percentage directly to copepods via the herbivore food chain (Vargas et al., 2007). In addition, coastal areas receive large amounts of DOC from rivers (Bianchi, 2011), and this is also the case of upwelling systems off central Chile (Vargas et al., 2013). These microbial food web and riverine pathways not only transport and remineralize nutrients and DOC but also foster the generation of greenhouse gases like CH₄ (Dinasquet et al., 2018; Sun et al., 2019).

Crucially, specific microbial groups such as *Pelagibacter*, SAR11, considered key players in DOC recycling, have been identified as potential contributors to CH₄ regeneration from diverse C1 compounds (Carpenter et al., 2012; Repeta et al., 2016; Sun et al., 2019). The synergy between autotrophic (e.g., picoeukaryotes, cyanobacteria) and heterotrophic picoplankton (< 3 µm) could represent pathways for CH₄ production in coastal regions. Therefore, the main aim of this study is to investigate the dynamics of CH₄ oversaturation within the surface layer of the central Chile upwelling zone using observational and experimental approaches. Among objectives are to discern the contributions of different plankton fractions, particularly picoplankton, and to unravel the involvement of methylated substrates like MPn and TMA in stimulating CH₄ production. Ultimately, this research will provide comprehensive insights into the biogeochemical mechanisms that drive CH₄ dynamics within highly productive upwelling water, emphasizing the role of picoplankton in maintaining CH₄ oversaturation in the surface ocean.

2 Material and methods

2.1 Regional setting

The continental shelf off central Chile undergoes wind-driven coastal upwelling, seasonally controlled by the migration of the South Pacific anticyclone (Strub et al., 1998). This process leads to alongshore equatorward winds during the summer–spring period, producing coastal upwelling (Sobarzo and Djurfeldt, 2004; Sobarzo et al., 2007). The area is influenced by Equatorial Subsurface Water (ESSW), which is nutrient-rich and has low dissolved O_2 levels (less than $44 \mu M$). The ESSW interacts with sediments and serves as a nutrient source during coastal upwelling, delivering low O_2 concentrations and high organic matter content to the bottom water and sediments, fostering anaerobic organic matter mineralization supporting denitrification, sulfate reduction and methanogenesis (Ferderlman et al., 1997; Farías et al., 2004).

2.2 Water collection

Seawater was collected from the upwelling zone of central Chile ($36^{\circ}0.802' S$; $73^{\circ}07.750' W$) at the University of Concepción's time series station (ST18), situated at a depth of 90 m (Fig. 1). Monthly samplings have been conducted on board the RV *Kay–Kay II* since 2002. Continuous sampling with a CTD-O (conductivity, temperature and depth including oxygen; SBE 19) instrument was performed to obtain temperature, salinity and dissolved oxygen (DO) profiles, whereas seawater samples using 10 L Niskin bottles at various depths (0, 5, 10, 20, 30, 50, 65 and 80 m) were obtained in triplicate for dissolved gas (DO and CH_4), nutrient and chlorophyll-*a* (chl-*a*) analysis. Detailed methodologies can be found in Farías et al. (2021). From March 2019 to June 2020, DOC samples were specifically procured from depths of 5, 20, 50 and 80 m.

To investigate the role of differently sized planktonic communities in CH_4 cycling, seawater was gathered at a depth of 10 m, a depth commonly associated with the chl-*a* peak (Testa et al., 2018). Large zooplankton ($150 \mu m$ mesh sieve) were excluded using the methodologies outlined by Sieburth et al. (1978). The experimental setup is outlined in Table 1 and includes two negative controls: (1) sterile filtration using a $0.2 \mu m$ filter, an often-used method for the removal of microorganisms (Hahn, 2004), and (2) poisoning with the addition of $HgCl_2$ to ensure total inactivation of the few bacterial species which can pass through $0.2 \mu m$ filters (Hahn, 2004). The positive control was the natural community (NC) without any filtration.

Another set of experiments enriched with the organic methylated substrates MPn and TMA were performed using only the fractionated picoplanktonic community. To maintain the integrity of the samples, seawater was transported in dark and refrigerated drums placed inside expanded polystyrene boxes surrounded by ice packs to preserve the natural tem-



Figure 1. Time series location map (ST18) over the central Chile upwelling platform. The Itata and Biobío rivers, Carriel Sur meteorological station, and town of Dichato are indicated.

perature of the seawater ($\sim 13^{\circ}C$) and minimize microbial activity. The average time for transportation to the Marine Station Biology Laboratory at Dichato was approximately 4 h. However, it is important to note that there were delays of 8 to 12 h between arrival at the laboratory and the onset of short- and long-term experiments, respectively. These delays were due to filtering and a short acclimatization process (6 h) required before initiating the experiments, but these procedures were done in a cool room ($13^{\circ}C$).

This is a time series study, from 2018 until 2021, encompassing CH_4 regeneration in different productivity phases (Table 1) according to Testa et al. (2018). In this regard, two types of experiments described in the following sections will be conducted.

2.3 Short-term experiments of CH_4 cycling from size-fractionated planktonic community enriched with organic substrates

The size fractionation of planktonic communities was conducted through a careful sequential filtration process, where 5 L of seawater was gently passed through a pre-filter of $150 \mu m$ nylon, followed by $3 \mu m$ Isopore and $0.22 \mu m$ Millipore membranes, yielding two fractions: picoplankton ($< 3 \mu m$) and femtoplankton ($< 0.2 \mu m$) communities; the last one was used as a negative control in some experiments. NC was obtained directly without filtering (Table 1).

Table 1. Summary of the experimental setup of short-term (GC vials) and long-term (microcosms) experiments with different treatments. NC: seawater with the natural plankton (control); < 3 µm: picoplankton; < 0.2 µm: femtoplankton (control +); < 0.2 µm + HgCl₂: femtoplankton with HgCl₂ (control +); CC: picoplankton concentrate; and the addition of methylated substrates (MPn: methylphosphonic acid; TMA: trimethylamines). Different phases of the productivity period are as follows: PI – Phase I; PII – Phase II; and PIII – Phase III.

Date	Type of experiment	Setup	Plankton size (µm)	Place	Time (h)	Productivity period
December 2018	GC vials	Plankton fractionation	CN, < 3 and < 0.2	Incubator	24	High (PI)
January 2019	GC vials	Plankton fractionation	CN, < 3 and < 0.2	Incubator	24	High (PI)
March 2019	GC vials	Add: MPn	< 3	Incubator	24	Intermediate (PII)
May 2019	GC vials	Add: MPn and TMA	< 3	Incubator	24	Basal (PIII)
April 2019	Microcosms	Add: MPn and TMA	CN, < 3 and CC	Cold room	~ 60	Intermediate (PII)
September 2019	Microcosms	Add: MPn and TMA	CN, < 3 and CC	Cold room	~ 60	High (PI)

Prior to incubation, initial seawater sampling was taken for each treatment group, wherein triplicate measurements were taken of DO (125 mL), COD (60 mL), chl *a* (100 mL) and nutrients (15 mL). Subsequently, each size-fractionated sample was homogenized and swiftly transferred into 20 mL vials (108 in total, 27 per treatment). These vials were immediately sealed using rubber and aluminum caps to prevent any potential atmospheric gas contamination. The incubation of these vials took place within an FOC 225E incubator, maintained at a temperature of 13 °C and in a 12 h photoperiod (24 h). The illumination was calibrated to fall in a range of 11–11.5 µmol m⁻² s⁻¹ using blue and neutral-density blank filters. At intervals of 4 h, three vials from each treatment (Table 1) were withdrawn and immediately poisoned with 50 µL of HgCl₂, and then the vials were gently agitated to ensure homogenization. Gas chromatography was employed to analyze the CH₄ content of the vials. In another set of experiments (Table 1), the picoplankton fraction was singled out to ascertain its capacity for metabolizing methylated substrates and subsequently regenerating CH₄. This involved adding MPn and TMA to the samples. The final concentration of both substrates in these treatments was maintained at 1 µM, assuming that natural concentrations in the seawater were at trace levels. Thus, these could be considered potential experiments (highly enriched). The experimental conditions remained consistent with those employed in the earlier experiment.

2.4 Long-term experiments of CH₄ cycling from size-fractionated planktonic community enriched with organic substrates

Nine microcosms were developed using a system of gas-tight polycarbonate bottles (13 L). Each microcosm contained 10 L of seawater for treatment and 3 L of headspace. They were equipped with a closed gas circuit and connected to a gas spectrometer analyzer capable of simultaneously and continuously measuring various gases, including CO₂, CH₄ and N₂O, and humidity percentage (Fig. 2). Each bottle featured a rubber cap equipped with four holes (as depicted in Fig. 2), housing a 5 mm glass capillary within each hole.

These capillaries were connected to gas-tight Teflon hoses. Specifically, the first capillary extended to the middle of the headspace (1) and was linked to an accessory (16-Port Distribution Manifold A0311) of the Picarro G-2308 spectrometer for a cavity ring-down spectroscopy system (CRDS), designed for the measurement of gases in equilibrium with the aqueous phase. The second capillary was suspended within the headspace (2) and connected to a Tedlar bag (3 L) filled with N₂. This arrangement aimed to prevent imbalance when drawing water samples from the microcosm. The third capillary, also suspended in the headspace (3), was equipped with a three-way cannula and was connected to the air outlet of the Picarro G-2308 spectrometer to facilitate the recirculation of air within the headspace. This system optimization aimed to mitigate excessive headspace during spectrometer air sampling, preventing a gas–seawater phase imbalance. This hose (3) was adjustable and replaced upon measuring gas concentrations in each microcosm. The fourth glass capillary was submerged in the seawater, 3 cm from the bottom (4). It was attached to a three-way cannula, streamlining the sample extraction process.

In both April and September of 2019, a series of long-term microcosm experiments were conducted. These months were strategically chosen: the first coinciding with the transition of phytoplankton composition to nano-picoplankton (basal productivity period) and the second with diatom blooms (larger phytoplankton dominance) (high-productivity period), as highlighted in studies by Anabalón et al. (2007), Cuevas et al. (2004), and Morales and Anabalón (2012). The experiment encompassed three distinct treatments: (1) control without any methylated substrate addition in natural communities (NCs), picoplankton community (< 3 µm) and picoplanktonic concentrated community (CC); (2) all treatments enriched with MPn; (3) and all treatments enriched with TMA (see Table 1).

The concentrated fraction of picoplankton (CC) was procured through tangential flow filtration via a 0.2 µm filter, following a procedure developed by Giovannoni et al. (1990) for harvesting greater quantities of microbial biomass and using pre-filtering steps as discussed earlier to concentrate only picoplankton (< 3 µm). To discern whether the tangential flow

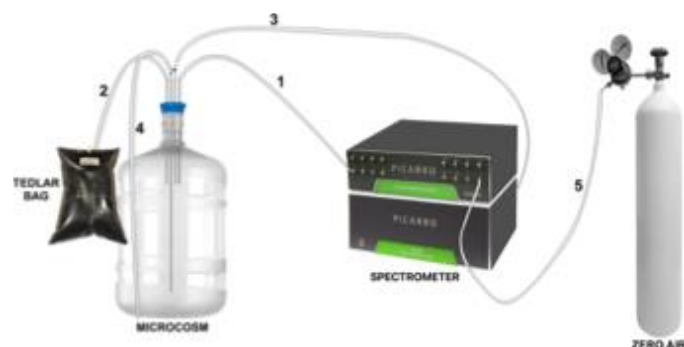


Figure 2. Assembly of the microcosm for long-term experiments (10L). Capillary 1 is connected directly to the spectrometer. Capillary 2 is connected to a TEDLAR bag filled with N_2 (3L). Capillary 3 is removable and connected to the outlet of the spectrometer. Capillary 4 is connected to a loose hose for water sampling, and hose 5 is connected to zero air.

filtering was effective, the abundance of cyanobacteria, picocukaryotes and heterotrophic bacteria was measured with flow cytometry. The incubations were carried out within a controlled cold room environment, maintaining a temperature range of 12 to 13 °C, with the same illumination used in short periods over 60 h. In the initial stages, each bottle was sealed and allowed to acclimate for 6 h in darkness. Following this stage, 1 mL of MPn (10 mM stock solution) and TMA (10 mM stock solution) were introduced to each bottle, yielding a final concentration of 1 μ M, matching the conditions established in prior experiments.

To prevent CH_4 residue contamination, a purge with zero air (synthetic air without CH_4 tracers) was performed (as shown in Fig. 2, line 5), ensuring accurate CH_4 concentration measurement within each microcosm and establishing a baseline. Every 4 h a cycle of CH_4 measurements was conducted continuously over 3 min, followed by a 6 min hose cleaning (used for recirculation) with zero air before connecting it to capillary 3 for subsequent measurement. It is important to note that the equipment absorbed 240 mL of air per minute of reading. Therefore, air recirculation within the microcosm, as previously mentioned, was essential. Preceding the actual experiment, the concentrations of gases measured by the spectrometer were closely monitored for 30 min, confirming that the recirculation process did not impact the measured gas concentrations.

2.5 Chemical and biological analysis

2.5.1 Dissolved methane

Once the CH_4 samples were taken, they were stored upside down at room temperature and protected from light and then analyzed through gas chromatography (GC). CH_4 (discrete samples) was determined using the phase equilibrium

method (McAuliffe, 1963). In this procedure, each vial was carefully treated, with the addition of 5 mL of inert gas (helium), creating a headspace to facilitate equilibrium between the aqueous and gas phases. Subsequently, the gas phase was measured into a gas chromatography Shimadzu 17 equipped with a flame ionization detector (FID). A Restek Rt-QS-Bond column (30 m length, 0.53 mm inner diameter, 20 μ m film thickness) was employed, maintained at a temperature of 30 °C with a flow of 2.6 mL $\cdot$ min⁻¹ using He as an ultra-pure gas carrier.

Five-point calibration curves (linear response of the detector) were made for each monthly sample set (treatment) using a gas with a composition and concentration equivalent to that of the current atmosphere from NOAA (1863.4 ± 0.3 ppbv for CH_4) (Bullister et al., 2016) as the primary standard, as well as three standard gas mixtures (Air Liquide, USA) and zero air. In each CH_4 sample set (every treatment), standards were added at the beginning, middle and end of the measurements to corroborate the correct functioning of the detector. CH_4 measurements (triplicate) with a variation coefficient greater than 10 % were not considered.

2.5.2 Dissolved oxygen

To assess DO content, 125 mL glass flasks were used for sample collection in triplicate. These samples were immediately fixed and analyzed within 6 h of collection through the Winkler method (Carpenter, 1965). The analysis was conducted using a Dosimat 665 instrument featuring an automatic photometric endpoint detector. The detection limit for this method stood at 2 μ mol L⁻¹.

2.5.3 Nutrient

Nutrient samples were collected in triplicate using a 60 mL syringe and filtered through a 0.45 µm cellulose acetate filter. The filtered content was held in 15 mL Falcon polyethylene bottles and stored at −20 °C. Analysis of these nutrient samples followed standard colorimetric techniques (Grasshoff et al., 1983) and was conducted using a SealAA3 segmented flow auto-analyzer. This analyzer featured four distinct channels, each equipped with specific modules tailored for individual nutrients.

2.5.4 Chlorophyll *a*

To quantify chl-*a* content, triplicate samples of 100 mL seawater were filtered using a GF/F filter and immediately stored at −20 °C. Analysis was performed according to the method outlined by Holm-Hansen et al. (1965). A Turner Designs 10AU fluorometer was employed for measurement, and a standard pigment served as a reference (Sigma-Aldrich C6144-1MG).

2.5.5 Dissolved organic carbon

For DOC assessment, samples were collected in triplicate using polyethylene bottles. Each 60 mL seawater sample was filtered through a GF/F filter that had been pre-treated by heating at 450 °C for 4 h. After filtration, the samples were acidified to achieve a pH range of 2–3 and stored at −20 °C. Analysis of these samples involved the infrared combustion method using a Shimadzu organic carbon analyzer (TOC-LCPH).

2.5.6 Cytometry

For picoplankton abundance, 3 mL of water was fixed with a glutaraldehyde solution (1 %) and promptly frozen (−80 °C) in liquid nitrogen for storage. Samples were analyzed with flow cytometry using an Influx Cytopeia equipped with five lasers (355, 457, 488, 532, 638 nm). Sort gates were optimized based on the autofluorescence of each group. *Synechococcus sp.* were identified based on their orange fluorescence (530/40 nm) using 488 nm blue and 532 nm green lasers, picoeukaryotes were identified by their red fluorescence (692/40 nm) using 488 nm blue laser, and bacterioplankton were detected using a combination of side scatter light (SSC) (related to cell size) and green fluorescence (530/40 nm).

2.6 Data analysis

2.6.1 Dissolved methane

Dissolved CH₄ concentration was calculated using the solubility coefficient from Wiesenburg and Guinasso (1979). The water column was divided into two layers according to den-

sity gradients: (1) well-mixed surface layer (0–20 m) and (2) subsurface layer (20–90 m) from the base of the mixed layer to the bottom, around ~90 m (Fariás et al., 2015); this was to interpret the vertical and temporal variability in CH₄.

CH₄ dissolved in the microcosms was measured using continuous sampling connected to the CRDS. Dry mole fractions of CH₄ were converted to concentrations of dissolved CH₄ with the Wiesenburg and Guinasso (1979) solubility coefficient by using in situ temperature and salinity. Each time in the microcosm experiment represents the average of the plateau of each measurement (around 150 and 200 measurements, approximately).

2.6.2 Methane saturation

CH₄ saturation was calculated following Eq. (1):

$$\text{Sat}(\%) = \frac{[\text{CH}_4]_{\text{in situ}}}{[\text{CH}_4]_{\text{eq}}}, \quad (1)$$

where $[\text{CH}_4]_{\text{eq}}$ was calculated using the solubility coefficient from Wiesenburg and Guinasso (1979).

2.6.3 Methane anomalies and methane hot moments

Monthly anomalies of CH₄ were estimated only in the surface layer, using the following Eq. (2):

$$\text{Anomaly} = \frac{x\text{CH}_4 - \bar{x}\text{CH}_4}{\sigma\text{CH}_4}, \quad (2)$$

where $x\text{CH}_4$ is the discrete value at a certain depth (surface) and time (month), $\bar{x}\text{CH}_4$ is the median value for the whole (2018–2021) period at surface, and σCH_4 is the standard deviation of this dataset. CH₄ hot moments were defined as a ΔCH_4 3 times higher than the average monthly value of the anomaly ($\bar{x}\Delta\text{CH}_4$) at each depth within the surface layer as Eq. (3):

$$\frac{\Delta\text{CH}_4}{\bar{x}\Delta\text{CH}_4} > 3, \quad (3)$$

where ΔCH_4 is the disequilibrium of this gas at each depth and was estimated as Eq. (4):

$$\Delta\text{CH}_4 = [\text{CH}_4]_{\text{in situ}} - [\text{CH}_4]_{\text{eq}}. \quad (4)$$

2.6.4 Inventories

Inventories of CH₄, chl *a*, and nutrients at the surface (SL) and illuminated layer and subsurface and dark layer (SSL) were calculated through the trapezoidal integration of concentrations of each variable at every layer: minimum three depths in each layer. The averages were taken for DOC because there were only two measurements in each layer.

2.6.5 Methane recycling rates

The net CH₄ recycling rate (net CH₄ accumulation minus CH₄ consumption) in different fractions of the phytoplankton community was calculated through a linear regression of CH₄ concentrations (Farías et al., 2009) during the incubation time (24 h), separating the light cycles (12 h of light and 12 h of darkness).

2.6.6 Methane fluxes

The daily CH₄ flux ($F = \mu\text{mol m}^{-2} \text{d}^{-1}$) across the air–sea interface was determined using the equation from Broecker and Peng (1974), modified by Wanninkhof (1992) as follows:

$$F = K_w \cdot (C_w - C^*), \quad (5)$$

where K_w (cm h^{-1}) is the transfer velocity from the surface water to the atmosphere, as a function of wind speed, temperature and salinity from the mixed layer depth (MLD), where wind speed was obtained from a meteorological station located at Carriel Sur (<http://www.meteochile.gob.cl/>, last access: May 2022) and MLD was calculated using the potential-density-based criterion of Kara et al. (2003). C_w (nmol L^{-1}) is the mean CH₄ concentration in the mixed layer, and C^* is the gas concentration in the mixed layer expected to be in equilibrium with the atmosphere according to Wiesenburg and Guinasso (1979). Historical atmospheric values were obtained from registers of gas hemispheric and global monthly means from the NOAA/ESRL program at NOAA (<http://www.esrl.noaa.gov>, last access: May 2022). More details about the calculation of CH₄ fluxes are found in Farías et al. (2021).

2.6.7 Brunt–Väisälä frequency (BVF)

The Brunt–Väisälä frequency was derived from the observed pressures, temperatures and salinities for each depth set using the TEOS-10 equation of state. This was done in Ocean Data View (ODV v5.6.4) software. Negative values indicate unstable conditions (Schlitzer, 2023).

2.7 Static analysis

To determine significant differences between the upwelling and non-upwelling periods in both surface and subsurface layers, the non-parametric Mann–Whitney U test was used. To analyze the degree of relationship between oceanographic variables and the variability in CH₄ in the surface layer, Spearman correlations were used. Also, to identify patterns in surface and subsurface variation, a principal component analysis (PCA) was performed. In addition, the Kruskal–Wallis non-parametric statistical test was used to define significant differences between the concentrations given by the different treatments. A statistically significant value was considered $p < 0.05$.

3 Result and discussion

3.1 Oceanographic characteristics related to wind-driven coastal upwelling in central Chile

Figure 3 shows the seasonal variability in DO, stratification, chl *a*, DOC, nutrients and their ratios. Coastal areas off central Chile have a well-documented seasonality of upwelling favorable winds (Strub et al., 1998). Previous studies, based on wind forcing, have identified two distinct seasons: spring–summer (September to April) upwelling and autumn–winter (May to August) non-upwelling (Sobarzo et al., 2007). This seasonality significantly influences temperature, salinity, DO, nutrients and surface chl-*a* concentrations in response to wind-driven stress (Strub et al., 1998; Aguirre et al., 2012). Notably, although most oceanographic variables have clear seasonal patterns, a comparatively weak seasonality is observed in dissolved CH₄ (Fig. 3a).

In the subsurface layer, CH₄ concentrations range from 0.43 to 78.72 nM (mean $\pm$ SD = 23.44 ± 15.38 nM; Fig. 3a). These elevated levels could be associated with the seasonal dynamics of organic matter mineralization under hypoxic and suboxic conditions during the upwelling period (spring–summer) (Brown et al., 2014; Capelle and Tortell, 2016; Kock et al., 2008; Farías et al., 2021); however, there are no significant differences in CH₄ accumulations ($p = 0.40$) in subsurface waters during the upwelling (mean $\pm$ SD = 22.52 ± 14.34 nM) and non-upwelling (mean $\pm$ SD = 24.60 ± 16.65 nM) periods (Fig. 3a). Previously, long-term CH₄ climatology has observed similar values in surface and subsurface layers (Farías et al., 2021).

In the surface layer, there is a highly heterogeneous distribution of CH₄ concentrations, ranging from 0.14 to 41.72 nM (mean $\pm$ SD = 11.70 ± 7.79 nM). There are brief events of high CH₄ accumulations within the water column, known as “hot moments” (McClain et al., 2003; referring to disproportionate accumulations over time). CH₄ concentrations during hot moments are between 10.17 nM (390 % saturation) and 41.72 nM (1650 % saturation) and persist during upwelling and non-upwelling periods, as observed in Figs. S1 and S2 in the Supplement. Persistently high CH₄ concentrations in mixing layer depth results in substantial CH₄ effluxes, varying between 3.35 and $23.42 \mu\text{mol m}^{-2} \text{d}^{-1}$ (mean $\pm$ SD = $10.10 \pm 5.77 \mu\text{mol m}^{-2} \text{d}^{-1}$). When effluxes are estimated and compared for upwelling and non-upwelling periods, there are not significant differences. The lack of seasonal differences in mean surface CH₄ concentrations ($p = 0.63$) and effluxes ($p = 0.23$) could indicate additional input sources, such as river discharges or local surface production. Potentially, the Itata River may contribute to CH₄, DOC and chromophoric dissolved organic matter (DOM; CDOM) discharge (Bello, 2016; Vargas et al., 2016; Rain-Franco et al., 2019), stimulating CH₄ production through aero-

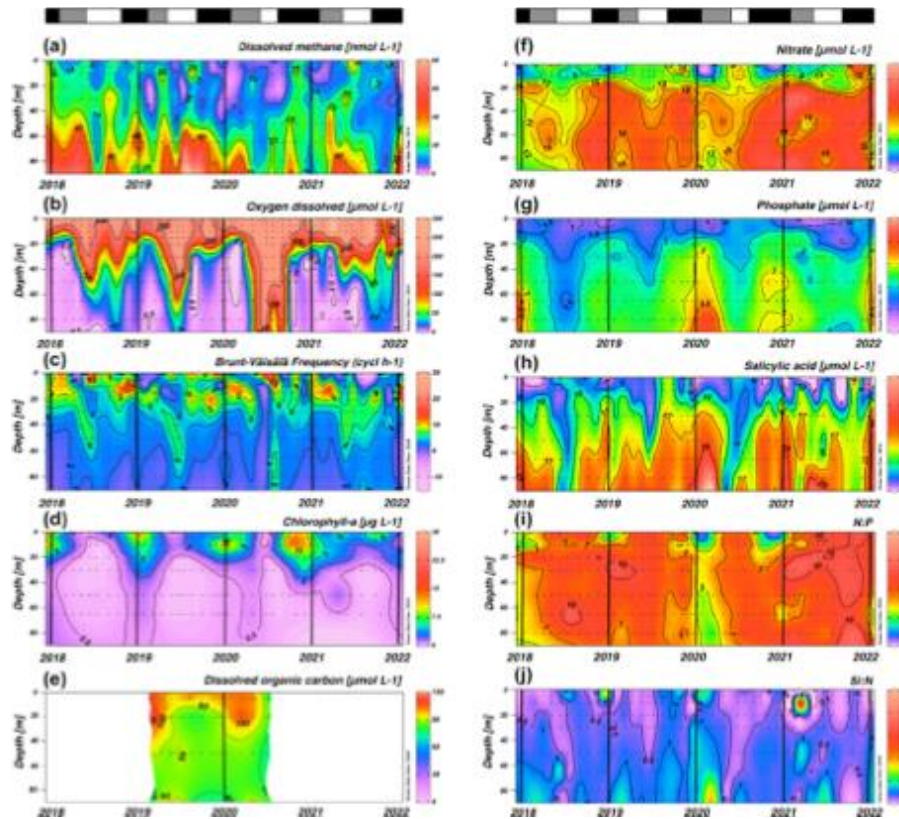


Figure 3. Time series of vertical distributions of (a) methane (nmol L^{-1}), (b) dissolved oxygen ($\mu\text{mol L}^{-1}$), (c) Brunt–Väisälä frequency (cycles h^{-1}), (d) chlorophyll *a* ($\mu\text{g L}^{-1}$), (e) dissolved organic carbon (no purgeable organic carbon – μM), (f) nitrate ($\mu\text{mol L}^{-1}$), (g) phosphate ($\mu\text{mol L}^{-1}$), (h) salicylic acid ($\mu\text{mol L}^{-1}$), N : P ratio and (j) Si : N ratio. Sampling was made at ST18 from January 2018 to December 2021. Black lines indicate the start of each year (January). The top bars show different periods' primary production: in black is a high-productivity period (Phase I), in gray is an intermediate-productivity period (Phase II), and in white is a low-productivity period (Phase III).

bic methanogenesis and photooxidation processes (Li et al., 2020; Zhang and Xie, 2015).

CH_4 profiles from samples are shown in Fig. S2. Specific dates present peaks in surface CH_4 over different concentrations, occasionally presenting levels exceeding those in the subsurface layer; so, it is understood that these hot moments in the surface layer are not associated with the vertical advection of CH_4 -rich bottom waters.

Thus, it is considered whether hot moments result from physical processes, such as vertical and/or advection associated with upwelling and river discharge, respectively, or biological microbial processes. For the latter, hot moments

might be due to in situ aerobic methanogenesis, a process related to the growth and metabolic activities of microalgae (Günthel et al., 2020; Hartmann et al., 2020; Del Valle and Karl, 2014; Bizic, 2021; Cerbin et al., 2022) and bacteria (Repeta et al., 2016; Metcalf et al., 2012; Sun et al., 2019). This type of production is suggested to be a significant reason for CH_4 fluxes in various aquatic systems, including stratified lakes (Grossart et al., 2011; Günthel et al., 2019; Wang et al., 2018) and open oceans (Damm et al., 2010; Karl et al., 2008; Repeta et al., 2016; Sosa et al., 2020; Ye et al., 2020).

Relatively high Brunt–Väisälä frequency (BVF) values ($> 10 \text{ cycles h}^{-1}$) are observed between depths of 0 and 20 m,

particularly from September to December (Fig. 3c), whereas subsurface BVF values seem to be associated with annual patterns of thermal stratification, where upwelling from the nearly homogenous ESSW between October and April leads to high-density homogeneity and lower BVF values. During autumn and winter, elevated BVF values are observed in surface waters, probably due to discharge from the Itata River; remarkably there are notably stable values in the subsurface layer (Fig. 3c).

The upper 20 m of the water column has chl-*a* concentrations above $10 \mu\text{g L}^{-1}$ (with a marked subsurface peak over different depths) (mean $\pm$ SD 6.60 ± 5.98) in September to January (spring–summer), while lower and more homogeneous values (ranging from 0.5 to $1 \mu\text{g L}^{-1}$) are detected during late summer (February to April, mean $\pm$ SD 3.23 ± 2.87) and autumn and winter (May to August, mean $\pm$ SD 1.36 ± 1.91) (Fig. 3d). The study area presents typical DOC concentrations, as expected for highly productive coastal zones (Igarza et al., 2019; Vargas et al., 2013), ranging from 58.79 to $128.63 \mu\text{M}$ (mean $\pm$ SD = 90.37 ± 17.05) with peak DOC concentrations during late summer and early autumn (Fig. 3e). The surface layer shows reduced but not depleted nutrient concentrations, whereas the subsurface layer presents consistently higher nutrient concentrations (Fig. 3f–h). Within the upper 10 m depth, minimum mean NO_3^- and PO_4^{3-} concentrations occur from September to January and intermediate and higher values between February and August (Fig. 3f and g). These trends are consistent with plankton temporal dynamics (see below). In contrast, Si(OH)_4 exhibits higher but heterogeneous concentrations during late autumn and winter and lower values during spring and summer (Fig. 3h). This pattern reflects the high levels of Si(OH)_4 associated with river discharges in winter and the development of diatom blooms in spring and summer. CH_4 hot moments occur consistently throughout the year with different stratification scenarios in the water column (Fig. 3a and c) and with different chl-*a* levels (Fig. 3d), revealing a complex interaction between substrates (nutrients and DOC), microorganisms involved and environmental factors (e.g., light, nutrients, water column stability).

Three distinct periods or phases of annual productivity are considered within the study area, based on existing data of primary production, phytoplankton biomass and phytoplankton succession (i.e., changes in composition), related to other biophysical variables (Testa et al., 2018). These periods are September to January (Phase I), with high productivity and chl-*a* biomass, dominated by microplankton including large diatoms, tintinnids and dinoflagellates; from February to April (Phase II) with intermediate productivity, characterized by a shift in plankton composition biomass from larger to smaller organisms, such as flagellates; and from May to August (Phase III), with basal level productivity and relatively low chl-*a* biomass, which corresponds to a non-upwelling period, with a prevalence of pico- and nanoplank-

ton (e.g., *Synechococcus*) including small flagellates and ciliates.

Table 2 presents inventories on CH_4 , chl *a*, DOC, NO_3^- , PO_4^{3-} , Si(OH)_4 and inorganic nutrient ratios (N : P and Si : N) observed in these periods. The data on chl *a* indicate a marked variation, decreasing from spring to winter (Table 2).

Notably, surface data on DOC show a marginal reduction from Phase I to Phase III (Table 2). It is possible that this fluctuation in DOC accumulation and/or depletion is due to the microbial regeneration exceeding the heterotrophic bacterial consumption (Hansell and Orellana, 2021), or it is attributed to allochthonous sources from rivers (Bauer and Druffel, 1998). Nutrient distribution and concentrations in the surface layer show significant variability among phases (Fig. 3f–h) due to the varied influence by nutrient-rich upwelling events (predominantly observed in spring–summer), biological assimilation and river discharge. These variations significantly affect the N : P and Si : N ratios (Fig. 3i and j), potentially influencing phytoplankton composition. During winter (Phase III), the N : P ratio approaches the expected Redfield stoichiometry, attributed to reduced denitrification in bottom waters (Fernandez et al., 2015) and limited vertical advection towards the surface, contrasting with Phase I. Simultaneously, the Si : N ratio increases due to freshwater discharge from the Itata River (Phase III), encouraging an increase in large diatoms and subsequent Si(OH)_4 consumption (Phase I). Considering that hot moments occur throughout different phases and stages of primary production, as well as phytoplankton composition succession (Collado-Fabbi et al., 2011; Aldunate et al., 2018; Anabalón et al., 2007), various levels of chl *a* (see Table 2), and under different nutrient ratios and DOC concentrations (Table 2), it suggests that the conditions and processes favoring the occurrence of hot moments are variables and not entirely clear.

The correlation analysis in the water column showed no significant correlations between CH_4 and the other physicochemical variables (Fig. S3a); however nutrients such as PO_4^{3-} were significantly correlated with *T* (negative correlation), *S* (positive correlation), DO (negative correlation) and Si : N ratio (positive correlation) (Fig. S3a), which may be associated with the nutrient-rich, oxygen-poor ESSW. When the surface layer was analyzed in the three productivity periods (Fig. S3b–d), again, no correlation was observed between CH_4 and the other biogeochemical variables; however, in Phases I and II, significant correlations are observed between the nutrients and *T*, *S* and DO (negative correlations) (Fig. S3b and c), which may be associated with the upwelling during spring–summer. In Phase III (Fig. S3d), only Si(OH)_4 showed significant correlations with *T* (negative correlation), NO_3^- (positive correlation), PO_4^{3-} (positive correlation) and the Si : N ratio (positive correlation); this may be due to Si input during the rainfall period presented in the autumn–winter period. Moreover, the slight correlation (but no significant) between CH_4 and chl *a* in Phase III suggests that possibly organic matter degradation/con-

Table 2. Average inventories of biogeochemical variables: methane ($\mu\text{mol m}^{-2}$), chlorophyll *a* (mg m^{-2}), DOC ($\mu\text{mol m}^{-2}$), nitrate ($\mu\text{mol m}^{-2}$), phosphate ($\mu\text{mol m}^{-2}$), silicate ($\mu\text{mol m}^{-2}$), and N : P and Si : N ratios, estimated for each productivity period (mean $\pm$ SD) from 2018 to 2021. These inventories are estimated for surface layer (SL) and subsurface layer (SSL). Number of hot moments in each period are counted. Phase I: September to January. Phase II: February to April. Phase III: May to August.

Variable	Layer	Productivity periods		
		High Phase I (spring–summer)	Intermediate Phase II (summer–autumn)	Basal Phase III (autumn–winter)
CH ₄	SL	265.59 $\pm$ 58.36	162.35 $\pm$ 21.44	240.54 $\pm$ 78.97
	SSL	1315.07 $\pm$ 173.69	1012.86 $\pm$ 163.23	1275.17 $\pm$ 286.38
chl <i>a</i>	SL	154.4 $\pm$ 102.31	51.32 $\pm$ 31.02	26.19 $\pm$ 21.17
DOC	SL	114.44 $\pm$ 53.94	112.88 $\pm$ 8.36	92.41 $\pm$ 11.27
	SSL	100.35 $\pm$ 46.51	96.97 $\pm$ 23.78	86.12 $\pm$ 8.95
NO ₃ [−]	SL	260.61 $\pm$ 96.25	208.67 $\pm$ 49.51	224.65 $\pm$ 13.44
	SSL	1274.41 $\pm$ 344.24	1033.51 $\pm$ 38.5	987.6 $\pm$ 113.58
PO ₄ ^{3−}	SL	38.08 $\pm$ 10.35	30.29 $\pm$ 3.51	28.16 $\pm$ 2.99
	SSL	170.22 $\pm$ 34.07	137.05 $\pm$ 21.57	119.38 $\pm$ 11.73
Si(OH) ₄	SL	131.75 $\pm$ 47.07	91.65 $\pm$ 38.68	111.24 $\pm$ 37.9
	SSL	1065.32 $\pm$ 206.98	811.2 $\pm$ 225.51	678.07 $\pm$ 168.68
N : P	SL	7.69 $\pm$ 2.57	7.59 $\pm$ 2.44	8.48 $\pm$ 0.55
	SSL	9.28 $\pm$ 2.52	8.24 $\pm$ 0.92	8.46 $\pm$ 0.84
Si : N	SL	0.67 $\pm$ 0.1	0.69 $\pm$ 0.73	0.49 $\pm$ 0.15
	SSL	1.04 $\pm$ 0.08	1.01 $\pm$ 0.26	0.74 $\pm$ 0.11
Hot moments	SL	19	9	15

sumption could impact CH₄ production and that low-scale processes (order of hours or days) could mask this correlation, since there is a wide range in the composition of the phytoplankton species involved in CH₄ cycling (Klitzsch et al., 2019, 2023; Günthel et al., 2020).

We further explore the multivariate relationship between CH₄ variability and other variables by separating the data into the surface and subsurface layers by performing a PCA (Fig. S4). Although the CH₄ vector contributes minimally to the total variance in the dataset, distinct behavior is observed in both layers (Fig. S4a and b). In the surface layer, principal component 1 (PC1) shows almost no variability in CH₄ and accounts for 25 % of the total variance. PC2 contains 22.1 % of the total variance and reveals a direct relationship between CH₄ and the variables chl *a*, primary production, Si : N ratio, Si(OH)₄, PO₄^{3−} and NO₃[−] while being negatively correlated with temperature, DO, NO₂[−] and N : P ratio. When separating the dataset into phases, there are differences in variability and the components (Fig. S4c and d). Surface variability is highest in Phase I and lowest in Phase III. Phases I and II vary on both axes, while Phase III is mainly contained on PC2 (Fig. S4c). For the subsurface, the variability is similar in all phases, but the components on which the variability occurs are more differentiated. Phase III varies almost exclusively in the first dimension (the point cloud aligns along

the *x* axis), while Phases I and II vary in both dimensions (the point cloud is oblique to the axes) (Fig. S4d); this may be due to the differentiation between the upwelling (Phases I and II) and non-upwelling (Phase III) periods.

So, the complexity inherent in CH₄ dynamics within the study area poses a challenge to comprehension. Consequently, both short- and long-term CH₄ cycling experiments have been conducted to enhance our understanding. These experiments specifically target size-fractionated planktonic communities combined with organic substrates. The objective is to unravel the intricate interactions and substrates that potentially influence CH₄ production. By focusing on size fractions within planktonic communities, it is possible to assess the contribution of diverse groups to CH₄ production.

3.2 Short-term CH₄ cycling within size-fractionated planktonic communities

Figure 4 shows CH₄ accumulation and depletion in plankton-fractionated experiments over a time frame, with daily incubations (12 h of light and 12 h of darkness). Initial experiments were conducted in December 2018 (Fig. 4a) and January 2019 (Fig. 4b), corresponding to a period of high productivity or Phase I (Table S1 in the Supplement) and coin-

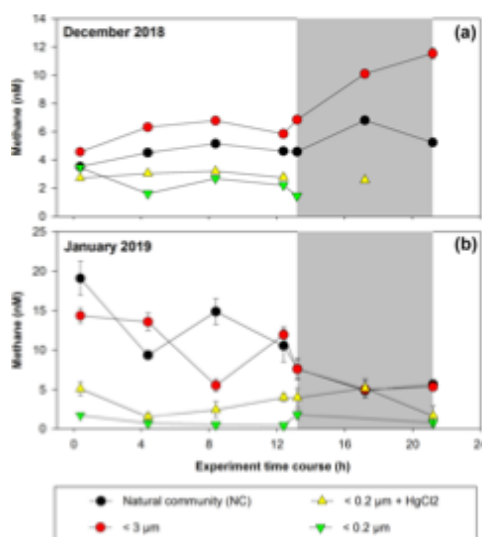


Figure 4. Time courses of dissolved methane concentration (nM) during incubations with fractionated plankton experiments (NC: natural community; $< 3 \mu\text{m}$: picoplankton and controls ($< 0.2 \mu\text{m}$)). (a) December 2018 and (b) January 2019. Photoperiod is represented in white (light) and gray (dark). Error bars represent standard deviation of triplicate samples; when error bars are not visible, they are within the area of the symbol.

ciding with strong vertical advection. The surface water exhibits cooling ($\sim 12\text{--}13^\circ\text{C}$) and elevated CH_4 levels (9.44–17.09 nM), indicative of an active upwelling period (Farías et al., 2021), aligning with other indicators of coastal upwelling (Aguirre et al., 2021).

In the treatments involving fractions $< 0.2 \mu\text{m}$ and $< 0.2 \mu\text{m} + \text{HgCl}_2$, which serve as negative controls, CH_4 concentrations remain relatively constant during incubation, with concentrations below 2.32 nM (Fig. 4a) and 5.51 nM (Fig. 4b), indicating biological CH_4 production (Table S2). However, abiotic CH_4 production via photooxidation of CDOM may occur (Li et al., 2020; Zhang and Xie, 2015), but this is not considered in this study. Processes such as DOM photochemical reactions (Mopper et al., 2015), which can contribute to the DOM pool at shallower depths ($< 10 \text{ m}$) and be photooxidized to produce CH_4 , are disregarded under natural conditions (Li et al., 2020; Zhang and Xie, 2015). In December, CH_4 concentrations in the NC (positive control) and $< 3 \mu\text{m}$ fractions undergo slight increases under light conditions (Fig. 4a; Table S2). However, during darkness, the net CH_4 accumulation is significantly higher in the $< 3 \mu\text{m}$ fraction ($p = 0.03$; Table S2). Picoplankton includes autotrophic and heterotrophic unicellular organisms in the size range of

0.2 to $2 \mu\text{m}$. The autotrophic organisms are comprised of cyanobacteria (*Prochlorococcus* and *Synechococcus*) and diverse picoeukaryotes larger than $1 \mu\text{m}$ (Worden, 2006), while the heterotrophic organisms are primarily prokaryotes, with bacteria overwhelmingly dominating over archaea in the upper layers (Smith et al., 2013). This fraction ($< 3 \mu\text{m}$) includes several coexisting metabolic groups that depend on different energy sources such as sunlight, DOC or even a combination of the two (mixotrophy). These groups are critical for the functioning of the microbial food web and are predominantly responsible for DOC cycling (Muñoz-Marín et al., 2020; Reintjes et al., 2020) and its derivative compounds (including CH_4).

In January, the experiments show distinct results, with CH_4 levels decreasing over incubation time in both the NC and $< 3 \mu\text{m}$ fractions for both photoperiods (Fig. 4b), although the rate of consumption is lower in darkness (Table S2). These differences suggest that the composition of the microbial community during the high-productivity period, as well as the quantity and quality of DOC and nutrient concentrations and their ratios (Allen et al., 2012; Spilling et al., 2019), controls CH_4 cycling. Indeed, the environmental conditions differ during sampling (Table S1); although both months are oxygenated, both vary in chl-*a* and nutrient levels, including CH_4 (Fig. 3c; Table S1).

Significant differences in CH_4 accumulation rates between the NC and $< 150 \mu\text{m}$ fraction treatments (data not shown) are observed compared with the $< 3 \mu\text{m}$ fraction (Table S2). Peak cycling rates occur in the $< 3 \mu\text{m}$ fraction, indicating that larger microorganisms do not affect the net CH_4 accumulation and consumption (Table S2), highlighting the importance of the microbial loop in CH_4 cycling. Additionally, the observed differences between photoperiods in both fractions may suggest coupling mechanisms between autotrophic phytoplankton and heterotrophic bacterioplankton communities (León-Palmero et al., 2020; Morán et al., 2002; Repeta et al., 2016).

CH_4 consumption by methanotrophs should be considered in CH_4 cycling experiments, as aerobic CH_4 oxidation significantly reduces the net CH_4 accumulation rates (net production vs. consumption) (Mao et al., 2022). While the impact of light on methanotrophs is not widely understood (Broman et al., 2023), the existing literature suggests that methanotrophs may experience inhibition under light conditions (Dumestre et al., 1999; Morana et al., 2020). Consequently, CH_4 accumulation should be higher under these conditions. However, this does not agree with our results (for light and dark conditions), indicating that methylophages are more dynamic and complex than expected, making them difficult to understand through the observation of their daily cycles.

3.3 Short-term CH₄ cycling experiment from picoplankton amended with organic substrates

As the picoplankton fraction showed the highest rate of CH₄ accumulation (Fig. 4), this prompts its selection for assessing its potential for methylotrophic methanogenesis through the addition of methylated substrates (MPn and TMA) in a daily cycle. Phosphonate (MPn) and methylamine compounds (mono-, di- and trimethylamines) are dissolved methylated compounds known to stimulate CH₄ production because they have a methyl radical ($-CH_3$), a potential precursor for CH₄ formation in oxygenated environments (Karl et al., 2008; Repeta et al., 2016; Wang et al., 2021; Bižić-Ionescu et al., 2018).

These compounds are ubiquitous in various ecosystems (Lohrer et al., 2020; Sun et al., 2019), yet they have distinct metabolic origins. The MPn originates from microorganisms as Archaea *Nitrosopumilus maritimus* (Metcalf et al., 2012) and *Candidatus pelagibacter spp.* (Born et al., 2017), two of the most abundant marine microorganisms. MPn is found at very low concentrations ($\sim 0.01 \mu\text{M}$, close to its analytical detection limit) likely due to rapid microbial turnover (Karl et al., 2008; Martínez et al., 2013; Urata et al., 2022). The methylamine compounds like the trimethylamine compounds exhibit a wide concentration range in the ocean, from nM levels in the open ocean to μM levels in sediments and near the coast (Sun et al., 2019). Environmental TMA concentrations could be higher, particularly in upwelling regions that bring the TMA from bottom waters to the surface (Gibb et al., 1999; Sun et al., 2019). In this context, the amendments performed for each substrate, 100-fold for MPn and 1000-fold for TMA, convert these experiments into potential rates.

These amendment experiments were conducted in Phase II (March 2019) and Phase III (May 2019), periods of change in phytoplankton succession (composition), biomass and abundance (Testa et al., 2018). In winter, the relative abundance of picoplankton with respect to microplankton (particularly the presence of *Synechococcus* and nitrifying archaea) increases significantly, especially photosynthetic picoeukaryotes (Collado-Fabbri et al., 2011). The time course CH₄ accumulation during incubations is illustrated in Fig. 5. We observe highly variable temporal fluctuations during these periods (March and May). A particularity is the abrupt increase in CH₄ concentration upon transitioning from light to dark cycles in March (Phase II), as well as the significant CH₄ accumulation that persists in darkness (Fig. 5a). In May (Phase III), the time course distribution of CH₄ in each treatment exhibits considerable variability. Notably, the addition of MPn results in greater accumulation in CH₄, particularly in darkness, accompanied by a pronounced increase over incubation time (Fig. 5b; Table S2). In both periods, the $< 3 \mu\text{m}$ + MPn treatment exhibits contrasting patterns under dark conditions (Figs. 5a and 4b), decreasing in Phase II and increasing in Phase III, suggesting the importance of microbial composi-

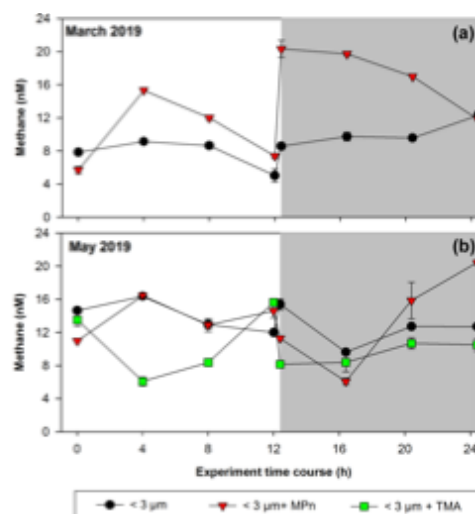


Figure 5. Time courses of dissolved methane concentration (nM) during incubations with the addition of methylated substrates (MPn: methyl phosphonic acid; TMA: trimethylamine) performed with bacterioplankton ($< 3 \mu\text{m}$) and bacterioplankton concentrate (CC). (a) March 2019 and (b) May 2019. Photoperiod is represented in white (light) and gray (dark). Error bars represent standard deviation of triplicate samples; when error bars are not visible, they are within the area of the symbol.

tion. During winter (Phase III), a higher DOC concentration is found (Fig. 3e), which may lead to higher bacterial and archaeal activity that could be metabolizing DOC, including MPn under dark conditions. On the other hand, despite a coefficient of variation $< 10 \%$, we cannot entirely discount experimental issues in the abrupt rise of the $< 3 \mu\text{m} + \text{MPn}$ treatment at around 12 h.

Conversely, the TMA treatment does not result in any CH₄ accumulation, being lower compared to the control and MPn treatments (Fig. 5b); while TMA can be metabolized by marine bacteria (Lidbury et al., 2015; Bižić-Ionescu et al., 2018), the reduced CH₄ production in this treatment suggests an end product different than CH₄ (Sun et al., 2019). In contrast, heterotrophic picoplankton might metabolize MPn and produce CH₄, showing in situ methanogenesis via the carbon–phosphorus (C–P) lyase pathway (Karl et al., 2008).

3.4 Long-term CH₄ cycling from concentrated picoplankton amended with organic substrates

For a more comprehensive understanding, our study involves long-term microcosm experiments conducted during two distinct phases of productivity. One of these phases oc-

curs during intermediate productivity (Phase II or late summer to autumn), characterized by a notable prevalence of autotrophic small diatoms, picoeukaryotes and cyanobacteria (*Synechococcus*), in contrast to the high-productivity period (Phase I or early springtime) (Fig. S5a and d), when large diatoms are predominant (Fig. S5b and e), while heterotrophic bacterioplankton exhibits an almost constant presence in both periods (Fig. S5c and f). These temporal distributions align with well-documented phytoplankton and bacterioplankton patterns in our study area (Aldunate et al., 2018; Collado-Fabbri et al., 2011; De La Iglesia et al., 2020; Molina et al., 2020).

Briefly, Flavobacteriaceae, SAR11 subclade IA (*Candidatus Pelagibacter spp.*), SAR11 subclade 1b, gammaproteobacterial clades and SAR86 are prevalent during upwelling seasons, while during non-upwelling seasons or Phase III, SAR11 subclade II, marine Actinobacteria and unclassified Alphaproteobacteria dominate (Aldunate et al., 2018). In addition, photosynthetic picoplankton eukaryotes related to Mamiellophyceae (*Bathycoccus*, *Micromonas* and *Ostreococcus*) are predominantly observed with high significance in the surface layer during the transition period (Collado-Fabbri et al., 2011; De La Iglesia et al., 2020), whereas the abundance of heterotrophic bacteria, ranging from 0.23 to 6.50×10^6 cells mL⁻¹, is mainly concentrated in the surface during late summer and autumn, with minima in winter (Molina et al., 2020). However, in our study, the abundance of heterotrophic bacteria shows no significant differences ($p = 0.05$) in both periods (1×10^6 cells mL⁻¹) (Fig. S5c and f). This is due to the low DOC at the beginning of the upwelling period (Fig. 3e).

The CH₄ accumulations during time incubations under different treatments in Phase II are illustrated in Fig. 6. Net CH₄ cycling rates are detailed in Table S4. Variations are observed when these rates are differentiated between light and dark periods, as well as across different periods or phases of productivity (Table S4). The concentrated community (CC) results in substantial enrichments of cyanobacteria (*Synechococcus*), picoeukaryotes and heterotrophic bacteria by factors of 1.9, 1.8 and 4.6, respectively, compared to the NC and factors of 1.8, 1.8 and 6.1, respectively, in relation to the natural < 3 µm fraction (Fig. S5a–c). In both cases, a significant increase in bacteria is observed (Fig. S5c). The microbial abundance proportions in the NC treatment at the beginning of the experiment closely align with field observations (Collado-Fabbri et al., 2011; Anabalón et al., 2007; Morales et al., 2007; Morales and Anabalón, 2012).

Mean chl-*a* levels in the < 3 µm fraction are 21.7 and 4.5 times lower than in the NC and CC, respectively (Table S3). This suggests that this fraction contains phytopicoeukaryotes (e.g., coccolithophorids, cryptophytes) and picocyanobacteria (e.g., *Synechococcus*) in a lower proportion than the CC. Additionally, the CC treatment displays higher background levels of DOC and nutrients probably due to the natural diurnal mortality of picoplankton (Llabrés et

al., 2011). It cannot be ruled out that the baseline is due to tangential flow filtration, although it is one of the most used methods to concentrate DOM (Benner et al., 1992), reducing the amount of membrane sorption and fouling (Minor et al., 2014).

In April (Phase II), CH₄ cycling rates consistently exhibit higher values during the dark phase, suggesting a significant involvement of heterotrophic bacterioplankton (Table S4). Additionally, these rates are notably elevated in the CC treatments, particularly in the CC + MPn (Table S4). When comparing the treatments (NC, < 3 µm and CC) without (controls) and with the addition of MPn and TMA (Fig. 6; Table S4), although temporal patterns are similar, significant differences between treatments ($p = 0.002$) are found with slightly higher CH₄ cycling rates in < 3 µm in dark conditions (Fig. 6a; Table S4). With the addition of MPn (Fig. 6b; Table S4), the CC + MPn treatment, characterized by the highest abundance of autotrophic (cyanobacteria) and heterotrophic microorganisms (Fig. S5), exhibits a significant increase in a net CH₄ accumulation in both light and dark conditions (Table S4). In addition, higher chl-*a* concentrations (Table S3) in the NC treatment may have supported greater CH₄ accumulation compared to the < 3 µm fraction (Fig. 6b). Regarding the TMA enrichment (Fig. 6c), both the CC and the < 3 µm fraction treatments respond similarly, increasing CH₄ concentration over time ($p = 3 \times 10^{-6}$; Fig. 6c) although the recycling rates were slightly higher in < 3 µm + TMA, suggesting that microbial abundance does not significantly affect CH₄ production with TMA or that the heterotrophic community in the CC treatment weakly metabolizes TMA (De Angelis and Lee, 1994; Bižić-Ionescu et al., 2018).

Although the metabolization of methylated substrates, such as MPn to CH₄ by various types of bacteria, has been extensively documented (Repeta et al., 2016; Del Valle and Karl, 2014; Metcalf et al., 2012; Zhao et al., 2022; Damm et al., 2010; Karl et al., 2008), this has only been reported mostly under phosphorus-starved conditions. However, this is unlikely in our study area, which experienced high PO₄³⁻ availability, even in excess compared to N (Table 2). Specifically, the expression of phosphonate C–P lyase genes could arise when P-starved (Carini et al., 2014; Taenzer et al., 2020; Sosa et al., 2019). Thus, an alternative explanation for the significant CH₄ accumulation in the CC with MPn treatment could be related to the presence of photosynthetic cyanobacteria (Bižić et al., 2020), which have adaptive strategies to fluctuating P levels (Li and Dittrich, 2019). This is further complemented by the capacity of some bacteria to degrade phosphonates in environments with a substantial background of P (Schowanek and Verstraete, 1990).

Given that *Synechococcus* dominates during the non-upwelling period (autumn–winter season) in the photic layer (Collado-Fabbri et al., 2011), it becomes plausible to consider CH₄ production mediated by this microorganism in this period. Consequently, CH₄ production pathways appear

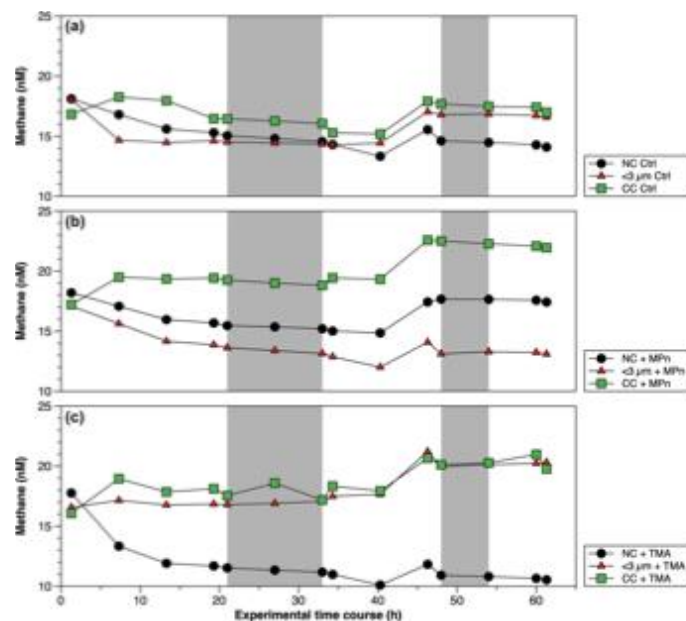


Figure 6. Time courses of dissolved methane (nM) during incubation in long-term microcosm experiments (10L) with the addition of methylated substrates (MPn: methyl phosphonic acid; TMA: trimethylamine) performed with three planktonic communities (NC: natural community; < 3 μ m: bacterioplankton; CC: community concentrate) under oxygenated conditions in April 2019. Photoperiod is represented in white (light) and gray (dark).

multifaceted, involving complex interplays between photochemical and metabolic processes. The mechanism by which cyanobacteria effectively convert fixed CO_2 to CH_4 under light conditions appears intricately linked to the photosynthetic process (Bižić et al., 2020; Klitzsch et al., 2020) as inhibitors of photosynthesis blocked CH_4 production under light conditions (Bižić et al., 2020). They suggest that distinct mechanisms might govern CH_4 production under light and dark conditions, influenced by freshly synthesized photosynthetic products in light and storage compounds during darkness.

In September (Phase I), CH_4 cycling rates exhibit substantial differences compared to those estimated for Phase II. Notably, these rates are lower in most treatments, with a reversal observed in the pattern compared to Phase II, i.e., CH_4 cycling rates during light conditions surpass those during dark conditions (Table S4). Furthermore, the CC treatments consistently demonstrate the highest rates compared to the other treatments (Table S4). Temporal CH_4 accumulation in this phase consistently demonstrates higher CH_4 levels in the CC treatment compared to the NC and < 3 μ m fraction (controls) (Fig. 7a). However, a noteworthy contrast appears

when considering the impact of substrate additions. Specifically, the addition of TMA in the CC treatment in this phase results in a more pronounced CH_4 production (Fig. 7c) compared to the effect of MPn (Fig. 7b), especially in dark conditions (Table S4). This pattern, the opposite of that found in Phase II, could potentially be explained by the observed decrease in *Synechococcus* abundance (Fig. S5d), which remains unresponsive to MPn, and the concurrent increase in nano- and picoeukaryotes and bacteria at the end of the experiment (Fig. S5e and f), the last of which could be conducive to the action of TMA (Bižić-Ionescu et al., 2018; De Angelis and Lee, 1994; Lidbury et al., 2015). Indeed, a marked reduction in *Synechococcus* abundance is observed (showing a 4.6-fold decrease) compared to Phase II (Fig. S5a and d), whereas nano- and picoeukaryotes experience notable abundance (3.1 to 3.7 times higher than the transition period) (Fig. S5b and e).

In this phase, the distribution proportions within the NC treatment are cyanobacteria, nano- and picoeukaryotes, and bacteria accounting for 1.1, 2.3 and 96.6, respectively. In contrast, within the CC treatment, the initial distribution proportions are higher with respect to the NC: cyanobac-

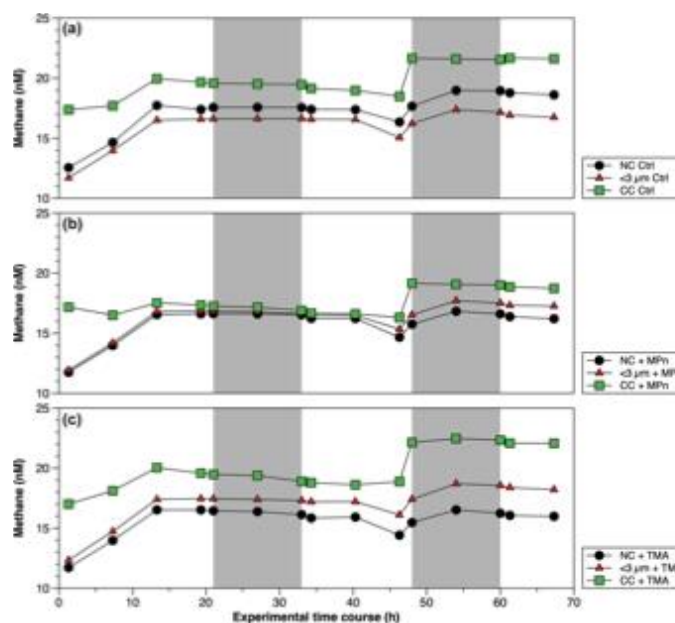


Figure 7. Time courses of dissolved methane (nM) during incubation in long-term microcosm experiments (10L) with the addition of methylated substrates (MPn: methyl phosphonic acid; TMA: trimethylamine) performed with three planktonic communities (NC: natural community; < 3 μm: bacterioplankton; CC: community concentrate) under oxygenated conditions in September 2019. Photoperiod is represented in white (light) and gray (dark).

teria, picoeukaryotes and bacterioplankton displayed proportions 1.6, 0.6 and 2.9 times greater, respectively. This underscores the increased significance of bacteria and autotrophic picoeukaryotes during this phase, as further corroborated by chl-*a* measurements (Table S3). An intricate interplay between microbial communities and CH₄ cycling within distinct phases of productivity is schematically illustrated in Fig. 8. The prevalence of cyanobacteria, picoeukaryotes and heterotrophic bacteria varied significantly between these phases. So, this indicates that substrate utilization is related to the availability of nutrients as well as the complexity of the substrate and the composition of the heterotrophic bacterial community, potentially driving CH₄ production dynamics.

High CH₄ levels in surface water during the non-upwelling period, comparable to the upwelling period, could result from in situ CH₄ production mediated by photosynthetic *Synechococcus* or demethylation by heterotrophic bacteria (Fig. 8a). On the other hand, although the trimethylamine methyltransferase enzyme has been described as being involved in the demethylation of TMA in methanogen microorganisms (Paul et al., 2000), it cannot be ruled out that in

Phase I (spring) heterotrophic bacteria dominance can metabolize TMA through an alternative pathway still unknown (Fig. 8b), nor can it be ruled out that the upwelling brings methanogens with the necessary machinery to metabolize TMA at the ocean surface.

4 Conclusions

Overall, picoplankton produced CH₄ in all experiments conducted in both light and dark conditions, although the net CH₄ production rate was higher in dark conditions. Moreover, laboratory experiments demonstrated that organic compounds such as TMA and MPn are metabolized by heterotrophic bacterioplankton, contributing to the production of oxic CH₄ in the oxygenated surface layer.

Coastal upwelling could bring with it organic amino compounds such as TMA including mono- and di-trimethylamines from sediments, which added to plankton decomposition compounds, and the change in picoplanktonic composition (bacteria and the remarkable increase in pico- and nano-eukaryotes) during the favorable upwelling period could promote CH₄ production via TMA, through a path-

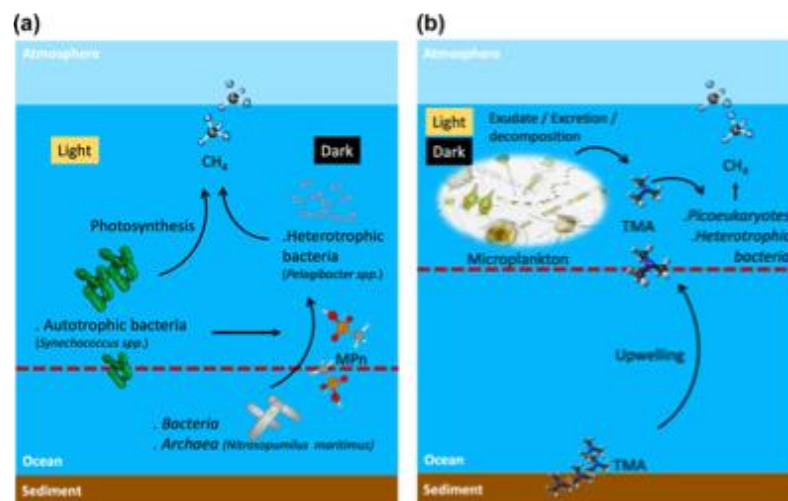


Figure 8. Suggested scheme of methane cycling mechanisms in two contrasting periods of primary production and oceanographic conditions during light and dark phases, where potential planktonic communities and methylated substrates are involved to metabolize methane in surface waters. (a) Phases II and III or late upwelling or non-upwelling season and (b) Phase I or active upwelling season. Dashed line shows the $100 \mu\text{mol L}^{-1}$ oxycline, above this line oxic methane is produced. TMA: trimethylamine; MPn: methyl phosphonic acid.

way that is still unknown, but would potentially add to CH_4 supersaturation in the oxygenated surface layer, beyond the contribution of CH_4 by advection.

Synechococcus could be responsible for CH_4 regeneration through photosynthesis. These cyanobacteria are abundant in the non-upwelling period and, together with other picococaryotes, maintain intermediate and basal chl-*a* levels during this period that matched with higher DOC levels and inorganic N : P ratios (compared to the upwelling period). This may stimulate heterotrophic bacteria to metabolize MPn and thus contribute to the recycling of oxic CH_4 .

It is important to note that amended experiments were conducted in Phase II (March 2019) and Phase III (May 2019), periods marked by changes in the phytoplankton succession (composition), biomass and abundance in winter; the relative abundance of picoplankton with respect to microplankton (particularly the presence of *Synechococcus* and nitrifying archaea) increases significantly, especially photosynthetic picococaryotes.

Data availability. All raw data can be provided by the corresponding authors upon request.

Supplement. The supplement related to this article is available online at: <https://doi.org/10.5194/bg-21-2029-2024-supplement>.

Author contributions. SET and LF designed the experiments, and SET carried them out, performed the measurements, analyzed the data, and drafted the manuscript. LF reviewed and edited the manuscript.

Competing interests. The contact author has declared that neither of the authors has any competing interests.

Disclaimer. Publisher's note: Copernicus Publications remains neutral with regard to jurisdictional claims made in the text, published maps, institutional affiliations, or any other geographical representation in this paper. While Copernicus Publications makes every effort to include appropriate place names, the final responsibility lies with the authors.

Acknowledgements. Thanks to Gerardo Garcia for his experience and teaching in the use of laboratory equipment and his help in setting up the experiments; Karen Sanzana for nutrient analysis; and Oliver Alarcon for oxygen analysis. Both the crew of RV *Kay-Kay II* and the Dichato Marine Station of the University of Concepción provided valuable help during fieldwork, as well as all participating colleagues in the time series station (University of Concepción), who provided the core measurements. We also appreciate the work done during the COVID pandemic by Juan Faúndez.

Financial support. This research was funded by the Fondo Nacional de Desarrollo Científico y Tecnológico (FONDECYT) grant no. 1200861 and also Millennium Science Initiative Program ICM 2019-015 (SECOS) and CR2 FONDAP-CONICYT no. 1522A001.

Review statement. This paper was edited by Hermann Bange and reviewed by two anonymous referees.

References

- Aguirre, C., Pizarro, Ó., Strub, P. T., Garreaud, R., and Barth, J. A.: Seasonal dynamics of the near-surface alongshore flow off central Chile, *J. Geophys. Res.-Oceans*, 117, C01006, <https://doi.org/10.1029/2011JC007379>, 2012.
- Aguirre, C., Garreaud, R., Belmar, L., Farías, L., Ramajo, L., and Barrera, F.: High-frequency variability of the surface ocean properties off central Chile during the upwelling season, *Front. Mar. Sci.*, 8, 1–19, <https://doi.org/10.3389/fmars.2021.702051>, 2021.
- Aldunate, M., De la Iglesia, R., Bertagnolli, A. D., and Ulloa, O.: Oxygen modulates bacterial community composition in the coastal upwelling waters off central Chile, *Deep-Sea Res. Pt. II*, 156, 68–79, <https://doi.org/10.1016/j.dsr2.2018.02.001>, 2018.
- Allen, L. Z., Allen, E. E., Badger, J. H., McCrow, J. P., Paulsen, I. T., Elbourne, L. D., Thiagarajan, M., Rusch, D. B., Nealsen, K. H., Williamson, S. J., Venter, J. C., and Allen, A. E.: Influence of nutrients and currents on the genomic composition of microbes across an upwelling mosaic, *ISME J.*, 6, 1403–1414, <https://doi.org/10.1038/ismej.2011.201>, 2012.
- Anabalón, V., Morales, C. E., Escribano, R., Varas, A. M., and Varas, M. A.: The contribution of nano- and micro-planktonic assemblages in the surface layer (0–30 m) under different hydrographic conditions in the upwelling area off Concepción, central Chile, *Prog. Oceanogr.*, 75, 396–414, <https://doi.org/10.1016/j.pocean.2007.08.023>, 2007.
- Bange, H. W., Bartell, U. H., Rapsomanikis, S., and Andreae, M. O.: Methane in the Baltic and North Seas and a reassessment of the marine emissions of methane, *Global Biogeochem. Cy.*, 8, 465–480, 1994.
- Bauer, J. and Druffel, E.: Ocean margins as a significant source of organic matter to the deep open ocean, *Letter to Nature*, 392, 482–485, <https://doi.org/10.1038/33122>, 1998.
- Bello, E.: Variabilidad estacional en la descarga de metano disuelto desde un sistema estuarino a la zona marina adyacente, el caso de ríos de la zona central de Chile (río Itata), Universidad de Concepción, 76 pp., <http://repositorio.udec.cl/jspui/handle/11594/10347> (last access: 18 April 2024), 2016.
- Belviso, S., Kim, S.-K., Rassoulzadegan, F., Krajka, B., Nguyen, B. C., Mihalopoulos, N., and Buat-Menard, P.: Production of dimethylsulfonium propionate (DMSP) and dimethylsulfide (DMS) by a microbial food web, *Limnol. Oceanogr.*, 35, 1810–1821, <https://doi.org/10.4319/lo.1990.35.8.1810>, 1990.
- Benner, R., Dean Pakulski, J., McCarthy, M., Hedges, J. I., Hatcher, P. G., Benner, R., Pakulski, J. D., McCarthy, M., Hedges, J. I., Hatcher, P. G., H van Beest, B. W., Kramer, G. J., and van Santen, R. A.: Bulk chemical characteristics of dissolved organic matter in the ocean, *Science*, 255, 1561–1564, <https://doi.org/10.1126/science.255.5051.1561>, 1992.
- Berg, A., Lindblad, P., and Svensson, B. H.: Cyanobacteria as a source of hydrogen for methane formation, *World J. Microb. Biot.*, 30, 539–545, <https://doi.org/10.1007/s11274-013-1463-5>, 2014.
- Bianchi, T. S.: The role of terrestrially derived organic carbon in the coastal ocean: A changing paradigm and the priming effect, *P. Natl. Acad. Sci. USA*, 108, 19473–19481, <https://doi.org/10.1073/pnas.1017982108>, 2011.
- Bizic, M.: Phytoplankton photosynthesis: An unexplored source of biogenic methane emission from oxic environments, *J. Plankton Res.*, 43, 822–830, <https://doi.org/10.1093/plankt/fbab069>, 2021.
- Bižić, M., Klintzsch, T., Ionescu, D., Hindiye, M. Y., Günthel, M., Muro-Pastor, A. M., Eckert, W., Ulrich, T., Keppler, F., and Grossart, H. P.: Aquatic and terrestrial cyanobacteria produce methane, *Sci. Adv.*, 6, 1–10, <https://doi.org/10.1126/sciadv.aax5343>, 2020.
- Bižić-Ionescu, M., Ionescu, D., Günthel, M., Tang, K. W., and Grossart, H. P.: Oxic methane cycling: new evidence for methane formation in oxic lake water, in: *Biogenesis of Hydrocarbons, Handbook of Hydrocarbon and Lipid Microbiology*, edited by: Stams, A. J. M. and Souza, D. Z., Springer International Publishing AG, part of Springer Nature, 1–22, https://doi.org/10.1007/978-3-319-53114-4_10-1, 2018.
- Borges, A. V. and Abril, G.: Carbon Dioxide and Methane Dynamics in Estuaries, in: *Treatise on Estuarine and Coastal Science*, vol. 5, edited by: Wolanski, E. and McLusky, D., Elsevier Inc. Academic Press, 119–161, <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-374711-2.00504-0>, 2012.
- Born, D. A., Ulrich, E. C., Ju, K. S., Peck, S. C., Van Der Donk, W. A., and Drennan, C. L.: Structural basis for methylphosphonate biosynthesis, *Science*, 358, 1336–1339, <https://doi.org/10.1126/science.aao3435>, 2017.
- Broecker, W. S. and Peng, T. H.: Gas exchange rates between air and sea, *Tellus*, 26, 21–35, <https://doi.org/10.1111/j.2153-3490.1974.tb01640.x>, 1974.
- Broman, E., Barua, R., Donald, D., Roth, F., Humborg, C., Norrko, A., Jilbert, T., Bonaglia, S., and Nascimento, F. J. A.: No evidence of light inhibition on aerobic methanotrophs in coastal sediments using eDNA and eRNA, *Environmental DNA*, 5, 766–781, <https://doi.org/10.1002/edn3.441>, 2023.
- Brown, I. J., Torres, R., and Rees, A. P.: The origin of sub-surface source waters define the sea-air flux of methane in the Mauritanian Upwelling, NW Africa, *Dynam. Atmos. Oceans*, 67, 39–46, <https://doi.org/10.1016/j.dynatmoce.2014.06.001>, 2014.
- Bullister, J. L., Wisegarver, D. P., and Wilson, S. T.: The production of methane and nitrous oxide gas standards for Scientific Committee on Ocean Research (SCOR) Working Group #143, Pacific Marine Environmental Laboratory (NOAA-PMEL) for SCOR WG 143, Seattle, WA, 1–9, <https://doi.org/10.25607/OBP-24>, 2016.
- Capelle, D. W. and Tortell, P. D.: Factors controlling methane and nitrous-oxide variability in the southern British Columbia coastal upwelling system, *Mar. Chem.*, 179, 56–67, <https://doi.org/10.1016/j.marchem.2016.01.011>, 2016.
- Capone, D. G. and Hutchins, D. A.: Microbial biogeochemistry of coastal upwelling regimes in a changing ocean, *Nat. Geosci.*, 6, 711–717, <https://doi.org/10.1038/ngeo1916>, 2013.
- Carini, P., White, A. E., Campbell, E. O., and Giovannoni, S. J.: Methane production by phosphate-starved SAR11

- chemoheterotrophic marine bacteria, *Nat. Commun.*, 5, 1–7, <https://doi.org/10.1038/ncomms5346>, 2014.
- Carpenter, J.: Do rats and pigeons readily acquire instrumental responses for food in the presence of free food?, *Limnol. Oceanogr.*, 10, 141–143, <https://doi.org/10.3758/BF03209628>, 1965.
- Carpenter, L. J., Archer, S. D., and Beale, R.: Ocean-atmosphere trace gas exchange, *Chem. Soc. Rev.*, 41, 6473–6506, <https://doi.org/10.1039/c2cs35121h>, 2012.
- Cerbin, S., Pérez, G., Rybak, M., Wejnerowski, Ł., Konowalczyk, A., Helmsing, N., Naus-Wiezer, S., Meima-Franke, M., Pytlak, Ł., Raaijmakers, C., Nowak, W., and Bodelier, P. L. E.: Methane-derived carbon as a driver for cyanobacterial growth, *Front. Microbiol.*, 13, 1–16, <https://doi.org/10.3389/fmicb.2022.837198>, 2022.
- Cicerone, R. J. and Oremland, R. S.: Biogeochemical aspects of atmospheric methane, *Global Biogeochem. Cy.*, 2, 299–327, <https://doi.org/10.1029/GB002004p00299>, 1988.
- Collado-Fabriz, S., Vaulot, D., and Ulloa, O.: Structure and seasonal dynamics of the eukaryotic picophytoplankton community in a wind-driven coastal upwelling ecosystem, *Limnol. Oceanogr.*, 56, 2334–2346, <https://doi.org/10.4319/lo.2011.56.6.2334>, 2011.
- Cuevas, L. A., Daneri, G., Jacob, B., and Montero, P.: Microbial abundance and activity in the seasonal upwelling area off Concepción (~36°S), central Chile: A comparison of upwelling and non-upwelling conditions, *Deep-Sea Res. Pt. II*, 51, 2427–2440, <https://doi.org/10.1016/j.dsr2.2004.07.026>, 2004.
- Damm, E., Helmke, E., Thoms, S., Schauer, U., Nöthig, E., Bakker, K., and Kiene, R. P.: Methane production in aerobic oligotrophic surface water in the central Arctic Ocean, *Biogeochemistry*, 7, 1099–1108, <https://doi.org/10.5194/bg-7-1099-2010>, 2010.
- Damm, E., Beszczynska-Möller, T. A., Nöthig, E. M., and Kattner, G.: Methane excess production in oxygen-rich polar water and a model of cellular conditions for this paradox, *Polar Sci.*, 9, 327–334, <https://doi.org/10.1016/j.polar.2015.05.001>, 2015.
- De Angelis, M. A. and Lee, C.: Methane production during zooplankton grazing on marine phytoplankton, *Limnol. Oceanogr.*, 39, 1298–1308, 1994.
- De La Iglesia, R., Echenique-Subiabre, I., Rodríguez-Marconi, S., Espinoza, J. P., Von Dassow, P., Ulloa, O., and Trefault, N.: Distinct oxygen environments shape picoeukaryote assemblages thriving oxygen minimum zone waters off central Chile, *J. Plankton Res.*, 42, 514–529, <https://doi.org/10.1093/plankt/fbaa036>, 2020.
- Del Valle, D. A. and Karl, D. M.: Aerobic production of methane from dissolved water-column methylphosphonate and sinking particles in the North Pacific Subtropical Gyre, *Aquat. Microb. Ecol.*, 73, 93–105, <https://doi.org/10.3354/ame01714>, 2014.
- Dinasquet, J., Tirola, M., and Azam, F.: Enrichment of bacterioplankton able to utilize one-carbon and methylated compounds in the Coastal Pacific Ocean, *Front. Mar. Sci.*, 5, 1–13, <https://doi.org/10.3389/fmars.2018.00307>, 2018.
- Dumestre, J. F., Guézennec, J., Galy-Lacaux, C., Delmas, R., Richard, S., and Labrousse, L.: Influence of light intensity on methanotrophic bacterial activity in Petit Saut Reservoir, French Guiana, *Appl. Environ. Microb.*, 65, 534–539, <https://doi.org/10.1128/aem.65.2.534-539.1999>, 1999.
- Fariás, L., Graco, M., and Ulloa, O.: Temporal variability of nitrogen cycling in continental-shelf sediments of the upwelling ecosystem off central Chile, *Deep-Sea Res. Pt. II*, 51, 2491–2505, <https://doi.org/10.1016/j.dsr2.2004.07.029>, 2004.
- Fariás, L., Fernández, C., Faúndez, J., Cornejo, M., and Alcaman, M. E.: Chemolithoautotrophic production mediating the cycling of the greenhouse gases N₂O and CH₄ in an upwelling ecosystem, *Biogeochemistry*, 6, 3053–3069, <https://doi.org/10.5194/bg-6-3053-2009>, 2009.
- Fariás, L., Besoain, V., and García-Loyola, S.: Presence of nitrous oxide hotspots in the coastal upwelling area off central Chile: an analysis of temporal variability based on ten years of a biogeochemical time series, *Environ. Res. Lett.*, 10, 1–13, <https://doi.org/10.1088/1748-9326/10/4/044017>, 2015.
- Fariás, L., Tenorio, S., Sanzana, K., and Faúndez, J.: Temporal methane variability in the water column of an area of seasonal coastal upwelling: A study based on a 12 year time series, *Prog. Oceanogr.*, 195, 102589, <https://doi.org/10.1016/j.pocean.2021.102589>, 2021.
- Ferderman, T. G., Lee, C., Pantoja, S., Harder, J., Bebout, B. M., and Fossing, H.: Sulfate reduction and methanogenesis in a *Thioploca*-dominated sediment off the coast of Chile, *Geochim. Cosmochim. Acta*, 61, 3065–3079, [https://doi.org/10.1016/S0016-7037\(97\)00158-0](https://doi.org/10.1016/S0016-7037(97)00158-0), 1997.
- Fernandez, C., González, M. L., Muñoz, C., Molina, V., and Fariás, L.: Temporal and spatial variability of biological nitrogen fixation off the upwelling system of central Chile (35–38°S), *J. Geophys. Res.-Oceans*, 120, 3330–3349, <https://doi.org/10.1002/2014JC010410>, 2015.
- Florez-Leiva, L., Damm, E., Fariás, L., and Fariás, L.: Methane production induced by dimethylsulfide in surface water of an upwelling ecosystem, *Prog. Oceanogr.*, 112–113, 38–48, <https://doi.org/10.1016/j.pocean.2013.03.005>, 2013.
- Gibb, S. W., Mantoura, R. F. C., Liss, P. S., and Barlow, R. G.: Distributions and biogeochemistries of methylamines and ammonium in the Arabian Sea, *Deep-Sea Res. Pt. II*, 46, 593–615, [https://doi.org/10.1016/S0967-0645\(98\)00119-2](https://doi.org/10.1016/S0967-0645(98)00119-2), 1999.
- Giovannoni, S. J., DeLong, E. F., Schmidt, T. M., and Pace, N. R.: Tangential flow filtration and preliminary phylogenetic analysis of marine picoplankton, *Appl. Environ. Microb.*, 56, 2572–2575, 1990.
- Grasshoff, K., Ehrhardt, M., and Kremling, K.: *Methods of Seawater Analysis*, 2nd Edn., John Wiley & Sons, Ltd, Deerfield Beach, Florida, Verlag Chemie, 419 pp., <https://doi.org/10.1002/iroh.19850700232>, 1983.
- Grossart, H. P., Frindt, K., Dziallas, C., Eckert, W., and Tang, K. W.: Microbial methane production in oxygenated water column of an oligotrophic lake, *P. Natl. Acad. Sci. USA*, 108, 19657–19661, <https://doi.org/10.1073/pnas.1110716108>, 2011.
- Günthel, M., Donis, D., Kirillin, G., Ionescu, D., Bizic, M., McGinnis, D. F., Grossart, H. P., and Tang, K. W.: Contribution of oxic methane production to surface methane emission in lakes and its global importance, *Nat. Commun.*, 10, 5497, <https://doi.org/10.1038/s41467-019-13320-0>, 2019.
- Günthel, M., Klawonn, I., Woodhouse, J., Bižić, M., Ionescu, D., Ganzert, L., Kümmel, S., Nijenhuis, I., Zoccarato, L., Grossart, H. P., and Tang, K. W.: Photosynthesis-driven methane production in oxic lake water as an important contribu-

- tor to methane emission, *Limnol. Oceanogr.*, 65, 2853–2865, <https://doi.org/10.1002/lno.11557>, 2020.
- Hahn, M. W.: Broad diversity of viable bacteria in “sterile” (0.2 µm) filtered water, *Res. Microbiol.*, 155, 688–691, <https://doi.org/10.1016/j.resmic.2004.05.003>, 2004.
- Hansell, D. A. and Orellana, M. V.: Dissolved organic matter in the global ocean: A primer, *Gels*, 7, 128, <https://doi.org/10.3390/gels7030128>, 2021.
- Harmen, M., van Vuuren, D. P., Bodirsky, B. L., Chateau, J., Durand-Lasserve, O., Drouet, L., Fricko, O., Fujimori, S., Germaut, D. E. H. J., Hanaoka, T., Hilaire, J., Keramidas, K., Luderer, G., Moura, M. C. P., Sano, F., Smith, S. J., and Wada, K.: The role of methane in future climate strategies: mitigation potentials and climate impacts, *Climatic Change*, 163, 1409–1425, <https://doi.org/10.1007/s10584-019-02437-2>, 2020.
- Hartmann, J. F., Günthel, M., Klitzsch, T., Kirillin, G., Grossart, H. P., Keppler, F., and Isenbeck-Schröter, M.: High spatiotemporal dynamics of methane production and emission in oxic surface water, *Environ. Sci. Technol.*, 54, 1451–1463, <https://doi.org/10.1021/acs.est.9b03182>, 2020.
- Holmes, E. M., Sansone, F. J., Rust, T. M., and Popp, B. N.: Methane production, consumption, and air-sea exchange in the open ocean: An evaluation based on carbon isotopic ratios, *Global Biogeochem. Cy.*, 14, 1–10, <https://doi.org/10.1029/1999GB001209>, 2000.
- Holm-Hansen, O., Lorenzen, C. J., Holmes, R. W., and Strickland, J. D. H.: Fluorometric determination of chlorophyll, *Journal du Conseil International pour l'Exploration de la Mer*, 30, 3–15, <https://doi.org/10.1093/icesjms/30.1.3>, 1965.
- Igarza, M., Dittmar, T., Graco, M., and Niggemann, J.: Dissolved organic matter cycling in the coastal upwelling system off central Peru during an “El Niño” year, *Front. Mar. Sci.*, 6, 1–17, <https://doi.org/10.3389/fmars.2019.00198>, 2019.
- IPCC: Climate Change 2021 – The Physical Science Basis: Working Group I Contribution to the Sixth Assessment Report of the Intergovernmental Panel on Climate Change, Cambridge University Press, <https://doi.org/10.1017/9781009157896>, 2023.
- Kara, A. B., Rochford, P. A., and Hurlburt, H. E.: Mixed layer depth variability over the global ocean, *J. Geophys. Res.-Oceans*, 108, 1–15, <https://doi.org/10.1029/2000jc000736>, 2003.
- Karl, D. and Tilbrook, B.: Production and transport of methane in oceanic particulate organic matter, *Nature*, 368, 732–734, 1994.
- Karl, D., Beversdorf, L., Björkman, K., Church, M., Martinez, A., and DeLong, E.: Aerobic production of methane in the sea, *Nat. Geosci.*, 1, 473–478, <https://doi.org/10.1038/ngeo234>, 2008.
- Klitzsch, T., Langer, G., Nehrke, G., Wieland, A., Lenhart, K., and Keppler, F.: Methane production by three widespread marine phytoplankton species: release rates, precursor compounds, and potential relevance for the environment, *Biogeosciences*, 16, 4129–4144, <https://doi.org/10.5194/bg-16-4129-2019>, 2019.
- Klitzsch, T., Langer, G., Wieland, A., Geisinger, H., Lenhart, K., Nehrke, G., and Keppler, F.: Effects of temperature and light on methane production of widespread marine phytoplankton, *J. Geophys. Res.-Biogeo.*, 125, 1–16, <https://doi.org/10.1029/2020JG005793>, 2020.
- Klitzsch, T., Geisinger, H., Wieland, A., Langer, G., Nehrke, G., Bizic, M., Greule, M., Lenhart, K., Borsch, C., Schroll, M., and Keppler, F.: Stable carbon isotope signature of methane released from phytoplankton, *Geophys. Res. Lett.*, 50, 1–12, <https://doi.org/10.1029/2023gl103317>, 2023.
- Kock, A., Gebhardt, S., and Bange, H. W.: Methane emissions from the upwelling area off Mauritania (NW Africa), *Biogeosciences*, 5, 1119–1125, <https://doi.org/10.5194/bg-5-1119-2008>, 2008.
- Lamontagne, R. A., Swinnerton, J. W., Linnenbom, V. J., and Smith, W. D.: Methane concentrations in various marine environments, *J. Geophys. Res.*, 78, 5317–5324, <https://doi.org/10.1029/JC078i024p05317>, 1973.
- Lenhart, K., Klitzsch, T., Langer, G., Nehrke, G., Bunge, M., Schnell, S., and Keppler, F.: Evidence for methane production by the marine algae *Emiliania huxleyi*, *Biogeosciences*, 13, 3163–3174, <https://doi.org/10.5194/bg-13-3163-2016>, 2016.
- León-Palmero, E., Contreras-Ruiz, A., Sierra, A., Morales-Baquero, R., and Reche, I.: Dissolved CH₄ coupled to photosynthetic picoeukaryotes in oxic waters and to cumulative chlorophyll *a* in anoxic waters of reservoirs, *Biogeosciences*, 17, 3223–3245, <https://doi.org/10.5194/bg-17-3223-2020>, 2020.
- Li, J. and Dittrich, M.: Dynamic polyphosphate metabolism in cyanobacteria responding to phosphorus availability, *Environ. Microbiol.*, 21, 572–583, <https://doi.org/10.1111/1462-2920.14488>, 2019.
- Li, Y., Fichot, C. G., Geng, L., Scarratt, M. G., and Xie, H.: The contribution of methane photoproduction to the oceanic methane paradox, *Geophys. Res. Lett.*, 47, 1–10, <https://doi.org/10.1029/2020GL088362>, 2020.
- Lidbury, I. D. E. A., Murrell, J. C., and Chen, Y.: Trimethylamine and trimethylamine N-oxide are supplementary energy sources for a marine heterotrophic bacterium: Implications for marine carbon and nitrogen cycling, *ISME J.*, 9, 760–769, <https://doi.org/10.1038/ismej.2014.149>, 2015.
- Llabrés, M., Agustí, S., and Herndl, G. J.: Diel in situ picophytoplankton cell death cycles coupled with cell division, *J. Phycol.*, 47, 1247–1257, <https://doi.org/10.1111/j.1529-8817.2011.01072.x>, 2011.
- Lohrer, C., Cwierz, P. P., Wirth, M. A., Schulz-Bull, D. E., and Kanwischer, M.: Methodological aspects of methylphosphonic acid analysis: Determination in river and coastal water samples, *Talanta*, 211, 1–8, <https://doi.org/10.1016/j.talanta.2020.120724>, 2020.
- Lu, X., Jacob, D. J., Zhang, Y., Maasakkers, J. D., Sulprizio, M. P., Shen, L., Qu, Z., Scarpelli, T. R., Nesser, H., Yantosca, R. M., Sheng, J., Andrews, A., Parker, R. J., Boesch, H., Bloom, A. A., and Ma, S.: Global methane budget and trend, 2010–2017: complementarity of inverse analyses using in situ (GLOBALVIEW-plus CH₄ ObsPack) and satellite (GOSAT) observations, *Atmos. Chem. Phys.*, 21, 4637–4657, <https://doi.org/10.5194/acp-21-4637-2021>, 2021.
- Ma, X., Sun, M., Lennartz, S. T., and Bange, H. W.: A decade of methane measurements at the Boknis Eck Time Series Station in Eckernförde Bay (southwestern Baltic Sea), *Biogeosciences*, 17, 3427–3438, <https://doi.org/10.5194/bg-17-3427-2020>, 2020.
- Mao, S. H., Zhang, H. H., Zhuang, G. C., Li, X. J., Liu, Q., Zhou, Z., Wang, W. L., Li, C. Y., Lu, K. Y., Liu, X. T., Montgomery, A., Joye, S. B., Zhang, Y. Z., and Yang, G. P.: Aerobic oxidation of methane significantly reduces global diffusive methane emissions from shallow marine waters, *Nat. Commun.*, 13, 7309, <https://doi.org/10.1038/s41467-022-35082-y>, 2022.

- Martínez, A., Ventouras, L. A., Wilson, S. T., Karl, D. M., and DeLong, E. F.: Metatranscriptomic and functional metagenomic analysis of methylphosphonate utilization by marine bacteria, *Front. Microbiol.*, 4, 340, <https://doi.org/10.3389/fmicb.2013.00340>, 2013.
- McAuliffe, C.: Solubility in water of C1–C9 hydrocarbons, *Nature*, 200, 1092–1093, 1963.
- McClain, M. E., Boyer, E. W., Dent, C. L., Gergel, S. E., Grimm, N. B., Groffman, P. M., Hart, S. C., Harvey, J. W., Johnston, C. A., Mayorga, E., McDowell, W. H., and Pinay, G.: Biogeochemical Hot Spots and Hot Moments at the Interface of Terrestrial and Aquatic Ecosystems, *Ecosystems*, 6, 301–312, <https://doi.org/10.1007/s10021-003-0161-9>, 2003.
- Metcalf, W. W., Griffin, B. M., Cicchillo, R., Gao, J., Janga, S., Cooke, H., Circello, B., Evans, B., Martens-Habben, W., Stahl, D., and Van Der Donk, W.: Synthesis of methylphosphonic acid by marine microbes: a source for methane in the Aerobic Ocean, *Science*, 337, 1104–1107, <https://doi.org/10.1126/science.1219875>, 2012.
- Minor, E. C., Swenson, M. M., Mattson, B. M., and Oyler, A. R.: Structural characterization of dissolved organic matter: A review of current techniques for isolation and analysis, *Environ. Sci. Proc. Imp.*, 16, 2064–2079, <https://doi.org/10.1039/c4em00062e>, 2014.
- Molina, V., Belmar, L., Levipan, H. A., Ramírez-Flandes, S., Anguita, C., Galán, A., Montes, I., and Ulloa, O.: Spatiotemporal distribution of key pelagic microbes in a seasonal oxygen-deficient coastal upwelling system of the Eastern South Pacific Ocean, *Front. Mar. Sci.*, 7, 1–17, <https://doi.org/10.3389/fmars.2020.561597>, 2020.
- Mopper, K., Kieber, D. J., and Stubbins, A.: Marine photochemistry of organic matter: processes and impacts, processes and impacts, in: *Biogeochemistry of Marine Dissolved Organic Matter*, edited by: Hansell, D. A. and Carlson, C. A., Elsevier Inc. Academic Press, 389–450, <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-405940-5.00008-X>, 2015.
- Morales, C. and Anabalón, V.: Phytoplankton biomass and microbial abundances during the spring upwelling season in the coastal area off Concepción, central-southern Chile: variability around a time series station, *Prog. Oceanogr.*, 92–95, 81–91, <https://doi.org/10.1016/j.pocean.2011.07.004>, 2012.
- Morales, C., González, H. E., Hormazabal, S. E., Yuras, G., Leterrier, J., and Castro, L. R.: The distribution of chlorophyll-a and dominant planktonic components in the coastal transition zone off Concepción, central Chile, during different oceanographic conditions, *Prog. Oceanogr.*, 75, 452–469, <https://doi.org/10.1016/j.pocean.2007.08.026>, 2007.
- Morán, X. A. G., Estrada, M., Gasol, J. M., and Pedrós-Alió, C.: Dissolved primary production and the strength of phytoplankton-bacterioplankton coupling in contrasting marine regions, *Microb. Ecol.*, 44, 217–223, <https://doi.org/10.1007/s00248-002-1026-z>, 2002.
- Morana, C., Bouillon, S., Nolla-Ardévol, V., Roland, F. A. E., Okello, W., Descy, J.-P., Nankabirwa, A., Nabafu, E., Springael, D., and Borges, A. V.: Methane paradox in tropical lakes? Sedimentary fluxes rather than pelagic production in oxic conditions sustain methanotrophy and emissions to the atmosphere, *Biogeosciences*, 17, 5209–5221, <https://doi.org/10.5194/bg-17-5209-2020>, 2020.
- Muñoz-Marín, M. C., Gómez-Baena, G., López-Lozano, A., Moreno-Cabezuelo, J. A., Díez, J., and García-Fernández, J. M.: Mixotrophy in marine picocyanobacteria: use of organic compounds by *Prochlorococcus* and *Synechococcus*, *ISME J.*, 14, 1065–1073, <https://doi.org/10.1038/s41396-020-0603-9>, 2020.
- Oremland, R. S.: Methanogenic activity in plankton samples and fish intestines: A mechanism for in situ methanogenesis in oceanic surface waters, *Limnol. Oceanogr.*, 24, 1136–1141, 1979.
- Paul, L., Ferguson, D. J., and Krzycki, J. A.: The trimethylamine methyltransferase gene and multiple dimethylamine methyltransferase genes of *methanosarcina barkeri* contain in-frame and read-through amber codons, *J. Bacteriol.*, 182, 2520–2529, 2000.
- Rain-Franco, A., Sobarzo, M., Caparrós, J., and Fernández, C.: Variability of chromophoric dissolved organic matter in three freshwater-influenced systems along central-southern Chile, *Prog. Oceanogr.*, 174, 154–161, <https://doi.org/10.1016/j.pocean.2018.09.009>, 2019.
- Reeburgh, W. S.: Oceanic methane biogeochemistry, *Chem. Rev.*, 107, 486–513, <https://doi.org/10.1021/cr050362v>, 2007.
- Reintjes, G., Fuchs, B. M., Scharfe, M., Wiltshire, K. H., Amann, R., and Arnosti, C.: Short-term changes in polysaccharide utilization mechanisms of marine bacterioplankton during a spring phytoplankton bloom, *Environ. Microbiol.*, 22, 1884–1900, <https://doi.org/10.1111/1462-2920.14971>, 2020.
- Repeta, D. J., Ferrón, S., Sosa, O. A., Johnson, C. G., Repeta, L. D., Acker, M., DeLong, E. F., and Karl, D. M.: Marine methane paradox explained by bacterial degradation of dissolved organic matter, *Nat. Geosci.*, 9, 1–7, <https://doi.org/10.1038/ngeo2837>, 2016.
- Roth, F., Sun, X., Geibel, M. C., Prytherch, J., Brückert, V., Bonaglia, S., Broman, E., Nascimento, F., Norkko, A., and Humborg, C.: High spatiotemporal variability of methane concentrations challenges estimates of emissions across vegetated coastal ecosystems, *Glob. Change Biol.*, 28, 4308–4322, <https://doi.org/10.1111/gcb.16177>, 2022.
- Saunio, M., Stavert, A. R., Poulter, B., Bousquet, P., Canadell, J. G., Jackson, R. B., Raymond, P. A., Dlugokencky, E. J., Houwel, S., Patra, P. K., Ciais, P., Arora, V. K., Bastviken, D., Bergamaschi, P., Blake, D. R., Brailsford, G., Bruhwiler, L., Carlson, K. M., Carrol, M., Castaldi, S., Chandra, N., Crevoisier, C., Crill, P. M., Covey, K., Curry, C. L., Etiope, G., Frankenberg, C., Gedney, N., Hegglin, M. I., Höglund-Isaksson, L., Hugelius, G., Ishizawa, M., Ito, A., Janssens-Maenhout, G., Jensen, K. M., Joos, F., Kleinen, T., Krummel, P. B., Langenfelds, R. L., Laruelle, G. G., Liu, L., Machida, T., Maksyutov, S., McDonald, K. C., McNorton, J., Miller, P. A., Melton, J. R., Morino, I., Müller, J., Murguía-Flores, F., Naik, V., Niwa, Y., Noce, S., O'Doherty, S., Parker, R. J., Peng, C., Peng, S., Peters, G. P., Prigent, C., Prinn, R., Ramonet, M., Regnier, P., Riley, W. J., Rosentretter, J. A., Segers, A., Simpson, I. J., Shi, H., Smith, S. J., Steele, L. P., Thornton, B. F., Tian, H., Tohjima, Y., Tubiello, F. N., Tsuruta, A., Viovy, N., Voulgarakis, A., Weber, T. S., van Weele, M., van der Werf, G. R., Weiss, R. F., Worthy, D., Wunch, D., Yin, Y., Yoshida, Y., Zhang, W., Zhang, Z., Zhao, Y., Zheng, B., Zhu, Q., Zhu, Q., and Zhuang, Q.: The Global Methane Budget 2000–2017, *Earth Syst. Sci. Data*, 12, 1561–1623, <https://doi.org/10.5194/essd-12-1561-2020>, 2020.

- Schlitzer, R.: Ocean Data View, <https://odv.awi.de> (last access: 16 April 2024), 2023.
- Schowaneck, D. and Verstraete, W.: Phosphonate utilization by bacteria in the presence of alternative phosphorus sources, Biodegradation, Kluwer Academic Publishers, 1990 pp., <https://doi.org/10.1007/BF00117050>, 1990.
- Sieburth, J., Smetacek, V., and Lenz, J.: Pelagic ecosystem structure: Heterotrophic compartments of the plankton and their relationship to plankton size fractions, *Limnol. Oceanogr.*, 23, 1256–1263, <https://doi.org/10.4319/lo.1978.23.6.1256>, 1978.
- Smith, M. W., Allen, L. Z., Allen, A. E., Herfort, L., and Simon, H. M.: Contrasting genomic properties of free-living and particle-attached microbial assemblages within a coastal ecosystem, *Front. Microbiol.*, 4, 1–20, <https://doi.org/10.3389/fmicb.2013.00120>, 2013.
- Sobarzo, M. and Djurfeldt, L.: Coastal upwelling process on a continental shelf limited by submarine canyons, Concepción, central Chile, *J. Geophys. Res.*, 109, 1–20, <https://doi.org/10.1029/2004JC002350>, 2004.
- Sobarzo, M., Bravo, L., Donoso, D., Garcés-Vargas, J., and Schneider, W.: Coastal upwelling and seasonal cycles that influence the water column over the continental shelf off central Chile, *Prog. Oceanogr.*, 75, 363–382, <https://doi.org/10.1016/j.pocean.2007.08.022>, 2007.
- Sosa, O. A., Repeta, D. J., DeLong, E. F., Ashkezari, M. D., and Karl, D. M.: Phosphate-limited ocean regions select for bacterial populations enriched in the carbon-phosphorus lyase pathway for phosphonate degradation, *Environ. Microbiol.*, 21, 2402–2414, <https://doi.org/10.1111/1462-2920.14628>, 2019.
- Sosa, O. A., Burrell, T. J., Wilson, S. T., Foreman, R. K., Karl, D. M., and Repeta, D. J.: Phosphonate cycling supports methane and ethylene supersaturation in the phosphate-depleted western North Atlantic Ocean, *Limnol. Oceanogr.*, 65, 1–17, <https://doi.org/10.1002/lno.11463>, 2020.
- Spilling, K., Camarena-Gómez, M. T., Lipssewiers, T., Martínez-Varela, A., Díaz-Rosas, F., Eronen-Rasimus, E., Silva, N., von Dassow, P., and Montecino, V.: Impacts of reduced inorganic N:P ratio on three distinct plankton communities in the Humboldt upwelling system, *Mar. Biol.*, 166, 1–17, <https://doi.org/10.1007/s00227-019-3561-x>, 2019.
- Stefels, J. and Van Boekel, W.: Production of DMS from dissolved DMSP in axenic cultures of the marine phytoplankton species *Phaeocystis* sp., *Mar. Ecol.-Prog. Ser.*, 97, 11–18, <https://www.jstor.org/stable/24833593> (last access: 27 February 2024), 1993.
- Strub, T., Mesías, J., Montecino, V., Rutllant, J., and Salinas, S.: Coastal ocean circulation off western south america, in: The global coastal ocean – regional studies and syntheses, vol. 11, edited by: Robinson, A. R. and Brink, K. H., John Wiley & Sons, Inc, NY, 273–313, 1998.
- Sun, J., Steindler, L., Thrash, J. C., Halsey, K. H., Smith, D. P., Carter, A. E., Landry, Z. C., and Giovannoni, S. J.: One carbon metabolism in SAR11 pelagic marine bacteria, *PLoS One*, 6, 1–12, <https://doi.org/10.1371/journal.pone.0023973>, 2011.
- Sun, J., Mausz, M. A., Chen, Y., and Giovannoni, S. J.: Microbial trimethylamine metabolism in marine environments, *Environ. Microbiol.*, 21, 513–520, <https://doi.org/10.1111/1462-2920.14461>, 2019.
- Taenzer, L., Carini, P. C., Masterson, A. M., Bourque, B., Gaube, J. H., and Leavitt, W. D.: Microbial Methane From Methylphosphonate Isotopically Records Source, *Geophys. Res. Lett.*, 47, 1–9, <https://doi.org/10.1029/2019GL085872>, 2020.
- Testa, G., Masotti, I., and Fariás, L.: Temporal variability in net primary production in an upwelling area off central Chile (36° S), *Front. Mar. Sci.*, 5, 1–17, <https://doi.org/10.3389/fmars.2018.00179>, 2018.
- Upstill-Goddard, R. C. and Barnes, J.: Methane emissions from UK estuaries: Re-evaluating the estuarine source of tropospheric methane from Europe, *Mar. Chem.*, 180, 14–23, <https://doi.org/10.1016/j.marchem.2016.01.010>, 2016.
- Urata, S., Kurosawa, Y., Yamasaki, N., Yamamoto, H., Nishiwaki, N., Hongo, Y., Adachi, M., and Yamaguchi, H.: Utilization of phosphonic acid compounds by marine bacteria of the genera *Phaeobacter*, *Ruegeria*, and *Thalassospira* (α -Proteobacteria), *FEMS Microbiol. Lett.*, 369, fnac065, <https://doi.org/10.1093/femsle/fnac065>, 2022.
- Vargas, C. A., Martínez, R. A., Cuevas, L. A., Pavez, M. A., Cartes, C., González, H. E., Escribano, R., and Daneri, G.: The relative importance of microbial and classical food webs in a highly productive coastal upwelling area, *Limnol. Oceanogr.*, 52, 1495–1510, <https://doi.org/10.4319/lo.2007.52.4.1495>, 2007.
- Vargas, C. A., Arriagada, L., Sobarzo, M., Contreras, P. Y., and Saldías, G.: Bacterial production along a river-to-ocean continuum in central Chile: implications for organic matter cycling, *Aquat. Microb. Ecol.*, 68, 195–213, <https://doi.org/10.3354/ame01608>, 2013.
- Vargas, C. A., Contreras, P. Y., Pérez, C. A., Sobarzo, M., Saldías, G. S., and Salisbury, J.: Influences of riverine and upwelling waters on the coastal carbonate system off Central Chile and their ocean acidification implications, *J. Geophys. Res.-Biogeo.*, 121, 1–16, <https://doi.org/10.1002/2015JG003213>, 2016.
- Wang, Q., Dore, J. E., and McDermott, T. R.: Methylphosphonate metabolism by *Pseudomonas* sp. populations contributes to the methane oversaturation paradox in anoxic freshwater lake, *Environ. Microbiol.*, 19, 1–41, <https://doi.org/10.1111/1462-2920.13747>, 2018.
- Wang, Q., Alowafeer, A., Kerner, P., Balasubramanian, N., Patterson, A., Christian, W., Tarver, A., Dore, J. E., Hatzepichler, R., Bothner, B., and McDermott, T. R.: Aerobic bacterial methane synthesis, *P. Natl. Acad. Sci. USA*, 118, 1–9, <https://doi.org/10.1073/pnas.2019229118>, 2021.
- Wanninkhof, R.: Relationship between wind speed and gas exchange over the ocean, *J. Geophys. Res.*, 97, 7373–7382, <https://doi.org/10.1029/92JC00188>, 1992.
- Weber, T., Wiseman, N. A., and Kock, A.: Global ocean methane emissions dominated by shallow coastal waters, *Nat. Commun.*, 10, 1–10, <https://doi.org/10.1038/s41467-019-12541-7>, 2019.
- Wiesenburg, D. A. and Guinasso, N. L.: Equilibrium solubilities of methane, carbon monoxide, and hydrogen in water and sea water, *American Chemical Society*, 24, 356–360, 1979.
- Worden, A.: Picoeukaryote diversity in coastal waters of the Pacific Ocean, *Aquat. Microb. Ecol.*, 43, 165–175, <https://doi.org/10.3354/ame043165>, 2006.
- Xu, S., Sun, Z., Geng, W., Cao, H., Zhang, X., Zhai, B., and Wu, Z.: Advance in Numerical Simulation Research of Marine Methane Processes, *Front. Earth Sci.*, 10, 891393, <https://doi.org/10.3389/feart.2022.891393>, 2022.

- Ye, W. W., Wang, X. L., Zhang, X.-H., and Zhang, G.-L.: Methane production in oxic seawater of the western North Pacific and its marginal seas, *Limnol. Oceanogr.*, 65, 1–14, <https://doi.org/10.1002/lno.11457>, 2020.
- Zhang, Y. and Xie, H.: Photomineralization and photomethanification of dissolved organic matter in Saguenay River surface water, *Biogeosciences*, 12, 6823–6836, <https://doi.org/10.5194/bg-12-6823-2015>, 2015.
- Zhao, L., Lin, L.-Z., Chen, M.-Y., Teng, W.-K., Zheng, L.-L., Peng, L., Lv, J., Brand, J. J., Hu, C.-X., Han, B.-P., Song, L.-R., and Shu, W.-S.: The widespread capability of methylphosphonate utilization in filamentous cyanobacteria and its ecological significance, *Water Res.*, 217, 1–11, <https://doi.org/10.1016/j.watres.2022.118385>, 2022.

5. DISCUSIÓN

5.1. Monitoreo en el océano: desde campañas a bordo hasta tecnologías de alta frecuencia

La combinación de series temporales obtenidas mediante cruceros, boyas autónomas y sensores de alta frecuencia permite capturar la compleja dinámica temporal del CH₄ (Grilli et al., 2018, 2020; Nicholson et al., 2018; Roth et al., 2022) en la zona costera de Chile central, integrando procesos desde escalas diarias hasta interanuales. Mientras que los cruceros permitieron dar el contexto hidrológico y biogeoquímico estacional e interanual (Farías et al., 2021b; Ma et al., 2020; Wilson et al., 2017); las observaciones continuas de la boya costera revelaron la variabilidad sinóptica y diurna del CH₄ (Roth et al., 2022), asociados a eventos de surgencia activa y relajada. Este enfoque multiescalar, poco abordado en sistemas de surgencias, permitió reducir la incertidumbre en la estimación de los flujos de este gas (ver capítulo 5.5) y evidenció la ocurrencia de "hot moments" (ver capítulo 5.3).

La disponibilidad de series de alta frecuencia mejora la parametrización de la desgasificación del CH₄ e intercambio en la interfaz mar-atmósfera, permitiendo una descripción más realista de la variabilidad de los flujos de CH₄ y su incorporación en esquemas de predicción climática a corto plazo. Al capturar eventos extremos y su recurrencia temporal, se refinan los presupuestos de CH₄ costero y se reduce la incertidumbre de las proyecciones de forzamiento radiativo global (IPCC, 2021). Esto es especialmente relevante en los EBUS, donde la alta productividad biológica y el establecimiento de la ZMO, favorecen la acumulación y emisión de GEI como CH₄.

No obstante, persisten desafíos metodológicos y tecnológicos, como la calibración cruzada entre plataformas, la corrección de deriva de los sensores a largo plazo y efectos

del biofouling sobre los sensores ópticos que pueden alterar las mediciones e introducir sesgos. Por ello se recomienda realizar campañas de comparaciones interanuales, desarrollar algoritmos de auto calibración *in situ*, y establecer protocolos estándares para la integración y validación de datos de distintas fuentes (Wilson et al., 2018).

Los resultados de la serie temporal de CH₄ de alta frecuencia, fue procesada mediante una técnica de deconvolución basada en teoría inversa (Dølven et al., 2022b) que permitió corregir el tiempo de respuesta del sensor ($t_{63} \approx 50\text{--}55$ min a $4\text{--}14$ °C) y resolver la variabilidad diurna y sinóptica en la zona costera. La serie corregida mostró alta concordancia con la señal original ($R^2=0,98$; $MAE=0,8$ μatm), preservando la estructura y amplitud de los eventos, y acentuó los picos de CH₄ asociados a eventos de surgencia activa sin introducir sesgos. Además, la comparación con muestras discretas *in situ* ($n=18$) evidenció una buena regresión lineal que reprodujo un patrón y amplitud similar ($R^2=0,7$), respaldando que el sensor capta variabilidad a alta frecuencia. Esto pone en evidencia que la tecnología TDLAS (Tunable Diode Laser Absorption Spectroscopy, por sus siglas en inglés) es excelente para operaciones a largo plazo debido a su alta estabilidad (Dølven et al., 2022b). Otras mediciones realizadas con sensores se han realizado en lagos (Grilli et al., 2020), en zonas de seeps marinos (Di et al., 2014; Dølven et al., 2022b; Jansson et al., 2019; Padilla et al., 2025; Schmidt et al., 2013), cerca de glaciares (Lamarche-Gagnon et al., 2019), logrando capturar una alta variabilidad, no obstante, estas tecnologías aún siguen en desarrollo (Padilla et al., 2025), debido a la concentración tan baja en el océano (del orden de nM) y al método empleado, como la difusión a través de una membrana (Boulart et al., 2010), teniendo en cuenta el tiempo de respuesta del sensor, ya que depende de ello si se necesita o no la corrección de la serie (Dølven et al., 2022b; Padilla et al., 2025).

5.2. Variación estacional del CH₄ disuelto en la plataforma continental de Chile central.

El contenido de CH₄ y su distribución vertical en la columna de agua de CH₄ viene determinado por una serie de procesos biológicos que controlan su producción (metanogénesis) y consumo (metanotrofia), así como de procesos físicos como la difusión, transporte (advección vertical y lateral) y su intercambio con la atmósfera (Reeburgh, 2007).

La plataforma continental de Chile central es una reconocida área de surgencia costera forzada por vientos a lo largo de la costa que imprimen una marcada estacionalidad (Letelier et al., 2009; Pinochet et al., 2019; Sobarzo et al., 2007). En general, vientos del S y del SO predominan en primavera-verano durante el 64-73% del año (estrés de viento promedio de 4.03 N m²), generando un transporte Ekman neto costas afuera compensado por el ascenso superficiales/fondo de origen ecuatoriales (AESS), bajas en oxígeno y aguas ricas en nutrientes y GEI (CO₂, N₂O y CH₄). Eso contrasta con el predominio de vientos N y NO en el periodo otoño-invierno durante el 26-36% del año (estrés del viento promedio de 0.89 N m²), conduciendo un hundimiento de aguas superficiales de origen subantártico (ASAA), oxigenadas y con pobreza relativa de nutrientes y GEI.

Estas respuestas son coherentes con el forzamiento atmosférico-oceánico regional controlado principalmente por el movimiento del anticiclón (Strub et al., 1998), que modula estacionalmente la estructura térmica y salina de la columna de agua (Escribano et al., 2004; Sobarzo et al., 2007) y las variables biogeoquímicas como el oxígeno (De La Maza and Farías, 2023) y la clorofila (Morales and Anabalón, 2012; Testa et al., 2018); estas últimas fundamentales para reciclaje de CH₄. No obstante, el contenido (inventarios) de CH₄ no exhibió un ciclo estacional robusto en 18 años de monitoreo. Esto sugiere que, a diferencia de T, S, O₂ y Chl-a, la señal de CH₄ está controlada por balances y/o

mecanismos diferentes a los que operan para las variables biogeoquímicas mencionadas, incluso para otros gases como el N_2O (Farías et al., 2015) y el CO_2 (Aguirre et al., 2021).

5.3. Variación a corto plazo del CH_4 disuelto en un periodo de surgencia de costera

Las observaciones horarias obtenidas durante la temporada de surgencia (sept 2024-feb 2025) registraron variaciones de saturaciones superficiales de CH_4 entre 178% y 455%, y revelaron una gran coherencia sinóptica entre estrés del viento, la temperatura, la salinidad y el CH_4 superficial (Fig.1, capítulo 2). El análisis de espectral (Fig. 2, capítulo 2) mostró que el 40,3 % de la varianza del CH_4 se produjo en el intervalo de 3 a 10 días, frente al 2,5 % a las 24 h, con un componente de baja frecuencia (>10 días) que explica el 52,1 % (tendencia intra estacional).

La variabilidad sinóptica asociada a eventos activos y relajados de surgencia ha sido extensivamente descrita tanto en Chile central (Aguirre et al., 2021; Garreaud et al., 2011; Sobarzo et al., 2022), como en otras zonas de surgencia costera como la corriente de California (Send et al., 1987) y Benguela (Bailey and Chapman, 1991) y se caracteriza por pulsos de intensidad de viento a lo largo de la costa seguido por un debilitamiento o inversión de vientos, entre 2 -9 y 14 días, respectivamente. Esta dinámica tiene grandes implicancias en la ecología y la biogeoquímica del fitoplancton y el bacterioplancton (Cuevas et al., 2004; Daneri et al., 2000; Montero et al., 2007; Morales and Anabalón, 2012).

Respecto a la variabilidad sinóptica de metano, aunque muy poco descrita debido a la dificultad tecnológica para medirla (sensores), evidencia peaks y valles con una amplitud mayor a la previamente descrita para la zona (4,8 a 129 nM), por ejemplo, Monteiro et al. (2006) describe la variabilidad a escala sinóptica (“event-scale”, días) del CH_4 junto con el O_2 en el margen de Benguela, a partir de una serie horaria de un año en la capa de fondo, poniendo en evidencia que máximo de CH_4 co-ocurren con la transición

a hipoxia/anoxia y están modulados por forzamientos físicos (intrusiones/cambios de masas de agua y vientos).

Los análisis compuestos (Fig. 3, capítulo 2) indican respuestas rápidas en la salinidad (<12 h) y la temperatura (12-24 h) tras el inicio de la surgencia, seguidas de un aumento del CH₄ a las ~32 h, lo que concuerda con ascenso de aguas de fondo densas, salinas, pobre en O₂ y rica en CH₄ en la bahía, asociado a AEES. Por el contrario, durante los eventos de relajación o downwelling, predominan un rápido calentamiento superficial y disminución de la salinidad después de ~30 h, lo que indica una respuesta de circulación interna dentro de la bahía (Largier, 2020b). Aunque los estuarios aledaños a la bahía pueden aportar agua dulce rica en CH₄ (Rocher-Ros et al., 2023a), como los medidos en el estuario de Dichato (45-1089 nM, datos no publicados), en este estudio no se encontró una relación clara a escala de eventos, lo que sugiere que el afloramiento domina la dinámica de la bahía (Sobarzo et al., 2022). Por lo tanto, la coherencia sinóptica entre el CH₄, el viento, la temperatura y la salinidad indica un fuerte acoplamiento con la advección vertical de aguas ricas en CH₄ y pobres en O₂, durante diferentes fases e intensidades de los eventos de afloramiento en la bahía de Coliumo.

El ciclo diurno del CH₄ fue pequeño. (anomalías promedio de ~2 nM) y probablemente reflejen los efectos contra restantes del calentamiento diurno y la brisa marina. No se pudo discernir si los ciclos diurnos de la actividad microbiana influyen sobre la variabilidad observada. Es conocido que la actividad microbiana puede regir un comportamiento de producción y consumo a lo largo del día (Klitzsch et al., 2020; Orion Jedrysek, 1995) y como se observó en los resultados experimentales de esta tesis (capítulo 4).

Además, señales diarias concurrentes pueden interferir o cancelarse: (i) la marea barotrópica y baroclínica (M2/S2; K1/O1) y las mareas internas inyectan potencia a 12–

25 h y desfases locales; (ii) la brisa marina modula los vientos y la mezcla superficial, con máximos vespertinos que aumentan la ventilación y la pérdida de CH₄, mientras el enfriamiento y vientos débiles nocturnos favorecen leves acumulaciones; (iii) aportes y resuspensión antrópica/litoral como descarga de esteros, contaminación por efluentes y mareas verdes añaden ruido no coherente al ciclo diurno. Respecto a lo último, la proliferación de algas verdes (*Ulva sp.*) en el intermareal de la Bahía de Coliumo (Navarrete et al., 2025) podría favorecer la producción de CH₄ al aportar materia orgánica por descomposición, especialmente bajo eventos de hipoxia (Hernández-Miranda et al., 2012, 2017). Al respecto hay reportes de producción de CH₄ por descomposición de macroalgas (Björk et al., n.d.; Hall et al., 2025). Además, los esteros de Dichato y Coliumo actúan como fuentes puntuales de CH₄ hacia la bahía, con concentraciones de hasta 1089 nM (datos no publicados), esto le puede entregar un ruido adicional a la variabilidad local. Esto ha sido observado también en otras zonas costeras al sur de California (Castro-Morales et al., 2014).

El resultado es una amplitud diaria no significativa, donde la circulación forzada por vientos y topografía confiere tiempos de residencia y de mezcla que promedian señales de 24 h, superpuesto a mareas/ondas internas (Sobarzo et al., 2010) mientras la banda sinóptica (3–10 días) domina la variabilidad por el paso de bajas costeras, jets, corrientes de mareas internas y otros forzantes meteorológicos (Aguirre et al., 2010; Garreaud et al., 2002; Garreaud and Rutllant, 2003; Muñoz and Garreaud, 2005; Sobarzo et al., 2022) en Chile central. En conjunto, pueden reducir la relación señal/ruido del ciclo diario de CH₄ frente a la variabilidad sinóptica e inter estacional de mayor energía.

Finalmente, la variación de corto plazo se inserta en una variabilidad intraestacional de un evento de surgencia costera que ocurre un 64% del año. El inicio de la surgencia que procede a un periodo de transición (agosto/septiembre) donde predominan vientos no favorables a la surgencia, ocasionando mezcla en la columna de agua y una distribución

de CH₄ más homogéneas (Farías et al., 2021). El periodo de activación o inicio de la surgencia (septiembre a Diciembre) se caracteriza por intensos vientos favorables a la surgencia que se intercalan con vientos del norte y dan lugar a procesos de hundimiento y fuertes precipitaciones y descargas de ríos y esteros, esto genera una gran amplificación en los máximos y mínimos de CH₄. Los mínimos de CH₄ se registraron cuando predominan los vientos de N (downwelling) asociado a bajas de presión y precipitaciones, que mezclan y diluyen el CH₄ en la superficie con aguas subantárticas pobres en CH₄ (Farías et al., 2021a). En el período maduro de la surgencia (enero a marzo), se caracteriza por una mayor estabilidad de los vientos del S, con menor amplitud. Este patrón, podría indicar que la surgencia sostenida promueve una mayor difusión de CH₄ en la superficie, pero sin agotar completamente el suministro subsuperficial de CH₄ hacia la superficie.

5.4. Procesos biogeoquímicos e interacciones microbianas en la capa superficial oxigenada

En la capa superficial, existe una distribución muy heterogénea de las concentraciones de CH₄ que da lugar a breves episodios de elevadas acumulaciones de CH₄ en la columna de agua, conocidos como “hot moments”, que son acumulaciones desproporcionadas a lo largo del tiempo (McClain et al., 2003). Las concentraciones de CH₄ durante los “hot moments” fueron entre 10,17 nM (390 % de saturación) y 41,72 nM (1650 % de saturación) y persisten durante los periodos de surgencia y no surgencia (Fig. S1 y S2, capítulo 4).

Los perfiles de CH₄ en fechas específicas evidenciaron peaks de CH₄ superficial con diferentes concentraciones, que en ocasiones superan los niveles de la capa subsuperficial; esto sugiere que los “hot moments” en la capa superficial no están

asociados con la advección vertical de aguas profundas ricas en CH₄, sino son el resultado de la descarga fluvial o procesos microbianos.

En síntesis, los avances que han permitido vislumbrar la paradoja del CH₄ se resumen en:

- i) Interacciones microbianas que permiten la producción y uso de compuestos orgánicos disueltos que liberan CH₄ como subproducto por desmetilación de compuestos metilados unidos a un fósforo (Carini et al., 2014; Repeta et al., 2016; Sosa et al., 2019, 2020); azufre (Althoff et al., 2014; Damm et al., 2015; Florez-Leiva et al., 2013; Lenhart et al., 2016) y nitrógeno (De Angelis and Lee, 1994; Bižić et al., 2020; Bižić-Ionescu et al., 2018), como el ácido metilfosfónico (MPn) metilaminas, metioninas vía escisión entre los enlaces C–P, C–N, C–S mediante enzimas liasas. Investigaciones iniciales (Karl and Tilbrook, 1994; Metcalf et al., 2012; Repeta et al., 2016) han sido complementadas por avances genómicos e isotópicas (Klitzsch et al., 2023; Lenhart et al., 2016) y han dilucidado rutas más complejas como radicales metilo inducido por ROS ((Ernst et al., 2022)
- ii) Producción directa mediante la fotosíntesis (marinas y de agua dulce) (Bižić et al., 2020; Klitzsch et al., 2020; León-Palmero et al., 2020; Zheng et al., 2017); potencialmente relevante durante floraciones algales, dado principalmente por microalgas (Bizic, 2021; Cerbin et al., 2022; Günthel et al., 2020; Hartmann et al., 2020; Del Valle and Karl, 2014), cianobacterias fotosintéticas (Berg et al., 2014; Bižić et al., 2020; Cerbin et al., 2022; Fazi et al., 2021) y picoeucariontes (León-Palmero et al., 2020). Producción directa en condiciones de oscuridad dado por cianobacterias (heterotrofia) también se ha reportado (Bižić et al., 2020; Klitzsch et al., 2020).

- iii) Foto producción abiótica desde CDOM/DOM por radiación solar UV–visible (fotooxidación); suele ser menor que las vías microbianas, pero puede contribuir y competir con la oxidación metanotrófica en la capa superficial (Li et al., 2020).

En la presente tesis se presentan evidencias de una metanogénesis metilotrófica en la siguiente sección. Por otro lado, se observó que los “hot moments” se producen de forma constante a lo largo del año, bajo diferentes escenarios de estratificación en la columna de agua, en fases de la producción primaria, diferentes estados de la sucesión fitoplanctónica (Collado-Fabbri et al., 2011; Aldunate et al., 2018; Anabalón et al., 2007), diferentes niveles de clorofila-a y diferentes proporciones de nutrientes y concentraciones de DOC (tabla 2), lo que revela una compleja interacción entre los sustratos (nutrientes y DOC), los microorganismos implicados y factores ambientales (por ejemplo, la luz, los nutrientes y la estabilidad de la columna de agua).

5.4. Mecanismos microbianos de regeneración de CH₄ en la superficie del océano, basados en experimentos controlados de laboratorio.

Durante la fase de alta productividad estival (diciembre–enero), las incubaciones en viales GC mostraron fluctuaciones de CH₄ (acumulación y consumo) en la comunidad natural, especialmente, en la fracción <3 µm (picoplancton). Los controles negativos (<0,2 µm y <0,2 µm + HgCl₂) se mantuvieron constantes (≤2,32 nM en diciembre y ≤5,51 nM en enero), lo que confirma un origen biológico del reciclaje de CH₄ en estas incubaciones (Tenorio and Farías, 2024), por lo tanto, se desestima procesos abióticos abióticas asociados a la fotooxidación de CDOM (Li et al., 2020), aunque la proporción relativa de esta fuente aún está en discusión.

La tasa de acumulación o consumo neto CH_4 fueron muy variables entre $-0,04$ y $0,46 \text{ nmol L}^{-1} \text{ h}^{-1}$, influidas por el fotoperiodo (luz y oscuridad). Dependiendo del mes de estudio la acumulación neta tendió a ser mayor en oscuridad para la fracción $<3 \mu\text{m}$ ($p = 0.03$) en diciembre (fase I), mientras que en enero predominó el consumo neto tanto en la comunidad natural como en la fracción $<3 \mu\text{m}$, en ambos fotoperíodos. Los resultados no son concluyentes pero las diferencias sugieren que la composición microbiana y la cantidad/calidad del DOC (y sus relaciones estequiométricas) controlan el reciclaje de CH_4 (Allen et al., 2012; Spilling et al., 2019). El efecto del fotoperíodo no permitió explorar el efecto una mayor acumulación bajo luz por inhibición foto-fisiológica de metanotrofos (Dumestre et al., 1999; Murase and Sugimoto, 2005), ya que los ensayos mostraron respuestas mixtas luz/oscuridad, lo que sugiere que el balance producción–oxidación es altamente dinámico y depende del estado y composición de la comunidad microbiana y de la disponibilidad de sustratos (Tenorio and Farías, 2024). Este matiz coincide con trabajos que reportan inhibición, pero también escenarios sin un efecto claro de la luz sobre la metanotrofia, según el hábitat y la comunidad (Broman et al., 2023).

El predominio de la fracción $<3 \mu\text{m}$ en las tasas netas del reciclaje de CH_4 (Fig. 5, capítulo 4) indica que el picoplancton (cianobacterias, picoeucariotas y bacterias heterótrofas) sostiene gran parte del reciclaje rápido de sustratos que permite la producción/consumo de CH_4 en un periodo corto de 24 h (Muñoz-Marín et al., 2020; Reintjes et al., 2020; Smith et al., 2013; Tenorio and Farías, 2024; Worden, 2006). Este resultado es coherente con el acoplamiento fito-bacteriano descrito para la zona de surgencia de Chile central, donde las bacterias canalizan una fracción relevante de la productividad primaria y liberan DOM como parte de la intensificación de la exudación, senescencia y pastoreo (Cuevas et al., 2004; Montero et al., 2007; Strom et al., 1997; Troncoso et al., 2003). Esos procesos bacterianos pueden estimular las rutas metilotróficas de metanogénesis (León-Palmero et al., 2020; Morán et al., 2002; Repeta et al., 2016).

La sobresaturación superficial observada durante períodos de diferentes estados de sucesión fitoplanctónica, concentración de nutrientes y COD y la expuesta variabilidad del CH₄ a lo largo de un día (experimentos en viales), respaldan la metanogénesis metilotrófica en aguas oxigenadas debido a la disponibilidad y el reciclaje rápido de compuestos metilados (e.g. MPn y metilaminas como la TMA) (Bižić-Ionescu et al., 2018; Karl et al., 2008; Klintzsch et al., 2019, 2020; Repeta et al., 2016; Tenorio and Farías, 2024). Además, la literatura reciente muestra que microalgas y cianobacterias pueden producir CH₄ bajo diversas combinaciones de luz/temperatura (Klintzsch et al., 2020; Lenhart et al., 2016) y que el acoplamiento con la fijación de N₂ vía nitrogenasas puede generar CH₄ (directa o indirectamente) modulando la señal en la superficie (Berg et al., 2014; Zheng et al., 2017). Dicho mecanismo toma relevancia en periodos de otoño-invierno cuando la comunidad picoplanctónica de cianobacterias tienen una mayor abundancia relativa (Testa et al., 2018).

Para una comprensión más amplia, realizamos experimentos de microcosmos de medición continua cada 4 horas durante 3 días en dos fases de la productividad anual (sensu Testa et al., 2018): Fase II (fin de verano, inicios de otoño, productividad intermedia), donde predominan diatomeas pequeñas autótrofas, picoeucariotas y cianobacterias predominantes, (*Synechococcus*) (Collado-Fabbri et al., 2011); y Fase I (inicios de primavera, alta productividad), con predominio de diatomeas grandes (Anabalón et al., 2007). Nuestros resultados evidencian la predominancia de *Synechococcus sp.* En la Fase II, las concentraciones de bacterias heterótrofas fueron similares en ambas fases. Estos patrones concuerdan con lo documentado para el área de estudio (Alarcón, 2008; Aldunate et al., 2018; Collado-Fabbri et al., 2011; De La Iglesia et al., 2020; Molina et al., 2020).

Durante la fase II (abril, periodo de no surgencia), las tasas de reciclaje de CH₄ fueron más altas durante la oscuridad, y acumuló CH₄ a tasas 5,4 veces superiores a las

observadas durante el periodo con luz indicando una fuerte participación del bacterioplancton heterótrofo (Tabla S4, capítulo 4). En esta fase, el tratamiento de comunidad concentrada (CC); con incrementos sustanciales en cianobacterias (*Synechococcus*, $\times 1.9$), picoeucariotas ($\times 1.8$) y bacterias heterótrofas ($\times 4.6$) respecto a la comunidad natural (NC); mostro tasas de CH₄ notablemente mayores, especialmente en CC + MPn. La adición de MPn potenció la acumulación de CH₄ tanto en luz como oscuridad, sugiriendo una vía metilotrófica activa, en una comunidad dominada por *Synechococcus* y bacterias heterótrofas (Bižić et al., 2020). Aunque la conversión de MPn a CH₄ se ha asociado típicamente a condiciones de limitación por fósforo (Karl et al., 2008; Metcalf et al., 2012; Repeta et al., 2016), en este estudio no se evidenció ninguna limitación. Por tanto, la producción de CH₄ podría deberse a estrategias adaptativas de cianobacterias fotosintéticas frente a fluctuaciones en P (Li and Dittrich, 2019). o a la actividad de bacterias capaces de degradar fosfonatos en ambientes ricos en P (Schowanek and Verstraete, 1990).

El tratamiento con TMA también estimuló la acumulación de CH₄, pero en una menor magnitud y sin diferencias significativas entre las fracciones $<3 \mu\text{m}$ y CC, lo que sugiere que la abundancia microbiana no determina necesariamente la capacidad de metabolizar TMA, posiblemente debido a una baja eficiencia en la comunidad heterotrófica concentrada para metabolizar este compuesto (De Angelis and Lee, 1994; Bižić-Ionescu et al., 2018). En conjunto, los resultados de la Fase II apoyan un mecanismo aeróbico de metanogénesis metilotrófica asociado al bacterioplancton (o picoplancton) bajo condiciones de oscuridad, alimentado por el reciclaje rápido de materia orgánica y compuestos metilados.

En contraste, durante la Fase I (septiembre, inicios de la surgencia activa), las tasas de ciclado de CH₄ disminuyeron y el patrón se invirtió, siendo más altas bajo condiciones de luz. En esta fase, el tratamiento CC mantuvo las tasas más elevadas, pero la producción

de CH₄ se asoció principalmente a TMA, especialmente en oscuridad, a diferencia del efecto dominante del MPn en la fase II. Esta inversión coincide con una reducción drástica de *Synechococcus* (x-4.6) y un aumento de nano- y picoeucariotas (x3-4), así como de bacterias heterótrofas, lo que indica una reconfiguración de la comunidad microbiana que favorece rutas alternativas de producción de CH₄. El metabolismo de TMA podría involucrar enzimas metiltransferasas o vías bacterianas aún no descritas (Lidbury et al., 2015; Paul et al., 2000), o incluso la llegada de microorganismos metanogénicos transportados por la surgencia.

En síntesis, los experimentos con distinto tiempo de incubación evidenciaron vías de metanogénesis metilotrófica en aguas oxigenadas, sustentados por la disponibilidad y rápida renovación de compuestos metilados (Bižić-Ionescu et al., 2018; Karl et al., 2008; Klintzsch et al., 2019, 2020; Repeta et al., 2016). Adicionalmente, la producción directa de CH₄ por microalgas y cianobacterias mediante la fotosíntesis (Klintzsch et al., 2020; Lenhart et al., 2016)(Lenhart et al., 2016; Klintzsch et al., 2020), y fijación de N₂ mediada por nitrogenasas asociadas a Fe (Berg et al., 2014; Fixen et al., 2016; Zheng et al., 2018), podrían contribuir a la sobresaturación superficial de CH₄ detectada (Tenorio y Farías, 2024). Esto pone en evidencia que dos mecanismos (Fig. 6) estarían actuando en el área de surgencia de Chile central.

Por lo tanto, la integración de observaciones experimentales refuerza que las rutas aeróbicas del CH₄ constituyen un proceso clave para entender la dinámica de gases de efecto invernadero en sistemas de surgencia estacional, y que deben incorporarse en los modelos de intercambio mar-atmósfera para reducir la incertidumbre de las emisiones costeras.

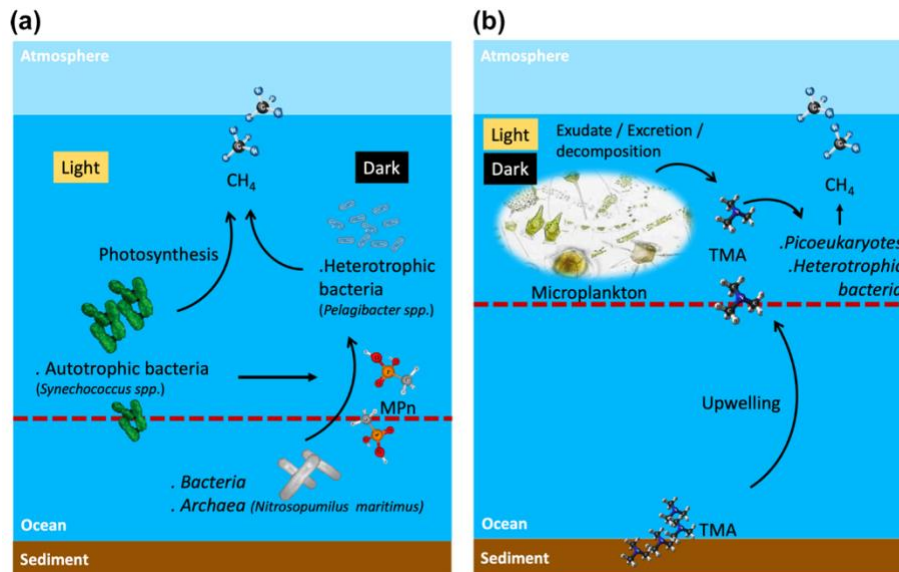


Figura 6. Esquema sugerido de los mecanismos de producción óxica en el ciclo del metano en dos períodos contrastantes de producción primaria y condiciones oceanográficas durante las fases de luz y oscuridad, en los que participan comunidades planctónicas potenciales y sustratos metilados para metabolizar el metano en las aguas superficiales. (a) Fases II y III o final de la surgencia o durante el periodo de no surgencia y (b) Fase I o periodo de surgencia. La línea discontinua muestra la oxiclina de $100 \mu\text{molL}^{-1}$, por encima de esta línea se produce metano óxico. TMA: trimetilamina; MPn: ácido metilfosfónico.

5.5. Intercambio de CH₄ en la interfaz océano-atmósfera en plataforma continental bahía semicerrada de Chile central

5.5.1. En la plataforma continental

Las estimaciones de los flujos diarios de CH₄ en la estación 18, una zona representativa de una plataforma continental sujeta a surgencia costera, fluctuaron entre 1,27 y 47,02 con valores medios 10,94 $\mu\text{mol m}^{-2} \text{d}^{-1}$ (DS: 7,5 $\mu\text{mol m}^{-2} \text{d}^{-1}$). Los flujos diarios fueron medidos a partir de una serie mensual de 18 años de observación usando la parametrización de Wanninkhof, (1992) ampliamente usada y comparada con otras (Jacobs et al., 2021; Kock et al., 2008; Ma et al., 2020; Morgan et al., 2019) indica que es la que mejor se ajusta a los regímenes de viento del área de estudio (Farias et al., 2021). La velocidad del viento fue obtenida desde estaciones meteorológicas cercanas, y aunque existe un efecto de fricción, es la que mejor representa la dinámica del área, por sobre vientos satelitales o datos de reanálisis.

Relativo a la estacionalidad, los flujos evidenciaron una variabilidad estacional ($p=0.005$), con mayores flujos en el periodo favorable a la surgencia ($\bar{x} \pm \text{DS} = 10,49 \pm 7,50 \mu\text{mol m}^{-2} \text{d}^{-1}$) en comparación con el periodo no favorable a la surgencia ($\bar{x} \pm \text{DS} = 7,50 \pm 4,32 \mu\text{mol m}^{-2} \text{d}^{-1}$). Esto evidencia el papel importante de los vientos favorables a la surgencia en la desgasificación (Ho et al., 2011; Sweeney et al., 2007) y el contenido de metano en la capa de mezcla, indicando que ambos componentes (el gradiente y la velocidad de transferencia) juegan un papel importante en la tasa de intercambio. Esto contrasta lo encontrado por Farías et al. 2021, donde no se evidenciaron diferencias en los flujos en ambos periodos de surgencia y no surgencia, esto probablemente asociado a la alta variabilidad y al tamaño de la muestra, que al aumentar la cobertura temporal redujo la incertidumbre estadística, revelando una diferencia significativa entre ambos periodos.

Las tasas de intercambio son mayores que otras medidas en áreas costeras sujetas a surgencia (Tabla 5) como la costa de Canadá (Capelle and Tortell, 2016), el mar Árabe (Bange et al., 1998), el Mar Báltico (Bange et al., 2010) o Mauritania (Brown et al., 2014), aunque la definición temporal en estos estudios es limitada y no incluye largas series de tiempo como en el Mar Báltico, donde los flujos son 16,2 veces mayores, debido a la hipoxia/anoxia y a fuertes fuentes bentónicas.

Tabla 5. Flujos de metano hacia la atmósfera en diferentes sistemas de surgencia.

Localización	Concentración de CH ₄ en la capa superficial		Flujos de CH ₄ hacia la atmósfera		Referencias
	nM	% Sat	Flujos diarios (μmol m ⁻² d ⁻¹)	Emisión anual por área (Gg CH ₄ año ⁻¹)	
Atlántico Nor-oriental subtropical (Océano abierto)	3,52	-	0,11	-	Scranton y Brewer (1976)
Mar Árabe					
Surgencia costera (SC)	2,25 ± 0,10	116 ± 8	1,37 - 2,33	0,50 - 0,90	Bange et al. (1988)
Océano abierto (OA)	-	113 ± 5	1,06 - 1,87	1,00 - 1,80	
Pacífico Norte oriental subtropical					Sansone et al. (2001)
Giro	2,84	-	3,00	-	
SC	3,51	-	0,77	-	
Bahía de Benguela (BB)					Berner et al. (2003)
Sur BB	32,73	-	-9,98 – 0,35	-	
Centro BB	26,00 - 100,00	-	-24,57 – 27,53	-	
Norte BB	13,50 - 120,00	-	145,00 – 39,00	-	
Atlántico Nororiental tropical (Surgencia Mauritania)	2,10 – 5,50	-	26,15 – 45,67	1,60 - 2,90	Kock et al. (2008)

Serie de Tiempo, estación Boknis Eck (BE) (Bahía Eckernförde, mar Báltico)	6,60 - 235,00	1785 - 8340	6,20 - 14,70	-	Bange (2010)
Central Chile upwelling system	3,08 - 16,00	125 - 550	11 - 115	-	Flores-Leiva et al. (2013)
Surgencia al norte de los 20°N (Mauritania), NO de África	2,20 ± 0,30	101,70 ± 14,00	10,17 ± 8,51	0,77 ± 0,64	Browm et al 2014
Sur de la isla de Gotland (Mar Báltico)	5,10	137%	-		Schneider et al 2014
Surgencia de la Columbia Británica: Costa Oeste de la Isla de Vancouver	6,70 - 9,50	-	2,5 a 34,1	-	Capelle et al., 2016
Zona costera Belga					
Near shore (NS)	670	-	345,24	-	Borges et al 2017
Off shore	4	-	76,72	-	
Estación ALOHA en el giro subtropical del Pacífico norte	2,00 - 2,30	99,00 - 105,00	-0,2 - 1,5	-	Wilson et al., 2017
Suroeste del Mar Báltico	187,20 - 217,80	129 - 5563	0,3-746,3	-	Ma et al 2020
Mar Arabigo Mangalore Kochi	12 35,5	101 - 6435 101 - 7456	0,03 - 170	3,2	Sudheesh et al., 2020
Surgencia costera de Chile central	1,75 - 54,64	6,97 - 1508,95	0,6 - 47,02	1 - 4	Este estudio

La variabilidad interanual de los flujos de CH₄, comparando periodos estacionales (primavera-verano vs otoño-invierno) no parece estar asociada con cambios en el estrés del viento favorable a la surgencia costera, por lo que estos pueden deberse a algunas

condiciones biogeoquímicas e hidrográficas en la columna de agua remotamente advectada desde la zona ecuatorial asociados a eventos ENSO (Fig. 3).

En cuanto a la variabilidad interanual de los flujos de CH₄, el flujo más alto se observó durante EN 2015/16 y el flujo más bajo durante el EN 2009/10. Estas diferencias parecen estar asociadas con el tipo de eventos El Niño. La variabilidad del flujo de CH₄ no parece estar asociada con cambios en el estrés favorable a la surgencia por lo que estos pueden deberse a condiciones biogeoquímicas e hidrográficas en la columna de agua remotamente advectada. Durante el otoño-invierno de 2009, 2011, 2012 y 2015, los flujos de CH₄ son mayores o similares a los estimados en primavera-verano. Esto es un patrón diferente al observado habitualmente, donde el flujo medio de CH₄ en primavera-verano supera entre 1,4 y 2,7 veces el estimado en otoño-invierno. Aun así, la variabilidad interanual del flujo de CH₄ permanece sin resolverse y es más probable que esté asociada a las condiciones oceanográficas y a las variaciones en las masas de agua advectadas y/o a la escorrentía continental. Sabiendo que los eventos El Niño aumentan las precipitaciones, los niveles de CH₄ podrían proceder de la descarga de los ríos y de la escorrentía continental (Rao and Sarma, 2017; Rocher-Ros et al., 2023b), como la influencia de la pluma de río Itata (Saldías et al., 2012; Testa et al., 2018). No obstante, en la última década de mega sequía (Garreaud et al., 2019) ya casi no hay plumas estacionales sino eventos episodios de alta descarga debido a ríos atmosféricos (Garreaud et al., 2024). Sabiendo que los eventos EN aumentan las precipitaciones, los niveles de CH₄ podrían proceder de la descarga de los ríos y de la escorrentía continental (Roa et al., 2017; Rocher-Ros et al., 2023), como ocurrió en 2015-2016, no obstante, esto no ocurrió en EN del 2009-2010. Por ello son necesarios más esfuerzos para comprender mejor los mecanismos biogeoquímicos y físicos relacionados (por ejemplo, ENSO, Oscilación Decadal del Pacífico PDO y otras tele-conexiones climáticas).

5.5.2. En la plataforma continental interna (Bahía Coliumo)

En un periodo de surgencia costera (septiembre 2024 – febrero 2025), los flujos de CH₄ hacia la atmósfera en la bahía de Coliumo, medidos en forma horaria a partir de un sensor calibrado y validado, fluctuaron entre 0 y 10,7 $\mu\text{mol m}^{-2} \text{h}^{-1}$ ($\bar{x} \pm \text{DS} = 0,79 \pm 1,24 \mu\text{mol m}^{-2} \text{h}^{-1}$), correspondientes a 1,6 y 94 $\mu\text{mol m}^{-2} \text{d}^{-1}$ ($\bar{x} \pm \text{DS} = 18,8 \pm 16,29$). Estos flujos fueron estimados a partir de la estación meteorológica de Dichato, que representa bien el régimen local de vientos de la bahía (Calliari and Alfaro, 1997), usando la misma parametrización que en la estación 18 (Wanninkhof, 1992).

La variabilidad intra estacional estuvo dominada por la progresión de las estaciones y fue especialmente evidente en las anomalías del estrés del viento, la temperatura (Fig. 1, capítulo 2), cambios graduales en la amplitud de la variabilidad sinóptica (3-10 d) y en la duración de los eventos de afloramiento activos (Fig. 2-3). Esto permitió tener mayor frecuencia de anomalías positivas de CH₄ durante el verano. Esta evolución está impulsada por la migración hacia el polo del anticiclón del Pacífico sudoriental (SPA), que comienza en primavera (septiembre) y refuerza los vientos costeros hacia el ecuador (sur), favorables para el afloramiento; las bajas costeras intermitentes modulan estos vientos, especialmente en primavera hasta que el SPA se estabiliza en verano (Strub et al., 2013). En conjunto, estos procesos indican que la bahía de Coliumo actúa como un punto caliente biogeoquímico dinámico, donde los forzamientos físicos y los procesos microbianos mantienen conjuntamente un CH₄ disuelto localmente elevado en relación con la plataforma adyacente. Así, la variabilidad intra estacional establece el fondo, y la variabilidad sinóptica (3-10 d) y diaria (~24 h) modula aún más las concentraciones de CH₄ y los procesos que controlan su ciclo.

En la escala sinóptica, durante los eventos activos de surgencia los flujos diarios fluctuaron entre 1,7 y 93,89 $\mu\text{mol m}^{-2} \text{d}^{-1}$ ($\bar{x} \pm \text{DS} = 25,38 \pm 17,74 \mu\text{mol m}^{-2} \text{d}^{-1}$), durante

los periodos relajados variaron entre 1,58 y 51,2 $\mu\text{mol m}^{-2} \text{ d}^{-1}$, ($\bar{x} \pm \text{DS} = 9,156 \pm 9,58 \mu\text{mol m}^{-2} \text{ d}^{-1}$), mientras en periodos de downwelling fueron de 2,42 y 34,99 $\mu\text{mol m}^{-2} \text{ d}^{-1}$, ($\bar{x} \pm \text{DS} = 10,15 \pm 6,44 \mu\text{mol m}^{-2} \text{ d}^{-1}$). Evidenciando que, durante los eventos activos, la advección de aguas de fondo y la transferencia dada por el viento son factores que gatillan flujos positivos hacia la atmósfera.

Más allá del mecanismo de control atmosférico (viento), en las bahías costeras poco profundas (Morgan et al., 2019; Weber et al., 2019), el control físico (mareas) es importante, a través del bombeo de sedimentos y la mezcla/turbulencia que añaden a la dinámica diaria del gas de efecto invernadero (De Groot et al., 2023; Sturm et al., 2017). Durante la marea baja, el gradiente de presión impulsa el bombeo de aguas intersticiales ricas en CH_4 desde los sedimentos hacia la columna de agua, lo que provoca peaks en la concentración y los flujos de CH_4 (Sturm et al., 2017). Por el contrario, en marea alta el aumento de la profundidad inhibe la liberación de burbujas del sedimento debido al aumento de la presión hidrostática (Borges and Abril, 2012), sin embargo, intensifica la mezcla turbulenta en la superficie y acelera el venteo de CH_4 dando lugar a altos flujos de metano a la atmósfera, con concentraciones más diluidas en la columna de agua a pesar de la baja actividad metanotrófica (De Groot et al., 2023).

Los eventos de precipitación observados solo al inicio de la surgencia costera no muestran señales esperadas debido a descargas continentales. El aporte continental ha sido descrito por aumentar el contenido de metano en la capa superficial y por ende favorece los flujos de CH_4 al incorporar aguas ricas en metano (Bello, 2016; Rocher-Ros et al., 2023b; Upstill-goddard and Barnes, 2016). Este proceso podría ser importante en una bahía semicerrada como Coliumo, influido por los esteros Coliumo y Dichato y el río Pingueral, todos con impacto antropogénico (Inostroza et al., 2024). La falta de relación puede deberse a la mínima descarga de agua dulce de esos esteros, al rápido intercambio de la bahía con la zona adyacente (Valle-Levinson et al., 2003) o a la dilución producida

en el trayecto como ocurren en la bahía sur de Alemania (Bussmann et al., 2021), no obstante este proceso requiere mejor estudio temporal y espacial del CH₄ así como la influencia de plumas de ríos adyacentes, ya que se ha evidenciado dilución pero con peaks heterogéneas distribuidos espacialmente (Bussmann et al., 2021).

En relación con el ciclo diario del CH₄ (0-23h), los flujos fluctuaron entre 0 y 10,7 $\mu\text{mol m}^{-2} \text{h}^{-1}$, ($\bar{x} \pm \text{DS} = 0,65 \pm 0,82 \mu\text{mol m}^{-2} \text{h}^{-1}$), los valores más bajos coincidieron con valores de vientos calmos (media $\sim 1 \text{ m/s}$) con dirección hacia el N y bajas temperaturas, durante la noche (Fig. 5), periodo en el que la mezcla superficial es mínima, y el gradiente de concentración de CH₄ se mantiene relativamente alto y estable. Los valores más altos coinciden tras la máxima radiación durante la tarde, lo que permite el aumento de la temperatura del agua y por tanto una desgasificación (menor solubilidad de los gases); sumado al refuerzo de los vientos que rompen la capa de mezcla y permiten un mayor intercambio en la interfase mar-atmósfera. La sobresaturación de metano, persistente a lo largo del día, pone de relieve la importancia de la brisa marina, donde los ciclos locales del viento modulan la calma y la mezcla diarias (Aguirre et al., 2021; Muñoz, 2008).

5.6. Emisiones de metano a la atmósfera por ecosistemas costeros

Las zonas costeras someras, en promedio son un aporte neto de CH₄ hacia la atmósfera y dominan el presupuesto global marino (Borges et al., 2016; Resplandy et al., 2024; Weber et al., 2019). En este sentido, respecto a la plataforma continental de Chile central, representada por la ST18, los flujos promedios variaron entre 0,6 y 47,02 $\mu\text{mol m}^{-2} \text{d}^{-1}$; estos son relativamente altos comparado con la surgencia de la costa oeste de Canadá (Capelle and Tortell, 2016), Mar Arábigo (Bange et al., 1998), el mar Báltico (Bange et al., 2010), y el NO de Mauritania (Brown et al., 2014). Para este último Kock et al. (2008), reportó flujos mayores, debido a la magnitud del viento que fue 13,3 mayor

que el reportado por Brown et al. (2014). También, se resalta los altos flujos reportados por Florez-Leiva et al. (2013) para esta zona de estudio (Tabla 5.1), esto se debe a magnitudes de vientos mayores ($3,5$ a $15,6 \text{ m s}^{-1}$) que los encontrados en este estudio ($0,64$ a $13,38 \text{ m s}^{-1}$).

Considerando el ciclo anual de flujos de CH_4 , calculados a través de los promedios ponderados durante los periodos de surgencia (64%) y no surgencia (36%) (Farías et al., 2021b), y superficie representativa de la plataforma continental de Chile central equivalente a (*sensu* Farías et al., 2015), se estima un flujo entre ~ 1 y 4 Gg y^{-1} (Farías et al., 2021) para el área de estudio. Esta estimación podría ser mayor si se considerara que la zona también tiene fluctuaciones sinópticas (Aguirre et al., 2019, 2021; Sobarzo et al., 2022) que no son registrados con un muestreo mensual, sumado a fuertes ráfagas de vientos que no son consideradas en el cálculo del flujo porque no coinciden con la fecha de muestreo como ocurrió con Florez-Leiva et al. (2013), Brown et al. (2014) y Kock et al. (2008).

Dado que la plataforma continental frente a Concepción representa sólo el 3,5% del área global de afloramiento costero (EPA, 2010), esta zona se convierte en un verdadero hot spot para la emisión de CH_4 , representando entre el 1,7 al 13% de la emisión global para las regiones de afloramiento (Farías et al., 2021), que varían de $0,02$ a $1,5 \text{ Tg C año}^{-1}$ (Bakker et al., 2014; Denman et al., 2007; Hamdan and Wickland, 2016).

Respecto a la bahía Coliumo ubicada en la misma latitud, pero con una circulación semi cerrada y considerando un área de $4,76 \text{ km}^2$, contribuye anualmente con aproximadamente $0,5 \text{ Mg CH}_4 \text{ y}^{-1}$, con flujos promedio que varían entre $1,8$ y $94 \mu\text{mol m}^{-2} \text{ d}^{-1}$. Esto significa que los ambientes someros de pequeña superficie pueden contribuir con el doble de emisiones al día. No obstante, dada el área de la plataforma continental y

el valor que representa solo un punto (ST18), podría estar sesgando o trasponiendo valores no representativos.

Cuando comparamos los flujos ponderados por m^2 entre la bahía (isóbata de 10 m) y la plataforma adyacente (ST18, isóbata de 90m), observamos un marcado gradiente costa-océano; en 10 m el flujo medio ponderado es $18,8 \mu\text{mol m}^{-2} \text{d}^{-1}$, mientras que en 90 m es $9,4 \mu\text{mol m}^{-2} \text{d}^{-1}$. Así el flujo en 10 m es ~ 2 veces mayor que en 90 m, consistente con un descenso casi exponencial de CH_4 hacia mar abierto, ya sea por procesos de dilución oxidación o menor aporte bentónico por el aumento de la profundidad (Sansone et al., 2001; Weber et al., 2019), ver Tabla 5.

Por otro lado, al integrar sobre el área, la plataforma domina su extensión (41150 km^2 vs $4,76 \text{ km}^2$), la bahía de Coliumo actúa como un hot spot exhibiendo altas tasas de flujos por unidad de superficie, pero el inventario regional de emisiones de CH_4 está dominado por la plataforma continental. Adicionalmente, considerando sólo el periodo favorable a la surgencia (primavera-verano), separamos espacialmente la plataforma continental entre la línea de costa (0 m) y la isóbata de 20 y entre las isóbatas de 20 y 200m, asumimos un porcentaje de área del 10 y 90% respectivamente, obtuvimos emisiones de $0,27 \text{ Gg CH}_4$ para la plataforma interior y de $1,4 \text{ Gg CH}_4$ para la plataforma continental. Esto evidencia que la magnitud de los inventarios no está controlada solo por la intensidad del flujo, sino por la combinación entre el flujo y el área, lo que resalta a inclusión de bandas batimétricas para una estimación más realista y menos sesgada de las emisiones de CH_4 en la plataforma (Weber et al., 2019).

Además, eventos extremos durante primavera-verano (flujos diarios $>40 \text{ mol m}^{-2} \text{d}^{-1}$), capturados con la serie de alta frecuencia pueden contribuir hasta con un $\sim 11.05 \%$ de las emisiones de la Bahía de Coliumo. Estos eventos a menudo se enmascaran por la toma de mediciones discretas y pone en relieve cómo las observaciones de alta frecuencia

en la Bahía de Coliumo, un sistema costero poco profundo, rico en nutrientes y físicamente dinámico, permite capturar verdaderos hot moments de CH₄. Estos pequeños sistemas son comparables con otras bahías sujetas a surgencia costera como la bahía de Tomales en la corriente de California (Sansone y Smith, 1998) y Ría de Vigo (España) en la corriente de Canarias (Kitidis et al., 2007).

5.7. Incertidumbre y mejora de las estimaciones locales regionales y globales

Amplios rangos de emisiones oceánicas han sido reportados, variando desde 4 a 45 Tg CH₄ año⁻¹ (Bates et al., 1996; Rhee et al., 2009; Wuebbles & Hayhoe, 2002), hasta valores más acotados entre 6 y 20 Tg CH₄ año⁻¹ (Saunois et al., 2025). Esto es debido a (i) escalamientos bottom-up con pocos datos, (ii) por cobertura espacial para una alta heterogeneidad espacial del océano (hot spot, gradiente costa-océano), (iii) poca cobertura temporal para una alta variabilidad temporal (procesos sinópticos, diurnos, hot moments) que pasan desapercibidos con muestreos discretos de baja frecuencia (Saunois et al., 2016a, 2020, 2025) y la dependencia del tiempo para navegar en condiciones óptimas, y (iv) limitaciones en el desarrollo de tecnologías para la medición de este gas, así como el acceso de los mismo (costo/mantenimiento).

En relación con la serie mensual, la comparación de bloques de promedios interanuales y estacionales, mostraron que la variabilidad interanual (CV ~40%) es menor que la variabilidad estacional (CV~54-75%), esto sugiere que la escala estacional podría mostrar eventos no capturados por la frecuencia mensual. Por el contrario, la media interanual, al integrar todas las estaciones, suaviza la señal (bajo CV), pero al depender del número de años y de eventos climáticos como el ENSO, aumentan la dispersión, esto es demostrado por la mayor incertidumbre presentada en esta escala IC₉₅ = 17%, en comparación con la escala estacional.

Por otro lado, la serie de alta frecuencia permitió hacer escalamientos más cortos de 1, 3, 7, 15 a 30 días, se observó que los bloques mantenían el promedio en todas las ventanas, esto es esperable dado el re-muestreo en la misma serie, mientras que mínimos y máximos se contraen fuertemente al aumentar la ventana y el CV disminuye desde ~86% a 1 día hasta ~47% en los bloques de 30d. lo que sugiere que ventanas más amplias (e.g. 30d) suavizan los peaks y disminuye la variabilidad relativa que puede estar dada por eventos de corta duración como hot moments. Esto es coherente con el estimador de incertidumbre que es mayor ($IC_{95} = 34,4\%$) en la ventana más amplia.

Esta evaluación multiescala, refleja claramente que la serie mensual y de alta frecuencia, aun cuando ambas explican la dinámica de un ambiente similar, la capacidad de observación de procesos difiere sustantivamente (Dickey, 1991).

Adicionalmente, análisis de sensibilidad a diferentes vientos y parametrizaciones (K_w) se realizaron para comparar, cómo influye en el resultado de las emisiones. La comparación entre vientos de las estaciones meteorológicas de Dichato y Carriel Sur y re-análisis (ERA5), evidenciaron flujos 1,6 y 2,1 veces mayor para Carriel Sur y ERA5 en comparación con los flujos de Dichato. Esto confirma que el viento es el principal gatillante de los flujos CH_4 en la interfaz mar-atmósfera. Por ello, los flujos para la bahía de Coliumo se calcularon con los vientos de la estación de Dichato, debido a su localización, menos 1km de la boya (Calliari y Alfaro, 1997), están influenciados por la morfología de la zona (Largier, 2020b; Valle-Levinson et al., 2003; Varvayanni et al., 1993) y representan el 75% de la varianza para la zona, ajustándose perfectamente con la localización de la bahía, hacia el ecuador.

También, se compararon las diferentes parametrizaciones de los coeficientes de transferencia (K_w). Las parametrizaciones de W92, Nightingale et al. 2000 y Ho et al. 2006 mostraron una mayor coherencia en cuanto a los resultados del flujo, especialmente

con vientos inferiores a 6 m/s. Sin embargo, W92, ampliamente utilizado en los balances de metano, sobreestima los flujos en comparación con los anteriores, especialmente cuando el viento aumenta (>4 m/s). Las parametrizaciones de Liss y Merlivat 1989, seguidas de W99, fueron las más conservadoras, especialmente con vientos calmos (~ 3 m/s). Ho et al., 2006, mostró coherencia con W92 y N2000 con vientos menores a 6 m/s, pero con vientos superiores a estos se sitúa en un valor intermedio entre ambos y puede captar mejor las ráfagas de viento que se producen dentro de la bahía, sin sobreestimar o subestimar como lo hacen W92 y Nightingale et al., (2000), respectivamente. No obstante, para fines comparativos de ambas series, se utilizó la parametrización de W92.

CONTRASTACIÓN DE HIPÓTESIS

HIPÓTESIS 1: Existe una variabilidad diaria en las concentraciones de CH₄ superficial, asociada a forzantes físicos (ej. radiación solar, temperatura, brisa marina) que modulan la ventilación y el intercambio en la interfaz mar-atmósfera y procesos biológicos dependientes de la luz que regulan la producción y oxidación de este gas.

Esta hipótesis es rechazada dado que no se observaron variaciones significativas de CH₄ en la escala diurna, por el contrario, la concentración neta diaria durante el periodo de surgencia diluyó los promedios diarios, especialmente durante el desarrollo de la surgencia, de noviembre a febrero. Aunque las anomalías, evidenciaron una marcada variabilidad diaria, con anomalías positivas durante la noche, asociada a vientos calmos y bajas temperaturas, y anomalías negativas durante el día debido a un aumento en el viento y la temperatura; este patrón se vuelve inverso hacia el final de la surgencia (febrero, anomalías diurnas mensuales), esto sugiere que los procesos que controlan la variabilidad de CH₄ a escala diurna en bahías costeras son más complejos y están influenciados por eventos puntuales como la dirección (del N) e intensidad de los vientos como se ve al inicio de la surgencia (septiembre y octubre). Esta inversión también se puede atribuir a cambios en la composición fitoplanctónica que ocurre en la transición del periodo de surgencia y no surgencia, donde se ve favorecido por el picoplancton, que puede producir CH₄, tanto en condiciones de luz y oscuridad. A esto último, se le suman los resultados de experimentos donde hubo una mayor producción de CH₄ en condiciones de oscuridad. Otro factor importante para considerar es la ubicación de la estación de la boya costera que enmascara procesos oceanográficos con procesos locales de la zona costera.

HIPÓTESIS 2: Existe una variabilidad sinóptica (2–10 días) significativa del CH₄ superficial, mayor que la estacional, impulsada por la alternancia de viento que modulan los períodos activos y relajados de surgencia.

Esta hipótesis es aceptada, la escala sinóptica los datos de alta frecuencia evidenciaron que las mayores concentraciones de CH₄ fueron en los periodos activos de la surgencia, lo que sugiere que la dinámica del CH₄ en la bahía sujeta a surgencia costera, está dominado por procesos físicos (ej. la advección de aguas subsuperficiales ricas en CH₄ como las AECS o la re-suspensión de sedimentos) que por la producción local mediada por el bacterioplancton. Por el contrario, durante períodos de relajación o downwelling, las concentraciones de CH₄ fueron bajas, asociados principalmente a bajas de presión y dilución/mezcla con ASMA. Esto confirma la influencia de los procesos físicos sobre los procesos biológicos, especialmente en zonas costeras sujetas a surgencia altamente dinámicas.

6. CONCLUSIONES

- La serie mensual de 18 años en la plataforma continental de Chile central mostró una fluctuación amplia del CH₄ (1,17 y 100,86 nmol L⁻¹), con saturaciones entre 47,3 % y el 3 965 % y con mayores concentraciones en el fondo, durante el periodo favorable a la surgencia. También, se observó una sobresaturación constante de CH₄ en la superficie (>120 %), con una estacionalidad débil.
- La serie de alta frecuencia (horaria) mostró una variabilidad sinóptica del CH₄ superficial, asociado a eventos activos y relajados de la surgencia, con altas concentraciones en el periodo activo y bajas en los periodos relajados (ej. Eventos inactivos y downwelling). La variabilidad diaria del CH₄ no fue significativa.
- La comparación entre la serie mensual y horaria evidenció que el muestreo a baja frecuencia (mensual) subestima significativamente el contenido y flujos de CH₄ hacia la atmósfera, lo que introduce un sesgo sistemático en las estimaciones. Durante la temporada de surgencia (primavera-verano), los flujos de CH₄ en la plataforma interior (bahía) en promedio ($\bar{x} \pm DS = 18,8 \pm 16,3 \mu\text{mol m}^{-2} \text{d}^{-1}$), son el doble de los flujos estimados en la plataforma exterior (ST18; $\bar{x} \pm DS = 9,43 \pm 6,9 \mu\text{mol m}^{-2} \text{d}^{-1}$). Aun considerando que la ST8 probablemente está subestimado y que la serie de la bahía es corta (no capta la variabilidad anual), la diferencia es robusta. Esto se explica por la poca profundidad (~10 m), su cercanía con el sedimento y el proceso advectivo de surgencia. Por lo tanto, el monitoreo a alta frecuencia es esencial para caracterizar eventos extremos y “hot moments” impulsados por el viento y la advección (surgencia).
- Los experimentos en laboratorio demostraron que el CH₄ superficial se genera biológicamente en condiciones óxicas y es dominado por el picoplancton (<3 μm),

tanto en condiciones de luz como de oscuridad, pero con mayores tasas en oscuridad. En el periodo no favorable a la surgencia (otoño-invierno) *Synechococcus sp.*, podría ser responsable de la regeneración de CH₄ a través de la fotosíntesis, además, niveles de DOC y relaciones N:P inorgánicas podrían estimular a las bacterias heterótrofas a metabolizar MPn y contribuir al reciclaje de CH₄ óxico. En el periodo favorable a la surgencia (primavera-verano), la advección de aguas subsuperficiales enriquecidas en compuestos metilados (TMA y derivados) y el cambio en la estructura del picoplancton (mayor abundancia de bacterias y pico y nano-eucariotas) durante la surgencia, sugieren la producción de CH₄ a través de la TMA, proceso aún desconocido, que contribuyen a la sobresaturación de CH₄ persistente en la capa superficial oxigenada.

7. REFERENCIAS

- Aguirre, C., Pizarro, O., and Sobarzo, M.: Observations of semidiurnal internal tidal currents off central Chile (36.6°S), *Cont Shelf Res*, 30, 1562–1574, <https://doi.org/10.1016/j.csr.2010.06.003>, 2010.
- Aguirre, C., García-Loyola, S., Testa, G., Silva, Di., and Farías, L.: Insight into anthropogenic forcing on coastal upwelling off south-central Chile, *Elementa*, 6, 1–13, <https://doi.org/10.1525/elementa.314>, 2018.
- Aguirre, C., Rojas, M., Garreaud, R. D., and Rahn, D. A.: Role of synoptic activity on projected changes in upwelling-favourable winds at the ocean's eastern boundaries, *NPJ Clim Atmos Sci*, 2, <https://doi.org/10.1038/s41612-019-0101-9>, 2019.
- Aguirre, C., Garreaud, R., Belmar, L., Farías, L., Ramajo, L., and Barrera, F.: High-frequency variability of the surface ocean properties off central Chile during the upwelling season, *Front Mar Sci*, 8, 1–19, <https://doi.org/10.3389/fmars.2021.702051>, 2021.
- Ahumada, R. and Chuecas, L.: Algunas características hidrográficas de Bahía de Concepción (36° 40'S; 73° 02'W) y áreas adyacentes, *Gayana Miscelanea*, 8, 1–56, 1979.
- Alarcón, G.: Variabilidad estacional de la comunidad picoplantónica en la zona de surgencia altamente productiva, *Magister*, Universidad de Concepción, 192 pp., 2008.
- Aldunate, M., De la Iglesia, R., Bertagnolli, A. D., and Ulloa, O.: Oxygen modulates bacterial community composition in the coastal upwelling waters off central Chile, *Deep Sea Research Part II Topical Studies in Oceanography*, 156, 68–79, <https://doi.org/10.1016/j.dsr2.2018.02.001>, 2018.
- Allen, L. Z., Allen, E. E., Badger, J. H., McCrow, J. P., Paulsen, I. T., Elbourne, L. D., Thiagarajan, M., Rusch, D. B., Neelson, K. H., Williamson, S. J., Venter, J. C., and Allen, A. E.: Influence of nutrients and currents on the genomic composition of microbes across an upwelling mosaic, *ISME Journal*, 6, 1403–1414, <https://doi.org/10.1038/ismej.2011.201>, 2012.
- Althoff, F., Benzing, K., Comba, P., McRoberts, C., Boyd, D. R., Greiner, S., and Keppler, F.: Abiotic methanogenesis from organosulphur compounds under ambient conditions, *Nat Commun*, 5, <https://doi.org/10.1038/ncomms5205>, 2014.
- Anabalón, V., Morales, C. E., Escribano, R., Varas, A. M., and Varas, M. A.: The contribution of nano- and micro-planktonic assemblages in the surface layer (0–30 m) under different hydrographic conditions in the upwelling area off Concepción, central Chile, *Prog Oceanogr*, 75, 396–414, <https://doi.org/10.1016/j.pocean.2007.08.023>, 2007.
- Ancapichun, S. and Garcés-Vargas, J.: Variability of the Southeast Pacific Subtropical Anticyclone and its impact on sea surface temperature off north-central Chile, *Cienc Mar*, 41, 1–20, <https://doi.org/10.7773/cm.v41i1.2338>, 2015.
- De Angelis, M. A. and Lee, C.: Methane production during zooplankton grazing on marine phytoplankton, *Limnol. Oceanogr.*, 39, 1298–1308, 1994.
- Atkinsont, L. P. and Richards, F. A.: The occurrence and distribution of methane in the marine environment*, 673 pp., 1967.
- Bailey, G. and Chapman, P.: Short-term variability during an anchor station study in the southern Benguela upwelling system: Chemical and physical oceanography, 37 pp., 1991.

- Bakker, D., Bange, H., Gruber, N., Johannessen, T., Upstill-Goddard, R. C., Borges, A., Delille, B., Löscher, C., Naqvi, S., Omar, A., and Santana-Casiano, J.: Air-sea interactions of natural long-lived greenhouse gases (CO₂, N₂O, CH₄) in a changing climate, in: *Ocean-Atmosphere Interactions of Gases and Particles*, edited by: Liss, P. S. and Johnson, M. T., Springer, 113–169, https://doi.org/https://doi.org/10.1007/978-3-642-25643-1_3, 2014.
- Bakun, A.: Coastal upwelling indices, west coast of North America, 1946-71, NOAA Technical Report NMFS SSRF-671, 1973.
- Bange, H. W., Bartell, U. H., Rapsomanikis, S., and Andreae, M. O.: Methane in the Baltic and North Seas and a reassessment of the marine emissions of methane, *Global Biogeochem Cycles*, 8, 465–480, 1994.
- Bange, H. W., Ramesh, R., Rapsomanikis, S., and Andreae, M. O.: Methane in surface waters of the Arabian Sea, *Geophys Res Lett*, 25, 3547–3550, 1998.
- Bange, H. W., Bergmann, K., Hansen, H. P., Kock, A., Koppe, R., Malien, F., and Ostrau, C.: Dissolved methane during hypoxic events at the Boknis Eck time series station (Eckernförde Bay, SW Baltic Sea), *Biogeosciences*, 7, 1279–1284, <https://doi.org/10.5194/bg-7-1279-2010>, 2010.
- Bates, T. S., Kelly, K. C., Johnson, J. E., and Gammon, R. H.: A reevaluation of the open ocean source of methane to the atmosphere, *Journal of Geophysical Research Atmospheres*, 101, 6953–6961, <https://doi.org/10.1029/95JD03348>, 1996.
- Bello, E.: Variabilidad estacional en la descarga de metano disuelto desde un sistema estuarino a la zona marina adyacente, el caso de ríos de la zona central de Chile (río Itata), Universidad de Concepción, 76 pp., 2016.
- Benway, H. M., Lorenzoni, L., White, A. E., Fiedler, B., Levine, N. M., Nicholson, D. P., DeGrandpre, M. D., Sosik, H. M., Church, M. J., O'Brien, T. D., Leinen, M., Weller, R. A., Karl, D. M., Henson, S. A., and Letelier, R. M.: Ocean time series observations of changing marine ecosystems: An era of integration, synthesis, and societal applications, <https://doi.org/10.3389/finars.2019.00393>, 2019.
- Berg, A., Lindblad, P., and Svensson, B. H.: Cyanobacteria as a source of hydrogen for methane formation, *World J Microbiol Biotechnol*, 30, 539–545, <https://doi.org/10.1007/s11274-013-1463-5>, 2014.
- Berner, U., Poggenburg, J., Faber, E., Quadfasel, D., and Frische, A.: Methane in ocean waters of the Bay of Bengal: Its sources and exchange with the atmosphere, *Deep Sea Res 2 Top Stud Oceanogr*, 50, 925–950, [https://doi.org/10.1016/S0967-0645\(02\)00613-6](https://doi.org/10.1016/S0967-0645(02)00613-6), 2003.
- Bizic, M.: Phytoplankton photosynthesis: An unexplored source of biogenic methane emission from oxic environments, *J Plankton Res*, 43, 822–830, <https://doi.org/10.1093/plankt/fbab069>, 2021.
- Bižić, M., Klintzsch, T., Ionescu, D., Hindiyeh, M. Y., Günthel, M., Muro-Pastor, A. M., Eckert, W., Urich, T., Keppler, F., and Grossart, H. P.: Aquatic and terrestrial cyanobacteria produce methane, *Sci Adv*, 6, 1–10, <https://doi.org/10.1126/sciadv.aax5343>, 2020.
- Bižić-Ionescu, M., Ionescu, D., Günthel, M., Tang, K. W., and Grossart, H. P.: Oxic methane cycling: new evidence for methane formation in oxic lake water, in: *Biogenesis of Hydrocarbons, Handbook of Hydrocarbon and Lipid Microbiology*, edited by: Stams, A. J. M. and Souza, D. Z., Springer International Publishing AG, part of Springer Nature, 1–22, https://doi.org/https://doi.org/10.1007/978-3-319-53114-4_10-1, 2018.
- Björk, M., Rosenqvist, G., Gröndahl, F., and Bonaglia, S.: Methane emissions from macrophyte beach wrack on Baltic seashores, *Ambio*, 52, 171–1, <https://doi.org/10.1007/s13280>, 2023.

- Borges, A. V. and Abril, G.: Carbon Dioxide and Methane Dynamics in Estuaries, in: *Treatise on Estuarine and Coastal Science*, vol. 5, edited by: Wolanski, E. and McLusky, D., Elsevier Inc. Academic Press, 119–161, <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-374711-2.00504-0>, 2012.
- Borges, A. V., Champenois, W., Gypens, N., Delille, B., and Harlay, J.: Massive marine methane emissions from near-shore shallow coastal areas, *Sci Rep*, 6, 1–8, <https://doi.org/10.1038/srep27908>, 2016.
- Borges, A. V., Speeckaert, G., Champenois, W., Scranton, M. I., and Gypens, N.: Productivity and Temperature as Drivers of Seasonal and Spatial Variations of Dissolved Methane in the Southern Bight of the North Sea, *Ecosystems*, 21, 583–599, <https://doi.org/10.1007/s10021-017-0171-7>, 2017.
- Boulart, C., Connelly, D. P., and Mowlem, M. C.: Sensors and technologies for in situ dissolved methane measurements and their evaluation using Technology Readiness Levels, *TrAC - Trends in Analytical Chemistry*, 29, 186–195, <https://doi.org/10.1016/j.trac.2009.12.001>, 2010.
- Broman, E., Barua, R., Donald, D., Roth, F., Humborg, C., Norkko, A., Jilbert, T., Bonaglia, S., and Nascimento, F. J. A.: No evidence of light inhibition on aerobic methanotrophs in coastal sediments using eDNA and eRNA, *Environmental DNA*, 5, 766–781, <https://doi.org/10.1002/edn3.441>, 2023.
- Brown, I. J., Torres, R., and Rees, A. P.: The origin of sub-surface source waters define the sea-air flux of methane in the Mauritanian Upwelling, NW Africa, *Dynamics of Atmospheres and Oceans*, 67, 39–46, <https://doi.org/10.1016/j.dynatmoce.2014.06.001>, 2014.
- Burke, R. A., Reid, D. F., Brooks, J. M., and Lavoie, D. M.: Upper water column methane geochemistry in the eastern tropical North Pacific, *American Society of Limnology and Oceanography*, 28, 19–32, <https://doi.org/10.4319/lo.1983.28.1.0019>, 1983.
- Bussmann, I., Brix, H., Flöser, G., Ködel, U., and Fischer, P.: Detailed Patterns of Methane Distribution in the German Bight, *Front Mar Sci*, 8, <https://doi.org/10.3389/fmars.2021.728308>, 2021.
- Cai, W., McPhaden, M. J., Grimm, A. M., Rodrigues, R. R., Taschetto, A. S., Garreaud, R. D., Dewitte, B., Poveda, G., Ham, Y.-G., Santoso, A., Ng, B., Anderson, W., Wang, G., Geng, T., Jo, H.-S., Marengo, J. A., Alves, L. M., Osman, M., Li, S., Wu, L., Karamperidou, C., Takahashi, K., and Vera, C.: Climate impacts of the El Niño-Southern Oscillation on South America, *Nat Rev Earth Environ*, 1, 215–231, <https://doi.org/10.1038/s43017-020-0040-3>, 2020.
- Calliari, D. and Alfaro, E.: UN MODELO DE ESTIMACION DE VIENTO PARA BAHIA COLIUMO, CHILE CENTRAL A WIND ESTIMATION MODEL FOR COLIUMO BAY, CENTRAL CHILE, *Gayana Oceanol*, 5, 87–93, 1997.
- Campos, D. and Rondanelli, R.: ENSO-Related Precipitation Variability in Central Chile: The Role of Large Scale Moisture Transport, *Journal of Geophysical Research: Atmospheres*, 128, <https://doi.org/10.1029/2023JD038671>, 2023.
- Capelle, D. W. and Tortell, P. D.: Factors controlling methane and nitrous-oxide variability in the southern British Columbia coastal upwelling system, *Mar Chem*, 179, 56–67, <https://doi.org/10.1016/j.marchem.2016.01.011>, 2016.
- Capotondi, A., Wittenberg, A. T., Newman, M., Di Lorenzo, E., Yu, J.-Y., Braconnot, P., Cole, J., Dewitte, B., Giese, B., Guilyardi, E., Jin, F.-F., Karaukas, K., Kirtman, B., Lee, T., Schneider, N., Xue, Y., and Yeh, S.-W.: Understanding enso diversity, *Bull Am Meteorol Soc*, 96, 921–938, <https://doi.org/10.1175/BAMS-D-13-00117.1>, 2015.

- Carini, P., White, A. E., Campbell, E. O., and Giovannoni, S. J.: Methane production by phosphate-starved SAR11 chemoheterotrophic marine bacteria, *Nat Commun*, 5, 1–7, <https://doi.org/10.1038/ncomms5346>, 2014.
- Carpenter, J.: Do rats and pigeons readily acquire instrumental responses for food in the presence of free food?, *Limnol Oceanogr*, 10, 141–143, <https://doi.org/10.3758/BF03209628>, 1965.
- Castro-Morales, K., Macías-Zamora, J. V., Canino-Herrera, S. R., and Burke, R. A.: Dissolved methane concentration and flux in the coastal zone of the Southern California Bight-Mexican sector: Possible influence of wastewater, *Estuar Coast Shelf Sci*, 144, 65–74, <https://doi.org/10.1016/j.ecss.2014.04.017>, 2014.
- Cerbin, S., Pérez, G., Rybak, M., Wejnerowski, Ł., Konowalczyk, A., Helmsing, N., Naus-Wiezer, S., Meima-Franke, M., Pytlak, Ł., Raaijmakers, C., Nowak, W., and Bodelier, P. L. E.: Methane-derived carbon as a driver for cyanobacterial growth, *Front Microbiol*, 13, 1–16, <https://doi.org/10.3389/fmicb.2022.837198>, 2022.
- Chavez, F. P., Bertrand, A., Guevara-Carrasco, R., Soler, P., and Csirke, J.: The northern Humboldt Current System: Brief history, present status and a view towards the future, <https://doi.org/10.1016/j.pocean.2008.10.012>, October 2008.
- Collado-Fabbri, S., Vaulot, D., and Ulloa, O.: Structure and seasonal dynamics of the eukaryotic picophytoplankton community in a wind-driven coastal upwelling ecosystem, *Limnol. Oceanogr.*, 56, 2334–2346, <https://doi.org/10.4319/lo.2011.56.6.2334>, 2011.
- Conrad, R. and Wolfgang, S.: Methane and hydrogen in seawater (Atlantic Ocean), *Deep Sea Research Part A, Oceanographic Research Papers*, 35, 1903–1917, [https://doi.org/10.1016/0198-0149\(88\)90116-1](https://doi.org/10.1016/0198-0149(88)90116-1), 1988.
- Cuevas, L. A., Daneri, G., Jacob, B., and Montero, P.: Microbial abundance and activity in the seasonal upwelling area off Concepción (~36°S), central Chile: A comparison of upwelling and non-upwelling conditions, *Deep Sea Res 2 Top Stud Oceanogr*, 51, 2427–2440, <https://doi.org/10.1016/j.dsr2.2004.07.026>, 2004.
- Damm, E., Beszczynska-Möller, T. A., Nöthing, E. M., and Kattner, G.: Methane excess production in oxygen-rich polar water and a model of cellular conditions for this paradox, *Polar Sci*, 9, 327–334, <https://doi.org/10.1016/j.polar.2015.05.001>, 2015.
- Daneri, G., Dellarossa, V., Quiñones, R., Jacob, B., Montero, P., and Ulloa, O.: Primary production and community respiration in the Humboldt Current System off Chile and associated oceanic areas, *Mar Ecol Prog Ser*, 197, 41–49, <https://doi.org/10.3354/meps197041>, 2000.
- Daneri, G., Lizárraga, L., Montero, P., González, H. E., and Tapia, F. J.: Wind forcing and short-term variability of phytoplankton and heterotrophic bacterioplankton in the coastal zone of the Concepción upwelling system (Central Chile), *Prog Oceanogr*, 92–95, 92–96, <https://doi.org/10.1016/j.pocean.2011.07.013>, 2012.
- Deng, Z. and Zhao, Y.: Impact of tidal mixing on water mass properties and circulation in the Bohai Sea: A typhoon case, *Journal of Marine Systems*, 206, <https://doi.org/10.1016/j.jmarsys.2020.103338>, 2020.
- Denman, K., Brasseur, G., Chidthaisong, A., Ciais, P., Cox, P., Dickinson, R., Hauglustaine, D., Heinze, C., Holland, E., Jacob, D., Lohman, U., Ramachandran, S., Da Silva Dias, P., Wofsy, S., and Zhang, X.: Couplings between changes in the climate system and biogeochemistry, in: *Climate change 2007: The physical science basis. contribution of working group I to the fourth assessment report of the intergovernmental panel on climate change*, edited by: Solomon, S., Qin, D., Manning, M., Chen, Z.,

- Marquis, M., Averyt, K., Tignor, M., and Miller, H., Cambridge University Press, Cambridge/ New York, 499–587, <https://doi.org/10.1021/acs.bioconjchem.6b00417>, 2007.
- Di, P., Feng, D., and Chen, D.: In-situ and on-line measurement of gas flux at a hydrocarbon seep from the northern South China Sea, *Cont Shelf Res*, 81, 80–87, <https://doi.org/10.1016/j.csr.2014.04.001>, 2014.
- Dickey, T. D.: The emergence of concurrent high-resolution physical and bio-optical measurements in the upper ocean and their applications, <https://doi.org/10.1029/91RG00578>, 1991.
- Dølven, K. O., Ferré, B., Silyakova, A., Jansson, P., Linke, P., and Moser, M.: Autonomous methane seep site monitoring offshore western Svalbard: Hourly to seasonal variability and associated oceanographic parameters, *Ocean Science*, 18, 233–254, <https://doi.org/10.5194/os-18-233-2022>, 2022a.
- Dølven, K. O., Vierinen, J., Grilli, R., Triest, J., and Ferré, B.: Response time correction of slow-response sensor data by deconvolution of the growth-law equation, *Geoscientific Instrumentation, Methods and Data Systems*, 11, 293–306, <https://doi.org/10.5194/gi-11-293-2022>, 2022b.
- Dumestre, J. F., Guézennec, J., Galy-Lacaux, C., Delmas, R., Richard, S., and Labroue, L.: Influence of light intensity on methanotrophic bacterial activity in Petit Saut Reservoir, French Guiana, *Appl Environ Microbiol*, 65, 534–539, <https://doi.org/10.1128/aem.65.2.534-539.1999>, 1999.
- EPA: Methane and Nitrous Oxide emissions from natural sources, U.S. Environmental Protection Agency, Washington D.C. USA, 194 pp., 2010.
- Ernst, L., Steinfeld, B., Barayeu, U., Klintzsch, T., Kurth, M., Grimm, D., Dick, T. P., Rebele, J. G., Bischofs, I. B., and Keppler, F.: Methane formation driven by reactive oxygen species across all living organisms, *Nature*, 603, 482–487, <https://doi.org/10.1038/s41586-022-04511-9>, 2022.
- Escribano, R., Daneri, G., Farías, L., Gallardo, V. A., González, H. E., Gutiérrez, D., Lange, C. B., Morales, C. E., Pizarro, O., Ulloa, O., and Braun, M.: Biological and chemical consequences of the 1997-1998 El Niño in the Chilean coastal upwelling system: A synthesis, *Deep Sea Res 2 Top Stud Oceanogr*, 51, 2389–2411, <https://doi.org/10.1016/j.dsr2.2004.08.011>, 2004.
- Farías, L., Fernández, C., Faúndez, J., Cornejo, M., and Alcaman, M. E.: Chemolithoautotrophic production mediating the cycling of the greenhouse gases N₂O and CH₄ in an upwelling ecosystem, *Biogeosciences*, 6, 3053–3069, <https://doi.org/10.5194/bg-6-3053-2009>, 2009.
- Farías, L., Besoain, V., and García-Loyola, S.: Presence of nitrous oxide hotspots in the coastal upwelling area off central Chile: an analysis of temporal variability based on ten years of a biogeochemical time series, *Environmental Research Letters*, 10, 1–13, <https://doi.org/10.1088/1748-9326/10/4/044017>, 2015.
- Farías, L., Troncoso, M., Sanzana, K., Verdugo, J., and Masotti, I.: Spatial distribution of dissolved methane over extreme oceanographic gradients in the Subtropical Eastern South Pacific (17° to 37°S), *J Geophys Res Oceans*, 126, <https://doi.org/10.1029/2020JC016925>, 2021a.
- Farías, L., Tenorio, S., Sanzana, K., and Faúndez, J.: Temporal methane variability in the water column of an area of seasonal coastal upwelling: A study based on a 12 year time series, *Prog Oceanogr*, 195, <https://doi.org/10.1016/j.pocan.2021.102589>, 2021b.
- Fazi, S., Amalfitano, S., Venturi, S., Pacini, N., Vazquez, E., Olaka, L. A., Tassi, F., Crognale, S., Herzsprung, P., Lechtenfeld, O. J., Cabassi, J., Capecciacci, F., Rossetti, S., Yakimov, M. M., Vaselli, O., Harper, D. M., and Butturini, A.: High concentrations of dissolved biogenic methane

- associated with cyanobacterial blooms in East African lake surface water, *Commun Biol*, 4, 1–12, <https://doi.org/10.1038/s42003-021-02365-x>, 2021.
- Fenibo, E. O., Selvarajan, R., Wang, H., Wang, Y., and Abia, A. L. K.: Untapped talents: insight into the ecological significance of methanotrophs and its prospects, <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2023.166145>, 10 December 2023.
- Ferderlman, T. G., Lee, C., Pantoja, S., Harder, J., Bebout, B. M., and Fossing, H.: Sulfate reduction and methanogenesis in a *Thioploca*-dominates sediment off the coast of Chile, *Geochim Cosmochim Acta*, 61, 3065–3079, [https://doi.org/https://doi.org/10.1016/S0016-7037\(97\)00158-0](https://doi.org/https://doi.org/10.1016/S0016-7037(97)00158-0), 1997.
- Floodgate, G. D. and Juddt, A. G.: The origins of shallow gas, *Continental Shelf Research*, 1145–1156 pp., 1992.
- Florez-Leiva, L., Damm, E., Fariás, L., and Farias, L.: Methane production induced by dimethylsulfide in surface water of an upwelling ecosystem, *Prog Oceanogr*, 112–113, 38–48, <https://doi.org/10.1016/j.pcean.2013.03.005>, 2013.
- Folberth, G. A., Jones, C. D., O'Connor, F. M., Gedney, N., Griffiths, P. T., and Wiltshire, A. J.: Drivers of persistent changes in the global methane cycle under aggressive mitigation action, *NPJ Clim Atmos Sci*, 8, <https://doi.org/10.1038/s41612-024-00867-z>, 2025.
- Garcia-Santos, Y., Narváez, D. A., Jacques-Coper, M., Saldías, G. S., Bozkurt, D., and Alessio, B. M.: Dominant Wind Patterns Under the Influence of Atmospheric Rivers: Implications for Coastal Upwelling off Central-Southern Chile, *J Geophys Res Oceans*, 130, <https://doi.org/10.1029/2024JC021444>, 2025.
- Garreaud, R. D. and Rutllant, J.: Coastal Lows along the Subtropical West Coast of South America: Numerical Simulation of a Typical Case, 2003.
- Garreaud, R. D., Rutllant, J. A., and Fuenzalida, H.: Coastal Lows along the Subtropical West Coast of South America: Mean Structure and Evolution, *American Meteorological Society*, 130, 75–88, [https://doi.org/https://doi.org/10.1175/1520-0493\(2002\)130<0075:CLATSW>2.0.CO;2](https://doi.org/https://doi.org/10.1175/1520-0493(2002)130<0075:CLATSW>2.0.CO;2), 2002.
- Garreaud, R. D., Rutllant, J. A., Muñoz, R. C., Rahn, D. A., Ramos, M., and Figueroa, D.: VOCALS-CUPEx: The Chilean Upwelling Experiment, *Atmos Chem Phys*, 11, 2015–2029, <https://doi.org/10.5194/acp-11-2015-2011>, 2011.
- Garreaud, R. D., Boisier, J. P., Rondanelli, R., Montecinos, A., Sepúlveda, H. H., and Veloso-Aguila, D.: The Central Chile Mega Drought (2010–2018): A climate dynamics perspective, *International Journal of Climatology*, 40, 421–439, <https://doi.org/10.1002/joc.6219>, 2019.
- Garreaud, R. D., Jacques-Coper, M., Marín, J. C., and Narváez, D. A.: Atmospheric Rivers in South-Central Chile: Zonal and Tilted Events, *Atmosphere (Basel)*, 15, <https://doi.org/10.3390/atmos15040406>, 2024.
- Graco, M., Ledesma, J., Flores, G., and Girón, M.: Nutrients, oxygen and biogeochemical processes in the Humboldt upwelling current system off Peru Nutrientes , oxígeno y procesos biogeoquímicos en el sistema de surgencias de la corriente de Humboldt frente a Perú, *Rev. peru. biol*, 14, 117–128, 2007.
- Graco, M. I., Purca, S., Dewitte, B., Castro, C. G., Morón, O., Ledesma, J., Flores, G., and Gutiérrez, D.: The OMZ and nutrient features as a signature of interannual and low-frequency variability in the Peruvian upwelling system, *Biogeosciences*, 14, 4601–4617, <https://doi.org/10.5194/bg-14-4601-2017>, 2017.

- Grasshoff, K., Ehrhardt, M., and Kremling, K.: *Methods of Seawater Analysis*. Second, Second, Re., John Wiley & Sons, Ltd, Deerfield Beach, Florida: Verlag Chemie, 419 pp., <https://doi.org/10.1002/iroh.19850700232>, 1983.
- Grilli, R., Triest, J., Chappellaz, J., Calzas, M., Desbois, T., Jansson, P., Guillermin, C., Ferré, B., Lechevallier, L., Ledoux, V., and Romanini, D.: Sub-Ocean: Subsea Dissolved Methane Measurements Using an Embedded Laser Spectrometer Technology, *Environ Sci Technol*, 52, 10543–10551, <https://doi.org/10.1021/acs.est.7b06171>, 2018.
- Grilli, R., Darchambeau, F., Chappellaz, J., Mugisha, A., Triest, J., and Umutoni, A.: Continuous in situ measurement of dissolved methane in Lake Kivu using a membrane inlet laser spectrometer, *Geoscientific Instrumentation, Methods and Data Systems*, 9, 141–151, <https://doi.org/10.5194/gi-9-141-2020>, 2020.
- De Groot, T. R., Mol, A. M., Mesdag, K., Ramond, P., Ndhlovu, R., Engelmann, J. C., Röckmann, T., and Niemann, H.: Diel and seasonal methane dynamics in the shallow and turbulent Wadden Sea, *Biogeosciences*, 20, 3857–3872, <https://doi.org/10.5194/bg-20-3857-2023>, 2023.
- Günthel, M., Klawonn, I., Woodhouse, J., Bižić, M., Ionescu, D., Ganzert, L., Kümmel, S., Nijenhuis, I., Zoccarato, L., Grossart, H. P., and Tang, K. W.: Photosynthesis-driven methane production in oxic lake water as an important contributor to methane emission, *Limnol Oceanogr*, 1–13, <https://doi.org/10.1002/lno.11557>, 2020.
- Gutiérrez, D., Enríquez, E., Purca, S., Quipúzcoa, L., Marquina, R., Flores, G., and Graco, M.: Oxygenation episodes on the continental shelf of central Peru: Remote forcing and benthic ecosystem response, *Prog Oceanogr*, 79, 177–189, <https://doi.org/10.1016/j.pocean.2008.10.025>, 2008.
- Hall, N., Wong, W. W., Lappan, R., Ricci, F., Jeppe, K. J., Glud, R. N., Kawaichi, S., Rotaru, A. E., Greening, C., and Cook, P. L. M.: Coastal methane emissions driven by aerotolerant methanogens using seaweed and seagrass metabolites, *Nat Geosci*, 18, 854–861, <https://doi.org/10.1038/s41561-025-01768-3>, 2025.
- Hamdan, L. J. and Wickland, K. P.: Methane emissions from oceans, coasts, and freshwater habitats: New perspectives and feedbacks on climate, *Limnol Oceanogr*, 61, S3–S12, <https://doi.org/10.1002/lno.10449>, 2016.
- Harmsen, M., van Vuuren, D. P., Bodirsky, B. L., Chateau, J., Durand-Lasserve, O., Drouet, L., Fricko, O., Fujimori, S., Gernaat, D. E. H. J., Hanaoka, T., Hilaire, J., Keramidas, K., Luderer, G., Moura, M. C. P., Sano, F., Smith, S. J., and Wada, K.: The role of methane in future climate strategies: mitigation potentials and climate impacts, *Clim Change*, 163, 1409–1425, <https://doi.org/10.1007/s10584-019-02437-2>, 2020.
- Hartmann, J. F., Günthel, M., Klintzsch, T., Kirillin, G., Grossart, H. P., Keppler, F., and Isenbeck-Schröter, M.: High spatiotemporal dynamics of methane production and emission in oxic surface water, *Environ Sci Technol*, 54, 1451–1463, <https://doi.org/10.1021/acs.est.9b03182>, 2020.
- Hebbeln, D., Marchant, M., Freudenthal, T., and Wefer, G.: Surface sediment distribution along the Chilean continental slope related to upwelling and productivity, *Mar Geol*, 164, 119–137, [https://doi.org/10.1016/S0025-3227\(99\)00129-2](https://doi.org/10.1016/S0025-3227(99)00129-2), 2000.
- Hernández-Miranda, E., Veas, R., Labra, F. A., Salamanca, M., and Quiñones, R. A.: Response of the epibenthic macrofaunal community to a strong upwelling-driven hypoxic event in a shallow bay of the southern Humboldt Current System, *Mar Environ Res*, 79, 16–28, <https://doi.org/10.1016/j.marenvres.2012.04.004>, 2012.

- Hernández-Miranda, E., Veas, R., Anabalón, V., and Quiñones, R. A.: Short-term alteration of biotic and abiotic components of the pelagic system in a shallow bay produced by a strong natural hypoxia event, *PLoS One*, 12, <https://doi.org/10.1371/journal.pone.0179023>, 2017.
- Herrera-Becerril, C. A., Sanchez-Cabeza, J. A., Álvarez Sánchez, L. F., Lara-Cera, A. R., Ruiz-Fernández, A. C., Cardoso-Mohedano, J. G., Machain-Castillo, M. L., and Colas, F.: Statistical identification of coastal hypoxia events controlled by wind-induced upwelling, *Cont Shelf Res*, 233, <https://doi.org/10.1016/j.csr.2021.104634>, 2022.
- Ho, D. T., Wanninkhof, R., Schlosser, P., Ullman, D. S., Hebert, D., and Sullivan, K. F.: Toward a universal relationship between wind speed and gas exchange: Gas transfer velocities measured with $^3\text{He}/\text{SF}_6$ during the Southern Ocean Gas Exchange Experiment, *J Geophys Res Oceans*, 116, <https://doi.org/10.1029/2010JC006854>, 2011.
- Holmes, E. M., Sansone, F. J., Rust, T. M., and Popp, B. N.: Methane production, consumption, and air-sea exchange in the open ocean: An evaluation based on carbon isotopic ratios, *Global Biogeochem Cycles*, 14, 1–10, <https://doi.org/10.1029/1999GB001209>, 2000.
- Holm-Hansen, O., Lorenzen, C. J., Holmes, R. W., and Strickland, J. D. H.: Fluorometric determination of chlorophyll, *Journal du Conseil International pour L'Exploration de la Mer*, 30, 3–15, <https://doi.org/10.1093/icesjms/30.1.3>, 1965.
- Inostroza, P. A., Soriano, Y., Carmona, E., Krauss, M., Brack, W., Backhaus, T., and Quiñones, R. A.: Preliminary dataset of emerging contaminants in surface water, bottom water, porewater, and sediment: Urban and aquaculture impacts in Coliumo bay and Caucahue Channel in the central and southern coast of Chile, *Data Brief*, 55, <https://doi.org/10.1016/j.dib.2024.110593>, 2024.
- IPCC: Climate change 2021: the physical science basis. Working Group I contribution to the IPCC sixth assessment report, Cambridge University Press, 35–144 pp., <https://doi.org/https://doi.org/10.1017/9781009157896>, 2021.
- Jacobs, E., Bittig, H. C., Gräwe, U., Graves, C. A., Glockzin, M., Müller, J. D., Schneider, B., and Rehder, G.: Upwelling-induced trace gas dynamics in the Baltic Sea inferred from 8 years of autonomous measurements on a ship of opportunity, *Biogeosciences*, 18, 2679–2709, <https://doi.org/10.5194/bg-18-2679-2021>, 2021.
- Jakobs, G., Holtermann, P., Berndmeyer, C., Rehder, G., Blumenberg, M., Jost, G., Nausch, G., and Schmale, O.: Seasonal and spatial methane dynamics in the water column of the central Baltic Sea (Gotland Sea), *Cont Shelf Res*, 91, 12–25, <https://doi.org/10.1016/j.csr.2014.07.005>, 2014.
- Jansson, P., Triest, J., Grilli, R., Ferré, B., Silyakova, A., Mienert, J., and Chappellaz, J.: High-resolution underwater laser spectrometer sensing provides new insights into methane distribution at an Arctic seepage site, *Ocean Science*, 15, 1055–1069, <https://doi.org/10.5194/os-15-1055-2019>, 2019.
- Karl, D. and Tilbrook, B.: Production and transport of methane in oceanic particulate organic matter, *Nature*, 368, 732–734, <https://doi.org/https://doi.org/10.1038/368732a0>, 1994.
- Karl, D., Beversdorf, L., Björkman, K., Church, M., Martinez, A., and DeLong, E.: Aerobic production of methane in the sea, *Nat Geosci*, 1, 473–478, <https://doi.org/10.1038/ngeo234>, 2008.
- Kirschke, S., Bousquet, P., Ciais, P., Saunois, M., Canadell, J. G., Dlugokencky, E. J., Bergamaschi, P., Bergmann, D., Blake, D. R., Bruhwiler, L., Cameron-Smith, P., Castaldi, S., Chevallier, F., Feng, L., Fraser, A., Heimann, M., Hodson, E. L., Houweling, S., Josse, B., Fraser, P. J., Krummel, P. B., Lamarque, J. F., Langenfelds, R. L., Le Quéré, C., Naik, V., O'doherty, S., Palmer, P. I., Pison, I., Plummer, D., Poulter, B., Prinn, R. G., Rigby, M., Ringeval, B., Santini, M., Schmidt, M., Shindell,

- D. T., Simpson, I. J., Spahni, R., Steele, L. P., Strobe, S. A., Sudo, K., Szopa, S., Van Der Werf, G. R., Voulgarakis, A., Van Weele, M., Weiss, R. F., Williams, J. E., and Zeng, G.: Three decades of global methane sources and sinks, <https://doi.org/10.1038/ngeo1955>, October 2013.
- Klitzsch, T., Langer, G., Nehrke, G., Wieland, A., Lenhart, K., and Keppler, F.: Methane production by three widespread marine phytoplankton species: release rates, precursor compounds, and relevance for the environment, *Biogeosciences*, 16, 4129–4144, <https://doi.org/10.5194/bg-16-4129-2019>, 2019.
- Klitzsch, T., Langer, G., Wieland, A., Geisinger, H., Lenhart, K., Nehrke, G., and Keppler, F.: Effects of temperature and light on methane production of widespread marine phytoplankton, *J Geophys Res Biogeosci*, 125, 1–16, <https://doi.org/10.1029/2020JG005793>, 2020.
- Klitzsch, T., Geisinger, H., Wieland, A., Langer, G., Nehrke, G., Bizic, M., Greule, M., Lenhart, K., Borsch, C., Schroll, M., and Keppler, F.: Stable carbon isotope signature of methane released from phytoplankton, *Geophys Res Lett*, 50, 1–12, <https://doi.org/10.1029/2023gl103317>, 2023.
- Kock, A., Gebhardt, S., and Bange, H. W. W.: Methane emissions from the upwelling area off Mauritania (NW Africa), *Biogeosciences*, 5, 1119–1125, <https://doi.org/10.5194/bg-5-1119-2008>, 2008.
- Kraus, E. B.: Atmosphere-ocean interaction, in: *An introduction to marine biogeochemistry*, edited by: Libes, S. 1992, Oxford Univ. Press, New York, 734, 1972.
- De La Iglesia, R., Echenique-Subiabre, I., Rodríguez-Marconi, S., Espinoza, J. P., Von Dassow, P., Ulloa, O., and Trefault, N.: Distinct oxygen environments shape picoeukaryote assemblages thriving oxygen minimum zone waters off central Chile, *J Plankton Res*, 42, 514–529, <https://doi.org/10.1093/plankt/fbaa036>, 2020.
- De La Maza, L. and Farías, L.: The intensification of coastal hypoxia off central Chile: Long term and high frequency variability, *Front Earth Sci (Lausanne)*, 10, <https://doi.org/10.3389/feart.2022.929271>, 2023.
- Lamarche-Gagnon, G., Wadham, J. L., Sherwood Lollar, B., Arndt, S., Fietzek, P., Beaton, A. D., Tedstone, A. J., Telling, J., Bagshaw, E. A., Hawkings, J. R., Kohler, T. J., Zarsky, J. D., Mowlem, M. C., Anesio, A. M., and Stibal, M.: Greenland melt drives continuous export of methane from the ice-sheet bed, *Nature*, 565, 73–77, <https://doi.org/10.1038/s41586-018-0800-0>, 2019.
- Lamontagne, R. A., Swinnerton, J. W., Linnenbom, V. J., and Smith, W. D.: Methane concentrations in various marine environments, *J Geophys Res*, 78, 5317–5324, <https://doi.org/10.1029/JC078i024p05317>, 1973.
- Largier, J. L.: Upwelling Bays: How Coastal Upwelling Controls Circulation, Habitat, and Productivity in Bays, *Ann Rev Mar Sci*, <https://doi.org/10.1146/annurev-marine-010419-011020>, 2020a.
- Largier, J. L.: Upwelling Bays: How Coastal Upwelling Controls Circulation, Habitat, and Productivity in Bays, *Ann Rev Mar Sci*, <https://doi.org/10.1146/annurev-marine-010419-011020>, 2020b.
- Lenhart, K., Klitzsch, T., Langer, G., Nehrke, G., Bunge, M., Schnell, S., and Keppler, F.: Evidence for methane production by the marine algae *Emiliania huxleyi*, *Biogeosciences*, 13, 3163–3174, <https://doi.org/10.5194/bg-13-3163-2016>, 2016.

- León-Palmero, E., Contreras-Ruiz, A., Sierra, A., Morales-Baquero, R., and Reche, I.: Dissolved CH₄ coupled to photosynthetic picoeukaryotes in oxic waters and to cumulative chlorophyll a in anoxic waters of reservoirs, *Biogeosciences*, 17, 1–23, <https://doi.org/10.5194/bg-17-3223-2020>, 2020.
- Letelier, J., Pizarro, O., and Nuñez, S.: Seasonal variability of coastal upwelling and the upwelling front off central Chile, *J Geophys Res Oceans*, 114, <https://doi.org/10.1029/2008JC005171>, 2009.
- Li, J. and Dittrich, M.: Dynamic polyphosphate metabolism in cyanobacteria responding to phosphorus availability, *Environ Microbiol*, 21, 572–583, <https://doi.org/10.1111/1462-2920.14488>, 2019.
- Li, Y., Fichot, C. G., Geng, L., Scarratt, M. G., and Xie, H.: The contribution of methane photoproduction to the oceanic methane paradox, *Geophys Res Lett*, 47, 1–10, <https://doi.org/10.1029/2020GL088362>, 2020.
- Lidbury, I. D. E. A., Murrell, J. C., and Chen, Y.: Trimethylamine and trimethylamine N-oxide are supplementary energy sources for a marine heterotrophic bacterium: Implications for marine carbon and nitrogen cycling, *ISME Journal*, 9, 760–769, <https://doi.org/10.1038/ismej.2014.149>, 2015.
- Liu, Y. and Whitman, W. B.: Metabolic, phylogenetic, and ecological diversity of the Methanogenic Archaea, *Ann N Y Acad Sci*, 1125, 171–189, <https://doi.org/10.1196/annals.1419.019>, 2008.
- Liu, Z.: Taylor diagram class , <https://la.mathworks.com/matlabcentral/fileexchange/130889-taylor-diagram-class>, 2025.
- Lohrer, C., Cwierz, P. P., Wirth, M. A., Schulz-Bull, D. E., and Kanwischer, M.: Methodological aspects of methylphosphonic acid analysis: Determination in river and coastal water samples, *Talanta*, 211, 1–8, <https://doi.org/10.1016/j.talanta.2020.120724>, 2020.
- Ma, X., Sun, M., Lennartz, S. T., and Bange, H. W.: A decade of methane measurements at the Boknis Eck Time-series Station in the Eckernförde Bay (Southwestern Baltic Sea), *Biogeosciences Discussions*, 2020, 1–22, <https://doi.org/https://doi.org/10.5194/bg-17-3427-2020>, 2020.
- Mao, S. H., Zhang, H. H., Zhuang, G. C., Li, X. J., Liu, Q., Zhou, Z., Wang, W. L., Li, C. Y., Lu, K. Y., Liu, X. T., Montgomery, A., Joye, S. B., Zhang, Y. Z., and Yang, G. P.: Aerobic oxidation of methane significantly reduces global diffusive methane emissions from shallow marine waters, *Nat Commun*, 13, <https://doi.org/10.1038/s41467-022-35082-y>, 2022.
- Mao, S. H., Wang, J. Y., Joye, S., and Zhuang, G. C.: Marine methane paradox: Enigmatic production of methane in oxygenated waters, <https://doi.org/10.59717/j.xinn-geo.2024.100071>, 12 June 2024.
- Martens, C. S. and Klump, V. J.: Biogeochemical cycling in an organic-rich coastal marine basin-I. Methane sediment-water exchange processes, *Geochim Cosmochim Acta*, 44, 471–490, [https://doi.org/10.1016/0016-7037\(80\)90045-9](https://doi.org/10.1016/0016-7037(80)90045-9), 1980.
- Masotti, I., Aparicio-Rizzo, P., Yevenes, M. A., Garreaud, R., Belmar, L., and Farías, L.: The influence of river discharge on nutrient export and phytoplankton biomass off the Central Chile Coast (33°–37°S): Seasonal cycle and interannual variability, *Front Mar Sci*, 5, <https://doi.org/10.3389/fmars.2018.00423>, 2018.
- McClain, M. E., Boyer, E. W., Dent, C. L., Gergel, S. E., Grimm, N. B., Groffman, P. M., Hart, S. C., Harvey, J. W., Johnston, C. A., Mayorga, E., McDowell, W. H., and Pinay, G.: Biogeochemical Hot Spots and Hot Moments at the Interface of Terrestrial and Aquatic Ecosystems, <https://doi.org/10.1007/s10021-003-0161-9>, June 2003.

- Mcmanus, G. B. and Peterson, W. T.: Bacterioplankton production in the nearshore zone during upwelling off central Chile, Source: Marine Ecology Progress Series, 11–17 pp., 1988.
- Merma-Mora, L., Colas, F., Cardich, J., Sánchez, S., Flores, E., Lorenzo, A., Aguirre-Velarde, A., Correa, D., and Gutiérrez, D.: Bottom-water hypoxia in the Paracas Bay (Peru, 13.8°S) associated with seasonal and synoptic time scale variability of winds and water stratification, *Journal of Marine Systems*, 241, <https://doi.org/10.1016/j.jmarsys.2023.103918>, 2024.
- Metcalf, W. W., Griffin, B. M., Cicchillo, R., Gao, J., Janga, S., Cooke, H., Circello, B., Evans, B., Martens-Habben, W., Stahl, D., and Van Der Donk, W.: Synthesis of methylphosphonic acid by marine microbes: a source for methane in the Aerobic Ocean, *Science* (1979), 337, 1104–1107, <https://doi.org/10.1126/science.1219875>, 2012.
- Molina, V., Belmar, L., Levipan, H. A., Ramírez-Flandes, S., Anguita, C., Galán, A., Montes, I., and Ulloa, O.: Spatiotemporal distribution of key pelagic microbes in a seasonal oxygen-deficient coastal upwelling system of the Eastern South Pacific Ocean, *Front Mar Sci*, 7, 1–17, <https://doi.org/10.3389/fmars.2020.561597>, 2020.
- Montecino, V. and Lange, C. B.: The Humboldt Current System: Ecosystem components and processes, fisheries, and sediment studies, *Prog Oceanogr*, 83, 65–79, <https://doi.org/10.1016/j.pocean.2009.07.041>, 2009.
- Montecinos, A., Kurgansky, M. V., Muñoz, C., and Takahashi, K.: Non-ENSO interannual rainfall variability in central Chile during austral winter, *Theor Appl Climatol*, 106, 557–568, <https://doi.org/10.1007/s00704-011-0457-1>, 2011.
- Montero, P., Daneri, G., Cuevas, A., González, H. E., Jacob, B., Lizárraga, L., and Menschel, E.: Productivity cycles in the coastal upwelling area off Concepción: The importance of diatoms and bacterioplankton in the organic carbon flux, *Prog Oceanogr*, 75, 518–530, <https://doi.org/10.1016/j.pocean.2007.08.013>, 2007.
- Montes, T., Guerrero-Feijóo, E., Moreira-Coello, V., Bode, A., Ruiz-Villarreal, M., Mouriño-Carballido, B., and Varela, M. M.: Vertical zonation of bacterial assemblages attributed to physical stratification during the summer relaxation of the coastal upwelling off Galicia (NW Spain), *Estuar Coast Shelf Sci*, 245, <https://doi.org/10.1016/j.ecss.2020.106791>, 2020.
- Morales, C. and Anabalón, V.: Phytoplankton biomass and microbial abundances during the spring upwelling season in the coastal area off Concepción, central-southern Chile: variability around a time series station, *Prog Oceanogr*, 92–95, 81–91, <https://doi.org/10.1016/j.pocean.2011.07.004>, 2012.
- Morán, X. A. G., Estrada, M., Gasol, J. M., and Pedrós-Alió, C.: Dissolved primary production and the strength of phytoplankton-bacterioplankton coupling in contrasting marine regions, *Microb Ecol*, 44, 217–223, <https://doi.org/10.1007/s00248-002-1026-z>, 2002.
- Morgan, E. J., Lavric, J. V., Arévalo-Martínez, D. L., Bange, H. W., Steinhoff, T., Seifert, T., and Heimann, M.: Air-sea fluxes of greenhouse gases and oxygen in the northern Benguela Current region during upwelling events, *Biogeosciences*, 16, 4065–4084, <https://doi.org/10.5194/bg-16-4065-2019>, 2019.
- Muñoz, R. C.: Diurnal cycle of surface winds over the subtropical southeast Pacific, *Journal of Geophysical Research Atmospheres*, 113, <https://doi.org/10.1029/2008JD009957>, 2008.
- Muñoz, R. C. and Garreaud, R. D.: Dynamics of the Low-Level Jet off the West Coast of Subtropical South America, *American Meteorological Society*, 3661–3677, <https://doi.org/10.1175/MWR3074.1>, 2005.

- Muñoz-Marín, M. C., Gómez-Baena, G., López-Lozano, A., Moreno-Cabezuelo, J. A., Díez, J., and García-Fernández, J. M.: Mixotrophy in marine picocyanobacteria: use of organic compounds by *Prochlorococcus* and *Synechococcus*, <https://doi.org/10.1038/s41396-020-0603-9>, 1 May 2020.
- Murase, J. and Sugimoto, A.: Inhibitory effect of light on methane oxidation in the pelagic water column of a mesotrophic lake (Lake Biwa, Japan), *Limnol Oceanogr*, 50, 1339–1343, <https://doi.org/10.4319/lo.2005.50.4.1339>, 2005.
- Navarrete, S. A., González, A. E., Faúndez, J., Contreras-Porcia, L., Núñez, A., Rivas, J., Chacano, S., Farías, L., Saldías, G. S., and Tapia, F. J.: Growth rates and response to nutrient variability in the green tide forming alga *Ulva stenophylloides* from Algarrobo Bay, Chile, *Mar Environ Res*, 210, <https://doi.org/10.1016/j.marenvres.2025.107338>, 2025.
- Nelson, C. Scott.: Wind stress and wind stress curl over the California current, 1–87, <https://doi.org/10.5962/bhl.title.60783>, 1977.
- Neveux, J., Dupouy, C., Blanchot, J., Le Bouteiller, A., Landry, M. R., and Brown, S. L.: Diel dynamics of chlorophylls in high-nutrient, low-chlorophyll waters of the equatorial Pacific (180°): Interactions of growth, grazing, physiological responses, and mixing, *J Geophys Res Oceans*, 108, <https://doi.org/10.1029/2000jc000747>, 2003.
- Nicholson, D. P., Michel, A. P. M., Wankel, S. D., Manganini, K., Sugrue, R. A., Sandwith, Z. O., and Monk, S. A.: Rapid Mapping of Dissolved Methane and Carbon Dioxide in Coastal Ecosystems Using the ChemYak Autonomous Surface Vehicle, *Environ Sci Technol*, 52, 13314–13324, <https://doi.org/10.1021/acs.est.8b04190>, 2018.
- Oremland, R. S.: Methanogenic activity in plankton samples and fish intestines: A mechanism for in situ methanogenesis in oceanic surface waters, *Limnol. Oceanogr.*, 24, 1136–1141, 1979.
- Orion Jedrysek, M.: Carbon isotope evidence for diurnal variations in methanogenesis in freshwater lake sediments, *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 557–561 pp., 1995.
- Padilla, A. M., Pardis, W., Kapit, J., Bjorklund, T. A., Ward, N. D., Fornari, D. J., Hautala, S., Waite, W. F., Johnson, H. P., and Michel, A. P. M.: Spatial mapping of dissolved methane using an in situ sensor in Puget Sound, *Limnol Oceanogr Methods*, <https://doi.org/10.1002/lom3.10717>, 2025.
- Paduan, J. D., Cook, M. S., and Tapia, V. M.: Patterns of upwelling and relaxation around Monterey Bay based on long-term observations of surface currents from high frequency radar, *Deep Sea Res 2 Top Stud Oceanogr*, 151, 129–136, <https://doi.org/10.1016/j.dsr2.2016.10.007>, 2018.
- Panagioti-Myrsini, C., Shelley, F., Pritchard, W. J., Maanoja, S. T., and Trimmer, M.: Origin and fate of methane in the Eastern Tropical North Pacific oxygen minimum zone, *ISME Journal*, 11, 1386–1399, <https://doi.org/10.1038/ismej.2017.6>, 2017.
- Paul, L., Ferguson, D. J., and Krzycki, J. A.: The trimethylamine methyltransferase gene and multiple dimethylamine methyltransferase genes of *methanosarcina barkeri* contain in-frame and read-through amber codons, *J Bacteriol*, 182, 2520–2529, [https://doi.org/0021-9193/00/\\$04.00](https://doi.org/0021-9193/00/$04.00)≤0, 2000.
- Pérez-Santos, I., Garcés-Vargas, J., Schneider, W., Ross, L., Parra, S., and Valle-Levinson, A.: Double-diffusive layering and mixing in Patagonian fjords, *Prog Oceanogr*, 129, 35–49, <https://doi.org/10.1016/j.pcean.2014.03.012>, 2014.
- Pinochet, A., Garcés-Vargas, J., Lara, C., and Olgún, F.: Seasonal variability of upwelling off Central-Southern Chile, *Remote Sens (Basel)*, 11, <https://doi.org/10.3390/rs11151737>, 2019.

- Rao, G. D. and Sarma, V. V. S. S.: Influence of river discharge on the distribution and flux of methane in the coastal Bay of Bengal, *Mar Chem*, 197, 1–10, <https://doi.org/10.1016/j.marchem.2017.11.002>, 2017.
- Reeburgh, W. S.: Oceanic methane biogeochemistry, *American Chemical Society*, 107, 486–513, <https://doi.org/10.1021/cr050362v>, 2007.
- Reintjes, G., Fuchs, B. M., Scharfe, M., Wiltshire, K. H., Amann, R., and Arnosti, C.: Short-term changes in polysaccharide utilization mechanisms of marine bacterioplankton during a spring phytoplankton bloom, *Environ Microbiol*, 22, 1884–1900, <https://doi.org/10.1111/1462-2920.14971>, 2020.
- Repeta, D. J., Ferrón, S., Sosa, O. A., Johnson, C. G., Repeta, L. D., Acker, M., DeLong, E. F., and Karl, D. M.: Marine methane paradox explained by bacterial degradation of dissolved organic matter, *Nat Geosci*, 9, 1–7, <https://doi.org/10.1038/ngeo2837>, 2016.
- Resplandy, L., Hogikyan, A., Müller, J. D., Najjar, R. G., Bange, H. W., Bianchi, D., Weber, T., Cai, W. J., Doney, S. C., Fennel, K., Gehlen, M., Hauck, J., Lacroix, F., Landschützer, P., Le Quéré, C., Roobaert, A., Schwinger, J., Berthet, S., Bopp, L., Chau, T. T. T., Dai, M., Gruber, N., Ilyina, T., Kock, A., Manizza, M., Lachkar, Z., Laruelle, G. G., Liao, E., Lima, I. D., Nissen, C., Rödenbeck, C., Séférian, R., Toyama, K., Tsujino, H., and Regnier, P.: A Synthesis of Global Coastal Ocean Greenhouse Gas Fluxes, *Global Biogeochem Cycles*, 38, <https://doi.org/10.1029/2023GB007803>, 2024.
- Rhee, T. S., Kettle, A. J., and Andreae, M. O.: Methane and nitrous oxide emissions from the ocean: A reassessment using basin-wide observations in the Atlantic, *Journal of Geophysical Research Atmospheres*, 114, 1–20, <https://doi.org/10.1029/2008JD011662>, 2009.
- Robertson, R., Dong, J., and Hartlipp, P.: Diurnal Critical Latitude and the Latitude Dependence of Internal Tides, Internal Waves, and Mixing Based on Barcoo Seamount, *J Geophys Res Oceans*, 122, 7838–7866, <https://doi.org/10.1002/2016JC012591>, 2017.
- Rocher-Ros, G., Stanley, E. H., Loken, L. C., Casson, N. J., Raymond, P. A., Liu, S., Amatulli, G., and Sponseller, R. A.: Global methane emissions from rivers and streams, *Nature*, 621, 530–535, <https://doi.org/10.1038/s41586-023-06344-6>, 2023a.
- Rocher-Ros, G., Stanley, E. H., Loken, L. C., Casson, N. J., Raymond, P. A., Liu, S., Amatulli, G., and Sponseller, R. A.: Global methane emissions from rivers and streams, *Nature*, 621, 530–535, <https://doi.org/10.1038/s41586-023-06344-6>, 2023b.
- Rosentreter, J. A., Maher, D. T., Erler, D. V., Murray, R. H., and Eyre, B. D.: Methane emissions partially offset “blue carbon” burial in mangroves, *Sci Adv*, 4, 1–11, 2018.
- Rosentreter, J. A., Borges, A. V., Deemer, B. R., Holgerson, M. A., Liu, S., Song, C., Melack, J., Raymond, P. A., Duarte, C. M., Allen, G. H., Olefeldt, D., Poulter, B., Battin, T. I., and Eyre, B. D.: Half of global methane emissions come from highly variable aquatic ecosystem sources, *Nat Geosci*, 14, 225–230, <https://doi.org/10.1038/s41561-021-00715-2>, 2021.
- Roth, F., Sun, X., Geibel, M. C., Prytherch, J., Brüchert, V., Bonaglia, S., Broman, E., Nascimento, F., Norkko, A., and Humborg, C.: High spatiotemporal variability of methane concentrations challenges estimates of emissions across vegetated coastal ecosystems, *Glob Chang Biol*, <https://doi.org/10.1111/gcb.16177>, 2022.
- Sabbaghzadeh, B., Arévalo-Martínez, D. L., Mohrholz, V., Cotovicz Jr, L. C., Otto, S., Dangl, M., Glockzin, M., and Rehder, G.: Unveiling Profound Seasonal and Spatial Dynamics of Greenhouse Gases (CO₂,

- CH₄, N₂O) in the Northern Benguela Upwelling System, ESS Open Archive, <https://doi.org/10.22541/essoar.171078509.96167780/v1>, 2024.
- Saldías, G. S., Sobarzo, M., Largier, J., Moffat, C., and Letelier, R.: Seasonal variability of turbid river plumes off central Chile based on high-resolution MODIS imagery, *Remote Sens Environ*, 123, 220–233, <https://doi.org/10.1016/j.rse.2012.03.010>, 2012.
- Sansone, F. J., Popp, B. N., Gasc, A., Graham, A. W., and Rust, T. M.: Highly elevated methane in the Eastern tropical North Pacific and associated isotopically enriched fluxes to the atmosphere, *Geophys Res Lett*, 28, 4567–4570, <https://doi.org/10.1029/2001GL013460>, 2001.
- Sarmiento, J. L. and Gruber, N.: Air-Sea Interface, in: *Ocean Biogeochemical Dynamics*, Princeton University Press, Princeton, New Jersey, 503, <https://doi.org/10.2307/j.ctt3fgxqx>, 2006.
- Saunois, M., Bousquet, P., Poulter, B., Peregon, A., Ciais, P., Canadell, J. G., Dlugokencky, E. J., Etiope, G., Bastviken, D., Houweling, S., Janssens-Maenhout, G., Tubiello, F. N., Castaldi, S., Jackson, R. B., Alexe, M., Arora, V. K., Beerling, D. J., Bergamaschi, P., Blake, D. R., Brailsford, G., Brovkin, V., Bruhwiler, L., Crevoisier, C., Crill, P., Covey, K., Curry, C., Frankenberg, C., Gedney, N., Höglund-Isaksson, L., Ishizawa, M., Ito, A., Joos, F., Kim, H. S., Kleinen, T., Krummel, P., Lamarque, J. F., Langenfelds, R., Locatelli, R., Machida, T., Maksyutov, S., McDonald, K. C., Marshall, J., Melton, J. R., Morino, I., Naik, V., O'Doherty, S., Parmentier, F. J. W., Patra, P. K., Peng, C., Peng, S., Peters, G. P., Pison, I., Prigent, C., Prinn, R., Ramonet, M., Riley, W. J., Saito, M., Santini, M., Schroeder, R., Simpson, I. J., Spahni, R., Steele, P., Takizawa, A., Thornton, B. F., Tian, H., Tohjima, Y., Viovy, N., Voulgarakis, A., Van Weele, M., Van Der Werf, G. R., Weiss, R., Wiedinmyer, C., Wilton, D. J., Wiltshire, A., Worthy, D., Wunch, D., Xu, X., Yoshida, Y., Zhang, B., Zhang, Z., and Zhu, Q.: The global methane budget 2000–2012, *Earth Syst Sci Data*, 8, 697–751, <https://doi.org/10.5194/essd-8-697-2016>, 2016a.
- Saunois, M., Jackson, R. B., Bousquet, P., Poulter, B., and Canadell, J. G.: The growing role of methane in anthropogenic climate change, <https://doi.org/10.1088/1748-9326/11/12/120207>, 12 December 2016b.
- Saunois, M., Stavert, A. R., Poulter, B., Bousquet, P., Canadell, J. G., Jackson, R. B., Raymond, P. A., Dlugokencky, E. J., and Houweling, S.: The global methane budget 2000 – 2017, *Earth Syst Sci Data*, 12, 1561–1623, <https://doi.org/10.5194/essd-12-1561-2020>, 2020.
- Saunois, M., Martinez, A., Poulter, B., Zhang, Z., Raymond, P. A., Regnier, P., Canadell, J. G., Jackson, R. B., Patra, P. K., Bousquet, P., Ciais, P., Dlugokencky, E. J., Lan, X., Allen, G. H., Bastviken, D., Beerling, D. J., Belikov, D. A., Blake, D. R., Castaldi, S., Crippa, M., Deemer, B. R., Dennison, F., Etiope, G., Gedney, N., Höglund-Isaksson, L., Holgersson, M. A., Hopcroft, P. O., Hugelius, G., Ito, A., Jain, A. K., Janardan, R., Johnson, M. S., Kleinen, T., Krummel, P. B., Lauerwald, R., Li, T., Liu, X., McDonald, K. C., Melton, J. R., Mühle, J., Müller, J., Murguía-Flores, F., Niwa, Y., Noce, S., Pan, S., Parker, R. J., Peng, C., Ramonet, M., Riley, W. J., Rocher-Ros, G., Rosentreter, J. A., Sasakawa, M., Segers, A., Smith, S. J., Stanley, E. H., Thanwerdas, J., Tian, H., Tsuruta, A., Tubiello, F. N., Weber, T. S., van der Werf, G. R., Worthy, D. E. J., Xi, Y., Yoshida, Y., Zhang, W., Zheng, B., Zhu, Q., Zhu, Q., and Zhuang, Q.: Global Methane Budget 2000–2020, *Earth Syst Sci Data*, 17, 1873–1958, <https://doi.org/10.5194/essd-17-1873-2025>, 2025.
- Schmidt, M., Linke, P., and Esser, D.: Recent Development in IR Sensor Technology for Monitoring Subsea Methane Discharge, *Mar Technol Soc J*, 47, 27–36, 2013.

- Schowaneck, D. and Verstraete, W.: Phosphonate utilization by bacteria in the presence of alternative phosphorus sources, *Biodegradation*, Kluwer Academic Publishers, 1990 pp., <https://doi.org/10.1007/BF00117050>, 1990.
- Scranton, M. I. and Brewer, P. G.: Occurrence of methane in the near-surface waters of the western subtropical North-Atlantic, *Deep-Sea Research*, 24, 127–138, [https://doi.org/10.1016/0146-6291\(77\)90548-3](https://doi.org/10.1016/0146-6291(77)90548-3), 1977.
- Send, U., Beardsley, R. C., and Winant, C. D.: Relaxation from upwelling in the coastal ocean dynamics experiment, *J Geophys Res Oceans*, 92, 1683–1698, <https://doi.org/10.1029/JC092iC02p01683>, 1987.
- Shaffer, G., Hormazabal, S., Pizarro, O., and Salinas, S.: Seasonal and interannual variability of currents and temperature off central Chile, *J Geophys Res Oceans*, 104, 29951–29961, <https://doi.org/10.1029/1999jc900253>, 1999.
- Silva, N., Rojas, N., and Fedele, A.: Water masses in the Humboldt Current System: properties, distribution, and the nitrate deficit as a chemical water mass tracer for Equatorial Subsurface Water off Chile, *Deep Sea Research Part II: Topical Studies in Oceanography*, 56, 1004–1020, <https://doi.org/10.1016/j.dsr2.2008.12.013>, 2009.
- Smith, M. W., Allen, L. Z., Allen, A. E., Herfort, L., and Simon, H. M.: Contrasting genomic properties of free-living and particle-attached microbial assemblages within a coastal ecosystem, *Front Microbiol*, 4, 1–20, <https://doi.org/10.3389/fmicb.2013.00120>, 2013.
- Sobarzo, M. and Djurfeldt, L.: Coastal upwelling process on a continental shelf limited by submarine canyons, Concepción, central Chile, *J Geophys Res*, 109, 1–20, <https://doi.org/10.1029/2004JC002350>, 2004.
- Sobarzo, M., Figueroa, M., and Djurfeldt, L.: Upwelling of subsurface water into the rim of the Biobío submarine canyon as a response to surface winds, *Cont Shelf Res*, 21, 279–299, [https://doi.org/10.1016/S0278-4343\(00\)00082-0](https://doi.org/10.1016/S0278-4343(00)00082-0), 2001.
- Sobarzo, M., Bravo, L., Donoso, D., Garcés-Vargas, J., and Schneider, W.: Coastal upwelling and seasonal cycles that influence the water column over the continental shelf off central Chile, *Prog Oceanogr*, 75, 363–382, <https://doi.org/10.1016/j.pocean.2007.08.022>, 2007.
- Sobarzo, M., Bravo, L., and Moffat, C.: Diurnal-period, wind-forced ocean variability on the inner shelf off Concepción, Chile, *Cont Shelf Res*, 30, 2043–2056, <https://doi.org/10.1016/j.csr.2010.10.004>, 2010.
- Sobarzo, M., Soto-Riquelme, C., Flores, R. P., and Saldías, G. S.: Synoptic Flow Variability in a River-Influenced Inner Shelf off Central Chile, *J Mar Sci Eng*, 10, <https://doi.org/10.3390/jmse10040501>, 2022.
- Sosa, O. A., Repeta, D. J., DeLong, E. F., Ashkezari, M. D., and Karl, D. M.: Phosphate-limited ocean regions select for bacterial populations enriched in the carbon–phosphorus lyase pathway for phosphonate degradation, *Environ Microbiol*, 21, 2402–2414, <https://doi.org/10.1111/1462-2920.14628>, 2019.
- Sosa, O. A., Burrell, T. J., Wilson, S. T., Foreman, R. K., Karl, D. M., and Repeta, D. J.: Phosphonate cycling supports methane and ethylene supersaturation in the phosphate-depleted western North Atlantic Ocean, *Limnol Oceanogr*, 1–17, <https://doi.org/10.1002/lno.11463>, 2020.
- Spilling, K., Camarena-Gómez, M. T., Lipsewiers, T., Martínez-Varela, A., Díaz-Rosas, F., Eronen-Rasmus, E., Silva, N., von Dassow, P., and Montecino, V.: Impacts of reduced inorganic N:P ratio

- on three distinct plankton communities in the Humboldt upwelling system, *Mar Biol*, 166, 1–17, <https://doi.org/10.1007/s00227-019-3561-x>, 2019.
- Stolper, D. A., Lawson, M., Davis, C. L., Ferreira, A. A., Santos Neto, E. V., Ellis, G. S., Lewan, M. D., Martini, A. M., Tang, Y., Schoell, M., Sessions, A. L., and Eiler, J. M.: Formation temperatures of thermogenic and biogenic methane, *Science* (1979), 344, 1500–1503, 2014.
- Strom, S. L., Benner, R., Ziegler, S., and Dagg, M. J.: Planktonic grazers are a potentially important source of marine dissolved organic carbon, *Limnol Oceanogr*, 42, 1364–1374, <https://doi.org/10.4319/lo.1997.42.6.1364>, 1997.
- Strub, T., Mesías, J., Montecino, V., Rutllant, J., and Salinas, S.: Coastal ocean circulation off western south america, in: *The global coastal ocean - regional studies and syntheses*, vol. 11, edited by: Robinson, A. R. and Brink, K. H., John Wiley & Sons, Inc, NY, 273–313, 1998.
- Strub, T., Combes, V., Shillington, F. A., and Pizarro, O.: Currents and processes along the eastern boundaries, in: *International Geophysics*, vol. 103, Academic Press, 339–384, <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-391851-2.00014-3>, 2013.
- Sturm, K., Werner, U., Grinham, A., and Yuan, Z.: Tidal variability in methane and nitrous oxide emissions along a subtropical estuarine gradient, *Estuar Coast Shelf Sci*, 192, 159–169, <https://doi.org/10.1016/j.ecss.2017.04.027>, 2017.
- Sudheesh, V., Gupta, G. V. M., and Naqvi, W. A.: Massive Methane Loss During Seasonal Hypoxia / Anoxia in the Nearshore Massive Methane Loss During Seasonal Hypoxia/Anoxia in the Nearshore Waters of Southeastern Arabian Sea, *Front Mar Sci*, 7, 1–13, <https://doi.org/10.3389/fmars.2020.00324>, 2020.
- Summerhayes, C. P.: Sedimentation of organic matter in upwelling regimes, in: *Coastal upwelling, its sediment record. Part B: Sedimentary records of ancient coastal upwelling*, edited by: Thiede, J. and Suess, E., Plenum, New York, 29–72, 1983.
- Sun, J., Steindler, L., Thrash, J. C., Halsey, K. H., Smith, D. P., Carter, A. E., Landry, Z. C., and Giovannoni, S. J.: One carbon metabolism in SAR11 pelagic marine bacteria, *PLoS One*, 6, 1–12, <https://doi.org/10.1371/journal.pone.0023973>, 2011.
- Sweeney, C., Gloor, E., Jacobson, A. R., Key, R. M., McKinley, G., Sarmiento, J. L., and Wanninkhof, R.: Constraining global air-sea gas exchange for CO₂ with recent bomb 14C measurements, *Global Biogeochem Cycles*, 21, 1–10, <https://doi.org/10.1029/2006GB002784>, 2007.
- Tenorio, S. E. and Farías, L.: Picoplanktonic methane production in eutrophic surface waters, *Biogeosciences*, 21, 2029–2050, <https://doi.org/10.5194/bg-21-2029-2024>, 2024.
- Testa, G., Masotti, I., and Farías, L.: Temporal variability in net primary production in an upwelling area off central Chile (36°S), *Front Mar Sci*, 5, 1–17, <https://doi.org/10.3389/fmars.2018.00179>, 2018.
- Torrence, C. and Compo, G. P.: A Practical Guide to Wavelet Analysis, *Bull Am Meteorol Soc*, 79, 61–78, [https://doi.org/https://doi.org/10.1175/1520-0477\(1998\)079<0061:APGTWA>2.0.CO;2](https://doi.org/https://doi.org/10.1175/1520-0477(1998)079<0061:APGTWA>2.0.CO;2), 1998.
- Trautman, N. and Walter, R. K.: Seasonal variability of upwelling and downwelling surface current patterns in a small coastal embayment, *Cont Shelf Res*, 226, <https://doi.org/10.1016/j.csr.2021.104490>, 2021.
- Troncoso, A., Daneri, G., Cuevas, L. A., Jacob, B., and Montero, P.: Bacterial carbon flow in the Humboldt Current System off Chile, *Mar Ecol Prog Ser*, 250, 1–12, <https://doi.org/10.3354/meps250001>, 2003.

- Upstill-goddard, R. C. and Barnes, J.: Methane emissions from UK estuaries : Re-evaluating the estuarine source of tropospheric methane from Europe, 180, 14–23, <https://doi.org/10.1016/j.marchem.2016.01.010>, 2016.
- Upstill-goddard, R. C., Barnes, J., Frost, T., Punshon, S., and Owens, N. J. P.: Methane in the southern North Sea : Low-salinity inputs , estuarine removal , and atmospheric flux, 14, 1205–1217, 2000.
- Valdés, L., Lavín, A., Fernández de Puelles, M. L. L., Varela, M., Anadón, R., Miranda, A., Camiñas, J., and Mas, J.: Spanish ocean observation system. IEO core project: Studies on time series of oceanographic data, in: Operational Oceanography, vol. 66, edited by: Flemming, N. C., Vallerga, S., Pinardi, N., Behrens, H. W. A., Manzella, G., Prandle, D., and Stel, J. H., Elsevier Science, 99–105, [https://doi.org/https://doi.org/10.1016/S0422-9894\(02\)80014-9](https://doi.org/https://doi.org/10.1016/S0422-9894(02)80014-9), 2002.
- Valdés, L., Bode, A., Latasa, M., Nogueira, E., Somavilla, R., Varela, M. M., González-Pola, C., and Casas, G.: Three decades of continuous ocean observations in North Atlantic Spanish waters: The RADIALES time series project, context, achievements and challenges, <https://doi.org/10.1016/j.pocean.2021.102671>, 1 November 2021.
- Del Valle, D. A. and Karl, D. M.: Aerobic production of methane from dissolved water-column methylphosphonate and sinking particles in the North Pacific Subtropical Gyre, Aquatic Microbial Ecology, 73, 93–105, <https://doi.org/10.3354/ame01714>, 2014.
- Valle-Levinson, A., Atkinson, L. P., Figueroa, D., and Castro, L.: Flow induced by upwelling winds in an equatorward facing bay: Gulf of Arauco, Chile, J Geophys Res Oceans, 108, <https://doi.org/10.1029/2001jc001272>, 2003.
- Vargas, C. A., Martínez, R. A., Cuevas, L. A., Pavez, M. A., Cartes, C., González, H. E., Escribano, R., and Daneri, G.: The relative importance of microbial and classical food webs in a highly productive coastal upwelling area, Limnol Oceanogr, 52, 1495–1510, <https://doi.org/10.4319/lo.2007.52.4.1495>, 2007.
- Varvayanni, M., Helmis, C. G., Amanatidis, G. T., Asimakopoulou, O. N., Bartzis, J. G., Soilemes, A., Papadopoulos, K. H., and Kambezidis, H. D.: Effects of Onshore and Offshore Topography on Sea Breeze Circulation: An Observational Study at Eastern Attica, Greece, PAGEOPH, 1993.
- Vogel, R. M. and Shallcross, A. L.: The moving blocks bootstrap versus parametric time series models, Water Resour Res, 32, 1875–1882, <https://doi.org/10.1029/96WR00928>, 1996.
- Wäge, J., Schmale, O., and Labrenz, M.: Quantification of methanogenic Archaea within Baltic Sea copepod faecal pellets, Mar Biol, 167, <https://doi.org/10.1007/s00227-020-03759-x>, 2020.
- Wallmann, K., Pinero, E., Burwicz, E., Haeckel, M., Hensen, C., Dale, A., and Ruepke, L.: The global inventory of methane hydrate in marine sediments: A theoretical approach, <https://doi.org/10.3390/en5072449>, 2012.
- Walsh, J. J.: Importance of continental margins in the marine biogeochemical cycling of carbon and nitrogen, Nature, 350, 53–55, 1991.
- Wanninkhof, R.: Relationship between wind speed and gas exchange over the ocean, J Geophys Res, 97, 7373–7382, <https://doi.org/10.1029/92JC00188>, 1992.
- Weber, T., Wiseman, N. A., and Kock, A.: Global ocean methane emissions dominated by shallow coastal waters, Nat Commun, 10, 1–10, <https://doi.org/10.1038/s41467-019-12541-7>, 2019.

- Weller, D. I., Law, C. S., Marriner, A., Nodder, S. D., Chang, F. H., Stephens, J. A., Wilhelm, S. W., Boyd, P. W., and Sutton, P. J. H.: Progress in Oceanography Temporal variation of dissolved methane in a subtropical mesoscale eddy during a phytoplankton bloom in the southwest Pacific Ocean, *Prog Oceanogr*, 116, 193–206, <https://doi.org/10.1016/j.pocean.2013.07.008>, 2013.
- Wiesenburg, D. A. and Guinasso, N. L.: Equilibrium solubilities of methane, carbon monoxide, and hydrogen in water and sea water, *American Chemical Society*, 24, 356–360, <https://doi.org/https://doi.org/10.1021/jc60083a006>, 1979.
- Wilson, S. T., Ferrón, S., and Karl, D. M.: Interannual Variability of Methane and Nitrous Oxide in the North Pacific Subtropical Gyre, *Geophys Res Lett*, 44, 9885–9892, <https://doi.org/10.1002/2017GL074458>, 2017.
- Wilson, S. T., Bange, H. W., Arévalo-Martínez, D. L., Barnes, J., Borges, A. V., Brown, I., Bullister, J. L., Burgos, M., Capelle, D. W., Casso, M., De La Paz, M., Fariás, L., Fenwick, L., Ferrón, S., Garcia, G., Glockzin, M., Karl, D. M., Kock, A., Laperriere, S., Law, C. S., Manning, C. C., Marriner, A., Myllykangas, J. P., Pohlman, J. W., Rees, A. P., Santoro, A. E., Tortell, P. D., Upstill-Goddard, R. C., Wisegarver, D. P., Zhang, G. L., and Rehder, G.: An intercomparison of oceanic methane and nitrous oxide measurements, *Biogeosciences*, 15, 5891–5907, <https://doi.org/10.5194/bg-15-5891-2018>, 2018.
- Wilson, S. T., Al-Haj, A. N., Bourbonnais, A., Frey, C., Fulweiler, R. W., Kessler, J. D., Marchant, H. K., Milucka, J., Ray, N. E., Suntharalingham, P., Thornton, B. F., Upstill-Goddard, R. C., Weber, T. S., Arévalo-Martínez, D. L., Bange, H. W., Benway, H. M., Bianchi, D., Borges, A. V., Chang, B. X., Crill, P. M., Del Valle, D. A., Fariás, L., Joye, S. B., Kock, A., Labidi, J., Manning, C. C., Pohlman, J. W., Rehder, G., Sparrow, K. J., Tortell, P. D., Treude, T., Valentine, D. L., Ward, B. B., Yang, S., and Yurganov, L. N.: Ideas and perspectives: A strategic assessment of methane and nitrous oxide measurements in the marine environment, *Biogeosciences*, 17, 5809–5828, <https://doi.org/10.5194/bg-17-5809-2020>, 2020.
- Winckler, P.: Towards a multi-hazard analysis of infrastructure in a seismic coast subjected to climate change, with a focus on the Chilean coastline, *Proceedings of the 8th IAHR International Symposium on Hydraulic Structures, ISHS 2020*, <https://doi.org/10.14264/uql.2020.517>, 2020.
- Worden, A.: Picoeukaryote diversity in coastal waters of the Pacific Ocean, *Aquatic microbial ecology*, 43, 165–175, <https://doi.org/doi:10.3354/ame043165>, 2006.
- Wuebbles, D. J. and Hayhoe, K.: Atmospheric methane and global change, *Elsevier Science*, 57, 177–210, [https://doi.org/10.1016/S0012-8252\(01\)00062-9](https://doi.org/10.1016/S0012-8252(01)00062-9), 2002.
- Zhao, P., Ouyang, L., Shen, A., and Wang, Y.: The cell cycle of phytoplankton: A review, *J World Aquac Soc*, <https://doi.org/10.1111/jwas.12916>, 2022.
- Zheng, Y., Harris, D. F., Yu, Z., Fu, Y., Poudel, S., Ledbetter, R. N., Fixen, K. R., Yang, Z. Y., Boyd, E. S., Lidstrom, M. E., Seefeldt, L. C., and Harwood, C. S.: A pathway for biological methane production using bacterial iron-only nitrogenase, *Nat Microbiol*, 3, 281–286, <https://doi.org/10.1038/s41564-017-0091-5>, 2017.
- Zhu, Y. and Newell, R. E.: A Proposed Algorithm for Moisture Fluxes from Atmospheric Rivers, 1998.