



**UNIVERSIDAD NACIONAL DEL SUR**

**Departamento de Geografía y Turismo**

**TESIS DE LICENCIATURA EN OCEANOGRAFÍA**

*Orientación Química Marina*

**TRAZADORES ÓPTICOS DE  
MATERIA ORGÁNICA DISUELTA  
EN LA ZONA DE EL RINCÓN – TALUD**

*Tesista:* Lisandro A. Arbilla

*Directora:* Dra. Ana M. Martínez

*Codirector:* Dr. John E. Garzón Cardona

**Bahía Blanca, 2018**

## AGRADECIMIENTOS

 A mi directora, Dra. Ana M. Martínez, por darme la oportunidad de iniciarme en la investigación, por el apoyo y la dedicación permanente para conmigo. Por todas esas mañanas que comenzaban con un rico mate y unas lindas charlas. Gracias por acompañarme en este proceso tan lindo y gratificante.

 A mi codirector, Dr. John E. Garzón Cardona, por su buena predisposición y acompañamiento durante tantos meses de trabajo, por su tiempo y por sus conocimientos aportados.

 Al Dr. Rubén J. Lara por sus valiosas sugerencias y contribuciones a este trabajo.

 A todos los docentes de la carrera que gracias a la transmisión de su saber y a su gran disposición lograron hacerme crecer e incentivar me aún más en este hermoso camino.

 Al personal administrativo del Departamento de Geografía y Turismo.

 Al IADO y al LIUC, por permitirme realizar uso de la instrumentación para el desarrollo de esta Tesis.

 A la Universidad Nacional del Sur por formarme no solo como profesional sino también como persona. Deseo profundamente, en algún momento, poder devolver un poco de tanto aprendizaje a dicha institución.

 A mis seres queridos, amigos de la vida y los que hice en la universidad, por acompañarme siempre, por tanta lealtad, risas, nervios, y tantas otras sensaciones que quedarán por siempre en mí.

 Y finalmente a mi mamá, papá y hermana, quienes estuvieron desde el principio de este camino, firmes en todo momento. Los que me facilitaron todo, los que me convirtieron en lo que soy. Porque puede pasar el tiempo, subir y bajar la marea, pero las raíces siempre pertenecerán a ellos.

¡Muchas gracias a todos de corazón!

## RESUMEN

Las propiedades ópticas de la materia orgánica disuelta dependen de su origen y su estado diagenético siendo la Espectroscopia de Absorción y Fluorescencia Molecular ampliamente empleada para su análisis. En este trabajo se pretende, mediante el análisis de las propiedades ópticas y caracterización espectral de la materia orgánica disuelta, identificar los procesos biogeoquímicos en una zona del Mar Argentino influenciado por aportes continentales, fenómenos frontales y patrones de circulación de aguas oceánicas. Durante la campaña oceanográfica a bordo del motovelero *Dr. Bernardo Houssay* de septiembre-octubre de 2016, se tomaron muestras en 29 sitios distribuidos entre 39°- 42° S y 56°- 63° O para analizar las fracciones cromofóricas y fluorescentes de la materia orgánica disuelta. Las muestras fueron tomadas a 5 metros de profundidad en la zona costera y a diferentes profundidades en las estaciones a partir de la isobata de 80 metros, filtradas a bordo y mantenidas adecuadamente. Se presentan las distribuciones horizontal y vertical de las señales de los compuestos húmicos tradicionalmente referidos como picos C ( $\lambda_{ex}/\lambda_{em}$ : 340/440 nm), A ( $\lambda_{ex}/\lambda_{em}$ : 260/430 nm) y M ( $\lambda_{ex}/\lambda_{em}$ : 310/385 nm) atribuidos a origen terrígeno y marino, de los picos B ( $\lambda_{ex}/\lambda_{em}$ : 275/305 nm) y T ( $\lambda_{ex}/\lambda_{em}$ : 275/340 nm) que representan a los compuestos de origen proteínico. Como así también los índices de humificación y actividad biológica calculados a partir de los espectros de emisión de fluorescencia. Además, a partir de los espectros de absorbancia se obtuvieron y analizaron los coeficientes de absorción a 440 nm y 254 nm, las pendientes espectrales en los rangos 275-295 nm y 350-400 nm y la absorción que representa a la materia orgánica disuelta cromofórica total. Las señales de fluorescencia y los coeficientes de absorción valoraron la calidad de la materia orgánica disuelta diferenciando su origen y grado de reprocesamiento, además de contribuir a identificar las zonas de surgencia en el frente del talud y resuspensión de carbono refractario. Por otra parte, se identificó la zona de elevada productividad primaria mediante los trazadores de compuestos lábiles y bajo peso molecular. La distribución del pico C indica claramente la contribución de los aportes terrígenos, con máximos en las estaciones representativas de la salida del estuario de Bahía Blanca y una correlación inversa con la densidad del agua. El índice empleado como indicador del grado de humificación presenta los valores más elevados en las zonas costeras con profundidades menores a  $\sim 10 \pm 1$  m y resultó un buen trazador del ingreso de los aportes de los ríos Colorado y Negro. La señal del pico M presenta dos zonas de valores elevados con un máximo en la zona de transición hacia el talud continental, donde también se obtuvieron máximos de concentración de clorofila-a ( $12,63 - 20,17 \mu\text{g L}^{-1}$ ) y del índice de actividad biológica. Tanto la distribución superficial como vertical mostraron una presencia de todos los picos ( $A > M > C$  y  $T > B$ ).

En las muestras de agua superficial, los coeficientes de absorción de la materia orgánica disuelta cromofórica, presentaron en promedio mayores valores en la zona costera y una distribución variable

en profundidad. Por otra parte, las pendientes espectrales de absorción a 275-295 nm y 350-400 nm presentaron mayores valores en las aguas superficiales de la zona del frente del talud, y menores en el perfil vertical. Las señales obtenidas empleando Espectroscopía de Absorción y Fluorescencia Molecular constituyen un valioso trazador de los aportes, procesos de degradación y circulación de las masas de agua de la zona de estudio.

**Palabras clave:** materia orgánica disuelta, trazadores ópticos, biogeoquímica.

## ABSTRACT

The optical properties of the dissolved organic matter depend on its source and diagenetic state, being the Molecular Absorption and Fluorescence Spectroscopy widely used for its analysis. The aim of this study was to identify the biogeochemical processes in an area of the Argentine Sea influenced by freshwater discharges, frontal phenomena and circulation patterns of oceanic waters. To this end, the analysis of the optical properties and spectral characterization of the dissolved organic matter was employed. Water samples were collected from 5 meters the coastal zone and at different depths in the stations from the 80 meters isobath, in 29 sites distributed between 39° - 42° S and 56° - 63° W during the September-October 2016 oceanographic cruise, aboard the research vessel *Dr. Bernardo Houssay*. Filtering and proper storage was performed on board. The chromophoric and fluorescent fractions dissolved organic matter of the samples was analyzed. The obtained horizontal and vertical distributions of the humic compounds signals, traditionally referred to as C ( $\lambda_{ex} / \lambda_{em}$ : 340/440 nm), A ( $\lambda_{ex} / \lambda_{em}$ : 260/430 nm) and M ( $\lambda_{ex} / \lambda_{em}$ : 310 / 385 nm) peaks are attributed to terrigenous and marine origin, and B ( $\lambda_{ex} / \lambda_{em}$ : 275/305 nm) and T ( $\lambda_{ex} / \lambda_{em}$ : 275/340 nm) peaks represent the compounds of protein origin. The Humification and Biological Activity indexes were calculated from the fluorescence emission spectra. In addition, absorption coefficients at 440 nm and 254 nm, spectral slopes in the 275-295 nm and 350-400 nm wavelength intervals and the total chromophoric dissolved organic matter absorption were obtained and analyzed. Fluorescence signals and absorption coefficients assessed the quality of the dissolved organic matter, differentiating its origin and degree of reprocessing, as well as contributing to the identification the upwelling areas on the continental slope front and refractory carbon resuspension. Additionally, the high primary productivity zone was identified by tracers of labile and low molecular weight compounds. The distribution of peak C clearly indicates terrigenous contributions, with a maximum at the station representative of the Bahía Blanca Estuary outlet and an inverse correlation with the density of the water. The humification index used presented the highest values in coastal areas with depths less than  $\sim 10 \pm 1$  m, and it was a good indicator of the input of the Colorado and Negro Rivers. The signal of peak M presented two zones of high values with a maximum in the transition zone towards the continental slope, where maximum chlorophyll-a concentrations ( $12,63 - 20,17 \mu\text{g L}^{-1}$ ) and maximum biological activity index were found. Both the surface and vertical distribution showed the presence of all peaks (A > M > C and T > B).

In the surface water samples, the absorption coefficients of chromophoric dissolved organic matter presented, on average, higher values in the coastal zone and a variable distribution with depth. On the other hand, the spectral absorption slopes at 275-295 nm and 350-400 nm showed higher

values in the surface waters of the continental slope front area, and lower values in the vertical profile. The signals obtained using Molecular Fluorescence and Absorption Spectroscopy constitute a valuable tracer of the contributions, processes of degradation and circulation of water masses in the study area.

**Keywords:** dissolved organic matter, optical tracers, biogeochemistry.

# ÍNDICE

## CAPÍTULO I

1. Introducción	1
1.1. Mar Argentino	1
1.2. Área de estudio	4
1.3. Materia Orgánica Disuelta	7
1.4. Antecedentes	10
1.5. Hipótesis	11
1.6. Objetivo general	12
1.7. Objetivos específicos	12

## CAPÍTULO II

2. Metodología de trabajo	13
2.1. Recolección y preservación de muestras	13
2.2. Parámetros físicos	14
2.3. Pigmentos fotosintéticos: clo-a y feopigmentos	15
2.4. Caracterización de la FDOM	15
2.5. Caracterización de la CDOM	16
2.6. Análisis de datos	17

## CAPÍTULO III

3. Resultados	18
3.1. Parámetros físicos y características hidrográficas	18
3.2. Pigmentos fotosintéticos: clo-a y feopigmentos	21
3.3. Propiedades ópticas	25
3.3.1. FDOM	25
3.3.2. CDOM	36

## CAPÍTULO IV

4. Discusión	41
--------------	----

## CAPÍTULO V

5. Conclusiones	49
6. Bibliografía	50

## **ABREVIATURAS**

ACAS: aguas costeras de alta salinidad

ACBS: aguas costeras de baja salinidad

AFT: aguas del frente del talud

APM: aguas de plataforma media

BIX: índice de actividad biológica

CDOM: materia orgánica disuelta cromofórica o coloreada

Clo-a: clorofila-a

DOM: materia orgánica disuelta

ER: El Rincón

EBB: estuario de Bahía Blanca

FDOM: materia orgánica disuelta fluorescente

HIX: índice de humificación

PCA: Plataforma Continental Argentina

## CAPÍTULO I

### 1. Introducción

#### 1.1. Mar Argentino

El ecosistema marino de la plataforma sudeste de América del Sur se extiende desde 23° S (Cabo Frio, Brasil) hasta 55° S (banco Burdwood, Argentina) cuya plataforma es la más grande del hemisferio sur. La batimetría, hidrografía, productividad y diversidad de comunidades biológicas son características de este extenso ecosistema marino perteneciente a los territorios nacionales de Argentina, Uruguay y sudeste de Brasil (Bisbal, 1995). El margen continental de Argentina (Figura 1) cubre 3500 km de largo (Esteves *et al.*, 2000). Entre los 35° S y 55° S se extiende la Plataforma Continental Argentina (PCA), una planicie submarina que se caracteriza por tener suaves pendientes y escaso relieve (Parker *et al.*, 1997). Tiene  $1,5 \times 10^6 \text{ km}^2$  de superficie con un ancho mínimo de 170 km frente a la costa de Mar del Plata, aumentando hacia el sur hasta un máximo de 850 km al sur de los 50° S, a la latitud de las Islas Malvinas (Perillo *et al.*, 2005).

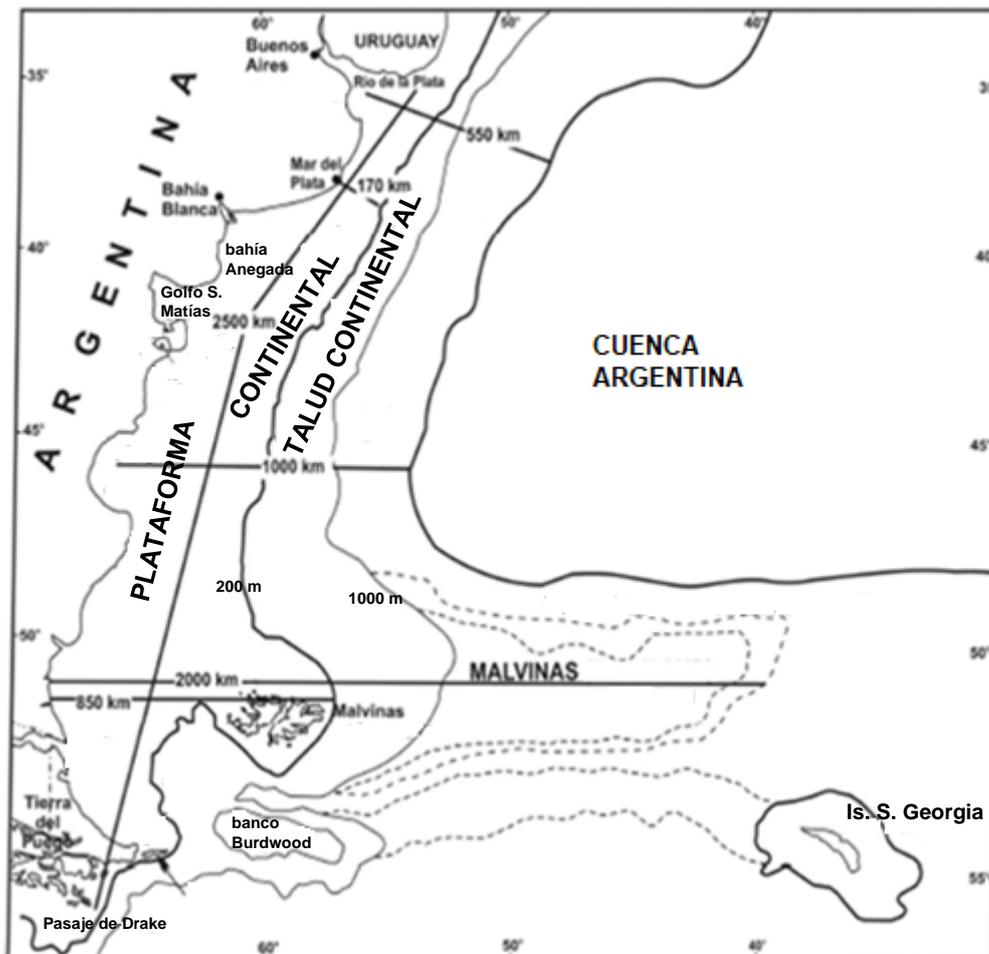


Figura 1. Mapa del Mar Argentino con la ubicación del margen continental y las principales regiones. Fuente: modificado de Perillo *et al.* (2005).

En función de la batimetría, la PCA es interrumpida abruptamente por una inclinación del fondo del mar que une a ésta con el talud continental, el cual tiene una superficie estimada de 700.000 km<sup>2</sup> y varía entre 50 y 300 km de ancho con una pendiente de 1:50 (Perillo *et al.*, 2005). Lonardi y Ewing (1971) fueron los primeros en describir la existencia de una serie de cañones submarinos transversales, los cuales generan una topografía con alta energía de relieve, donde radica una dinámica hidrográfica compleja con profundas consecuencias biológicas (Campagna *et al.*, 2005).

Tanto la plataforma como el talud continental presentan una fuerte variabilidad estacional impulsada por la circulación de dos corrientes oceánicas (Figura 2), la Corriente de Brasil y la Corriente de Malvinas. La corriente cálida de Brasil, proveniente de la región ecuatorial, fluye hacia el sur, casi paralela al talud y constituye el límite oeste del giro subtropical del Atlántico Sur. Es oligotrófica y de alta salinidad. Por su parte, la corriente fría de Malvinas es rica en nutrientes y de baja salinidad; se origina en la corriente Circumpolar Antártica, la cual, luego de atravesar el pasaje de Drake, rodea el banco Burdwood, conforma un patrón de circulación anticiclónica y el flujo ascendente se separa en dos brazos, a la altura de las Islas Malvinas. La rama oeste, de aguas frías y de baja salinidad debido al aporte de aguas continentales, se desplaza hacia el norte sobre la PCA. La rama este rodea las islas Malvinas y también se desplaza hacia el norte, pero lo hace por el borde de la PCA y sosteniendo importantes florecimientos de fitoplancton (Olson *et al.*, 1988; Fedulov *et al.*, 1990; Carreto *et al.*, 1995; Acha *et al.*, 2004; Campagna *et al.*, 2005). Restringidas a profundidades de hasta 600 m, estas corrientes confluyen en una latitud cercana a la del Río de la Plata. La zona de convergencia se desplaza en verano hasta el sur de la provincia de Buenos Aires y en invierno hacia el norte, hasta alcanzar las costas de Río Grande do Sul extendiéndose en promedio entre los 25° S y 45° S. De esta forma, resulta una enorme zona frontal denominada Convergencia Subtropical del Atlántico. La mezcla de las dos masas de agua genera los gradientes fisicoquímicos y la corriente de Malvinas favorece la presencia de altas concentraciones de nutrientes con importantes consecuencias biológicas para todo el ecosistema (Campagna *et al.*, 2005).

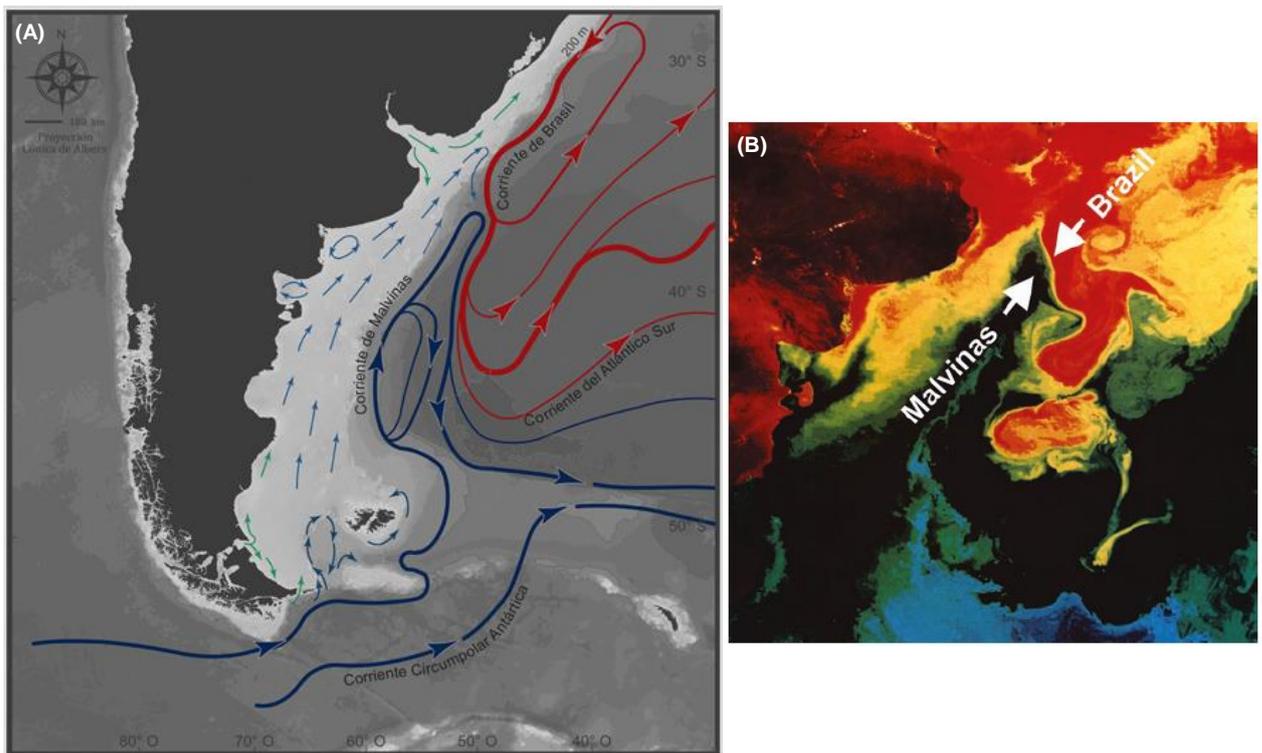


Figura 2. A) Mapa de corrientes marinas. La corriente de Malvinas nace del brazo norte de la corriente Circumpolar Antártica y se bifurca al atravesar el Pasaje de Drake. La rama principal, de aguas frías y ricas en nutrientes, se desplaza bordeando el talud hacia el norte. La rama oeste contribuye a formar la corriente Costera Patagónica que circula sobre la PCA. La corriente de Brasil ingresa al sistema desde el norte hasta encontrarse frontalmente con la corriente de Malvinas en la Zona de Confluencia. Fuente: Falabella *et al.* (2009). B) Imagen satelital de la zona de confluencia. El choque de masas de aguas genera intensos gradientes térmicos y salinos que resultan en la formación de frentes productivos. Fuente: Acha *et al.* (2015).

Las corrientes de Brasil y Malvinas impactan en la dinámica ecológica de gran parte de la plataforma y del talud continental a gran escala. Adicionalmente a escala regional, debido a las diferencias de salinidad y temperatura, a la acción de vientos, mareas o corrientes, se generan los *frentes marinos* (Belkin *et al.*, 2009; Acha *et al.*, 2015). Son zonas que poseen una circulación compleja, que se caracterizan por su alta productividad biológica y concentración de organismos de todos los niveles tróficos. En la PCA se identifican frentes estuariales, frentes de marea y frente del talud (Figura 3).

En la zona de transición entre las aguas de la PCA y las aguas profundas de la corriente de Malvinas se establece un frente térmico que sigue aproximadamente la isobata de los 200 m. Este frente, denominado frente del talud, es extenso y productivo y está demarcado por una franja de alta concentración de clorofila que indica la abundancia de fitoplancton (Lutz *et al.*, 2010; Dogliotti *et al.*, 2014).

Entre los frentes estuariales se distinguen aquellos que resultan de la convergencia de aguas de origen continental y aguas de plataforma, entre los que se encuentra el frente de El Rincón (ER),

cuyas características están influenciadas por los aportes de los ríos Colorado y Negro (Guerrero y Piola, 1997; Acha *et al.*, 2004; Carranza *et al.*, 2017).

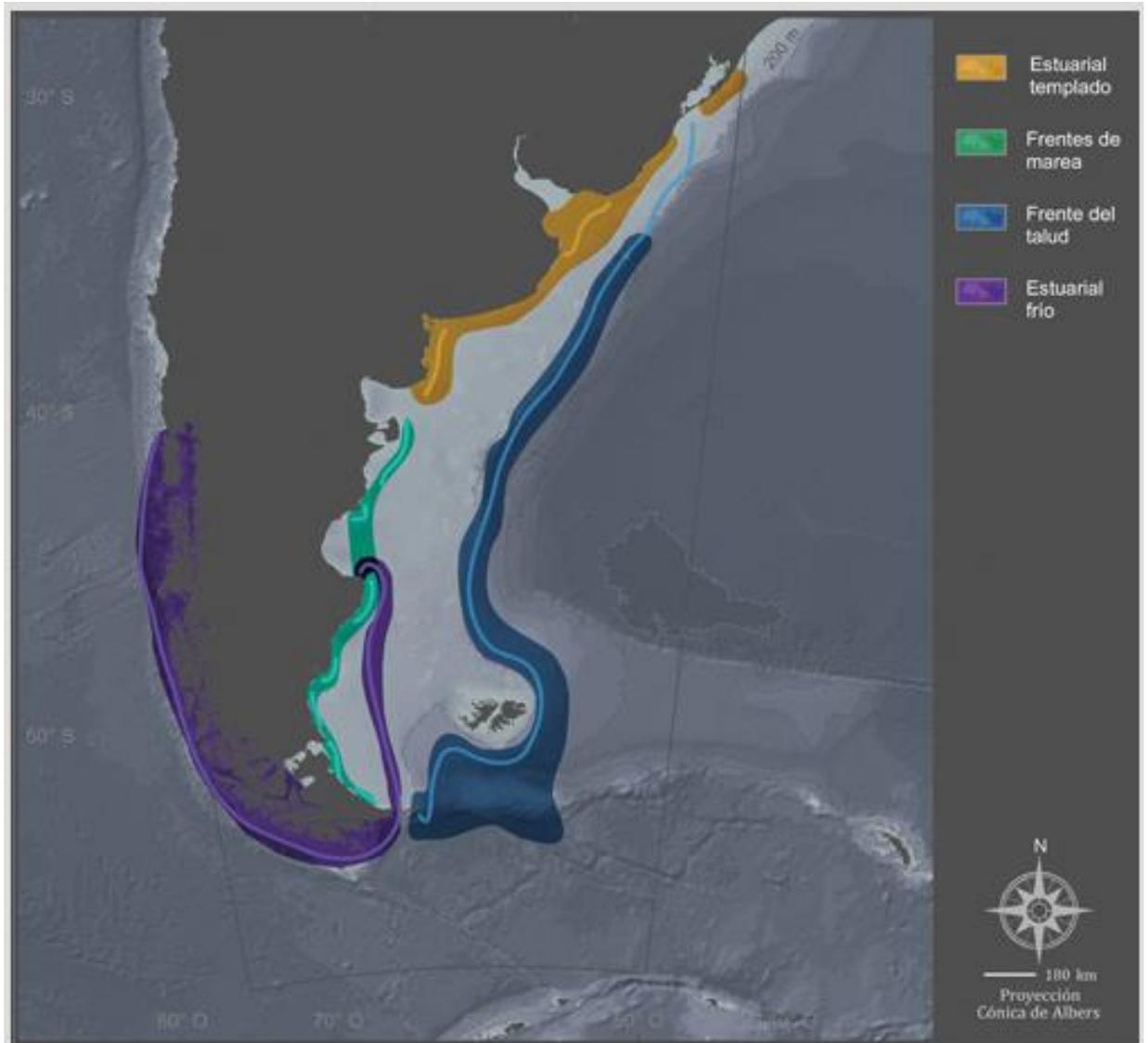


Figura 3. Frente estuarial templado (amarillo), frentes de marea (verde), frente del talud (azul) y frente estuarial frío (violeta). Diversos procesos (corrientes, rasgos del fondo, vientos, mareas, salinidad o temperatura) generan una mezcla vertical de las aguas que favorece el ascenso a la superficie de aguas ricas en nutrientes. Así se generan las áreas frontales, de alta producción fitoplanctónica. Los frentes de marea separan aguas costeras, mezcladas verticalmente, de aguas de plataforma media que en verano se encuentran fuertemente estratificadas. Los frentes oceánicos (como el del talud) están estrechamente vinculados a rasgos del fondo marino. Otros frentes significativos están asociados a descargas de baja salinidad, como los frentes estuariales de menor densidad que el agua de la plataforma. Fuente: Falabella *et al.* (2009).

## 1.2. Área de estudio

El área de estudio se encuentra ubicada entre los paralelos 39°- 42° S y meridianos 56°- 63° O desde ER hasta el frente del talud continental (Figura 4). Ambas zonas son consideradas de alto valor de conservación (Falabella, 2014; FAO, 2014).

### Hidrografía

El Rincón (38°30' - 41°30' S, 59° - 63° O) está conectado al oeste con el estuario de Bahía Blanca (EBB) y la bahía Anegada (Perillo, 1994). En la región norte posee profundidades que varían muy poco, ~15 m desde la costa a 100 km de distancia, y pendientes más marcadas en el sector sur, comenzando con 20 m y alcanzando valores de 50 m a los 100 km de distancia a la costa, siendo su límite externo en la isobata de 50 m (Guerrero, 1998). Las temperaturas al sur de 40° S son características de aguas de plataforma (SHN, 1981). En el sector norte, a la altura del EBB, la columna de agua presenta mayores temperaturas debido a la batimetría local y como resultado del calentamiento transferido por la atmósfera en primavera-verano, resultando temperaturas mayores a las de la plataforma adyacente (Guerrero y Piola, 1997).

El agua dulce que recibe es derivada de los ríos Negro y Colorado con una descarga promedio total de  $960 \text{ m}^3 \text{ s}^{-1}$  (Depetris *et al.*, 2005). También se encuentran bajo la influencia de aguas de plataforma que, por advección, migran desde el sector sur por la corriente media de plataforma (Brandhorst y Castello, 1971; Martos y Piccolo, 1988; Piola y Rivas, 1997; Díaz de Astarloa *et al.*, 1997).

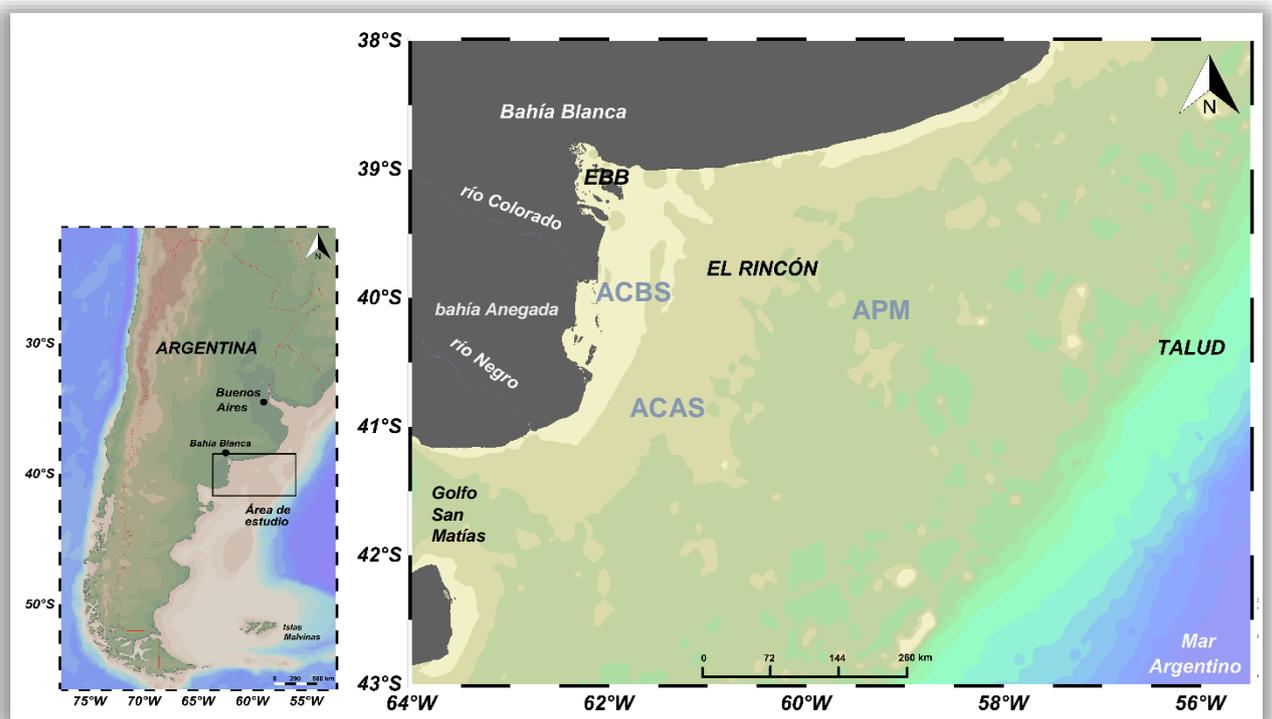


Figura 4. Mapa del área de estudio El Rincón – Talud. EBB: estuario de Bahía Blanca.

La presencia en la PCA de aguas de alta salinidad, originadas en el Golfo San Matías donde el balance entre la precipitación y la evaporación resulta negativo (Scasso y Piola, 1988; Martos y

Piccolo, 1988), incrementa el gradiente de salinidad que en interacción con las descargas fluviales de ambos ríos originan un frente salino (10.000 km<sup>2</sup>) el cual es paralelo a la línea de costa desde la boca del río Negro hasta Bahía Blanca (Guerrero y Piola, 1997; Guerrero, 1998) y presenta una estacionalidad débil. Como consecuencia del frente costero salino y de otros factores como el forzamiento mareal y los vientos, la columna de agua es verticalmente homogénea (Cuadrado *et al.*, 2002; Acha *et al.*, 2004). La circulación en la plataforma media en conjunto con estas aguas de alta salinidad origina otro frente más externo (Guerrero y Piola, 1997; Guerrero, 1998; Lucas *et al.*, 2005).

Existe un patrón de circulación local antihorario en ER, giro anticiclónico subsuperficial, producto de las corrientes débiles que generan un área de reposo (Palma *et al.*, 2004; Matano *et al.*, 2010; Auad y Martos, 2012), el cual es más intenso en primavera-verano que en invierno, pero con gran variabilidad interanual (Palma com. pers.). Presenta ciclos estacionales reversos, indicando la formación de un flujo hacia el noreste durante el otoño y un fortalecimiento de la circulación costera hacia el sudoeste durante la primavera (Martos y Piccolo, 1988; Carreto *et al.*, 1995; Lima *et al.*, 1996; Piola *et al.*, 2000).

Por otro lado, las aguas de surgencia en la región del talud son explicadas por la ocurrencia de remolinos de pequeña escala a lo largo del borde de la corriente de Malvinas, interacción de ondas costeras atrapadas que se propagan a lo largo del talud, la topografía del fondo, intrusiones de la corriente de Malvinas sobre la plataforma y la generación de ondas internas acopladas a fuertes vientos (Podestá, 1987; Fedulov *et al.*, 1990; Acha *et al.*, 2004; Matano y Palma, 2008; Miller *et al.*, 2011).

Datos satelitales revelan una banda a lo largo del borde de plataforma (39° S - 47° S) con elevadas concentraciones de clorofila que persisten desde la primavera hasta el otoño (Bertolotti *et al.*, 1996; Podestá, 1997; Carreto *et al.*, 2003 a; Armstrong *et al.*, 2004). La alta biomasa de fitoplancton asociada con el frente del talud a 38° S - 39° S se atribuyó a la renovación de nutrientes al mezclarse en la pendiente, donde las aguas subantárticas de la corriente de Malvinas son una fuente de macronutrientes, especialmente nitrato (Carreto *et al.*, 1995). Las floraciones comienzan en la primavera, probablemente dominadas por diatomeas, cuando la concentración de clorofila-a (clo-a) es máxima (Signorini *et al.*, 2006), pero a principios del verano austral hay indicios de un cambio en la comunidad de fitoplancton, con dominancia de fitoplancton productor de calcita y concentración moderada de clorofila (Brown y Yoder, 1994; Brown y Podesta, 1997; Signorini *et al.*, 2006).

### *Climatología*

Las variaciones climáticas producen cambios en la composición química y física del agua (salinidad y sedimentos en suspensión) alterando en principio la base de la cadena trófica marina (fitoplancton) y directa o indirectamente al zooplancton y las comunidades pelágicas (Delgado *et al.*, 2015). En general, el clima en el área de estudio se caracteriza por un paso continuo de sistemas de baja presión provenientes del oeste y suroeste (Piccolo, 1981). Sin embargo, una influencia importante en esta circulación atmosférica general es la presencia de un alto semipermanente sobre el Océano Atlántico suroccidental centrado en 30° S aproximadamente, el cual es el dominante de la mayor parte de la distribución eólica de la región (Martos y Piccolo, 1988).

### *Masas de agua*

Diversos autores han definido tres regímenes de masas de agua en el área de estudio (*e.g.* Guerrero y Piola, 1997; Lucas *et al.*, 2005; Perillo *et al.*, 2005), teniendo en cuenta la distribución horizontal de la salinidad en superficie, dado que las variaciones estacionales de este parámetro son pequeñas:

1- Aguas de plataforma media (APM): ocupan la parte central de la plataforma y su rango de salinidad varía de 33,4 a 33,6. Son aguas de estructura salina verticalmente homogénea que son limitadas al norte con aguas de baja salinidad del Río de la Plata y al oeste con aguas costeras de alta salinidad provenientes del Golfo San Matías.

2- Aguas costeras de baja salinidad (ACBS): en el sector de ER se registra mínimo relativo de salinidad (30-33,3) influenciado por las descargas de los ríos Negro y Colorado, que se extiende 400 km desde el sur hacia el norte paralelo a la línea de costa.

3- Aguas costeras de alta salinidad (ACAS): son aguas costeras con un máximo relativo de salinidad, originadas en el Golfo San Matías, centradas aproximadamente sobre la isobata de 50 m en el área de ER. Su rango varía entre 33,7 a 34,2 con una estructura verticalmente homogénea. En primavera-verano, las aguas del Golfo San Matías se extienden desde la boca del golfo hacia el este del sistema estuarial de ER permaneciendo durante todo el año.

### **1.3. Materia Orgánica Disuelta**

La materia orgánica disuelta (DOM) está compuesta por una mezcla heterogénea de compuestos orgánicos alóctonos y autóctonos, moléculas con pesos que van desde menores a 100 Da hasta mayores a 300.000 Da procedentes de procesos bióticos y abióticos. Incluye compuestos simples

(aminoácidos, vitaminas y ácidos grasos), biopolímeros complejos (como proteínas polisacáridos, lignina) y macromoléculas altamente complejas de composición no dilucidada completamente como sustancias húmicas de diferente grado de maduración. Es un componente clave en el ciclo global del carbono y el conocimiento sobre su composición y reactividad es crucial para comprender los factores que controlan su producción, transformación, transporte y acumulación (Ridgwell y Arndt, 2015).

Los principales procesos biogeoquímicos marinos dependen de la circulación oceánica y de las interacciones entre la región costera, la plataforma continental y el océano profundo (Figura 5). Los estuarios como enlace entre los sistemas terrestres y marinos ingresan material particulado y disuelto de origen continental o sistemas acuáticos terrestres, así como nutrientes que contribuyen a la productividad primaria autóctona. Se estima que se produce anualmente un flujo global total de carbono de la tierra al océano de aproximadamente 0,9 Pg C (1 Pg =  $10^{15}$  g) que consiste en ~0,2 Pg como carbono orgánico disuelto, 0,3 Pg como carbono inorgánico disuelto y hasta 0,4 Pg como carbono orgánico particulado (Painter *et al.*, 2018). En las últimas décadas, el cambio climático, la eutrofización y la intensificación de perturbaciones humanas en sistemas terrestres han contribuido al aumento de los ingresos de DOM terrestre (Massicotte *et al.*, 2017). La mayoría de la DOM que ingresa al medio marino es inmediatamente transformada por microheterótrofos marinos, oxidada por procesos fotoquímicos, o restringida a los sedimentos, mientras que la fracción que permanece en la columna de agua es modificada en escalas de tiempo que dependen de su reactividad o labilidad. (Repeta, 2015; Lonborg *et al.*, 2013).

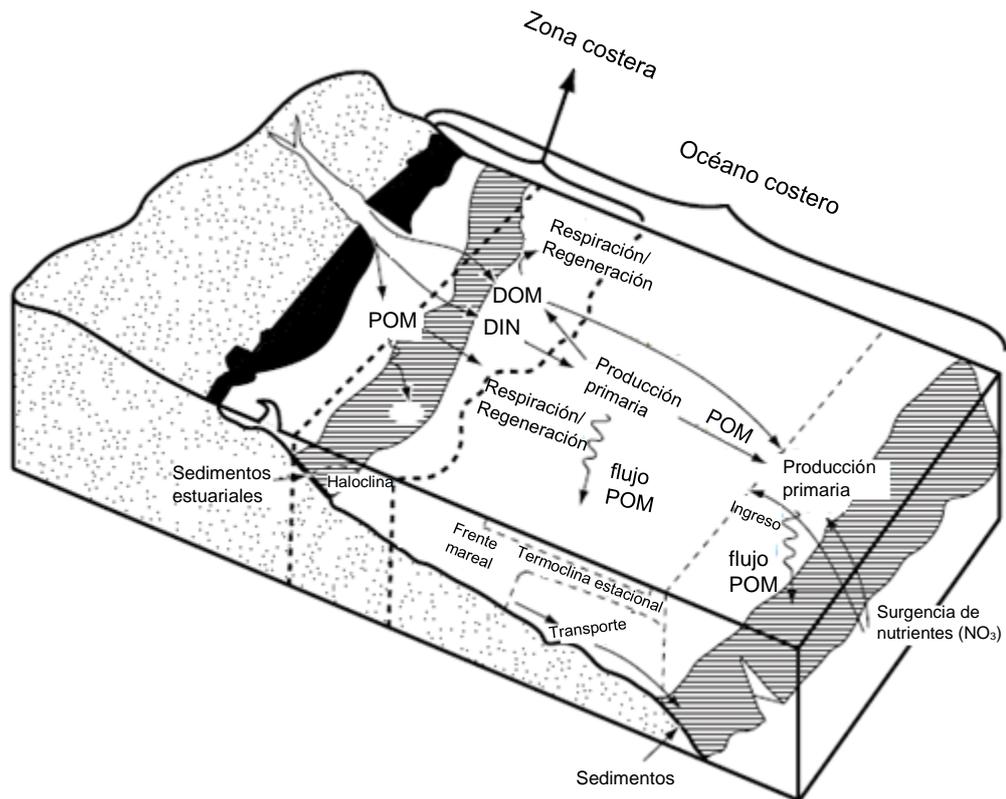


Figura 5. Esquema generalizado de las zonas del océano costero y, además algunos procesos biogeoquímicos claves que son esenciales en la interacción entre el continente y el océano. DIN: nitrógeno inorgánico disuelto. Fuente: modificado de Bianchi (2007).

En aguas oceánicas, la materia orgánica se produce principalmente en la zona eufótica y la producción neta de DOM resulta del desacoplamiento temporal y espacial de los procesos de producción y consumo biológicos *in situ*. Existen varios mecanismos responsables de la producción de DOM, que incluye exudados de fitoplancton, liberación y excreción mediadas por pastoreo, liberación por lisis debida a los virus, hidrólisis y solubilización de material particulado, y transformación y liberación bacteriana (Biddanda y Benner, 1997; Suttle, 2007; Jiao *et al.*, 2010).

La DOM modifica las propiedades ópticas de los cuerpos de agua (Pickard *et al.*, 2017; Cory y Kling, 2018), las reacciones fotoquímicas en los sistemas acuáticos son inducidas por la absorción de la radiación solar, particularmente en la región UV del espectro, y preferentemente afecta moléculas aromáticas de alto peso molecular derivadas de fuentes alóctonas (Opsahl y Benner, 1997, Sulzberger y Durisch-Kaiser, 2009). También participa en los procesos de transporte y biodisponibilidad de nutrientes, incluyendo oligoelementos (Mostofa *et al.*, 2013; Linkhorst *et al.*, 2017), por lo que el ciclo que determina la cantidad y calidad de la DOM influye en funciones ecológicas con importantes

consecuencias para el ambiente y sus servicios ecosistémicos (Kopprio *et al.*, 2015; Kubiszewski *et al.*, 2017).

Se estima que cada año el mar incorpora entre 15 y 25 Pg de DOM de diversas fuentes (Repeta, 2015). Todos los procesos de transformación dejan una huella en la composición de la DOM que puede sugerir las fuentes y sumideros de ésta y cuáles son los procesos principales de reciclado en la columna de agua. Aunque menos del 10 % de la composición de DOM ha sido identificada (Hansell *et al.*, 2009; Repeta, 2015) se ha avanzado en la caracterización de DOM lábil, semilábil y refractaria, contribuyendo a comprender cómo la composición está relacionada con el ciclo de la DOM (Repeta, 2015; Barrera *et al.*, 2017).

La DOM es operacionalmente definida como el material que atraviesa un filtro de fibra de vidrio con un tamaño de poro menor a 0,7  $\mu\text{m}$  de diámetro (Osburn y Bianchi, 2017) y si bien representa una cantidad de carbono aproximadamente diez veces mayor que la materia orgánica particulada, su estudio ha sido frecuentemente relegado por dificultades metodológicas. El tamaño y tipo de filtro es aceptado debido a sus características (permite ser muflado y es posible filtrar volúmenes aceptables de muestra) a pesar que algunas bacterias y virus tienen tamaños menores. Se requieren tamaños de poro menores a 0,2  $\mu\text{m}$  para excluir bacterias y menores a 10-15 nm para excluir virus (Repeta, 2015).

La fracción de la DOM que absorbe radiación ultravioleta y visible es denominada materia orgánica disuelta cromofórica o coloreada (CDOM), y un subconjunto de este grupo también exhibe fluorescencia (FDOM), y pueden caracterizarse y cuantificarse de forma relativa mediante estas propiedades ópticas (Nelson y Siegel, 2013). Las propiedades de la DOM de absorber luz y emitir fluorescencia constituyen marcadores ópticos comparables con los biomarcadores tradicionales usados en geoquímica, la diferencia es que los biomarcadores representan compuestos químicos específicos mientras que las señales de la DOM son producto de un grupo de compuestos que comparten determinadas propiedades y características (Stedmon y Nelson, 2015).

Numerosa bibliografía avala las técnicas espectroscópicas para caracterizar la DOM en diferentes ambientes (Coble, 2007; Dittmar y Stubbins, 2014; Clark *et al.*, 2016; Painter *et al.*, 2018) siendo la fluorescencia uno de los métodos analíticos más sensibles (Tanaka *et al.*, 2014) y adecuados para el análisis holístico de las familias de compuestos que componen la DOM.

#### **1.4. Antecedentes**

La PCA presenta ambientes de especial interés en la dinámica de la materia orgánica, particularmente los sectores desde el ecosistema costero de la plataforma bonaerense hasta la región

patagónica. ER posee zonas donde la producción de fitoplancton, zooplancton y biomasa bacteriana dependen predominantemente de la regeneración de nutrientes (Carreto *et al.*, 1995) con el nitrato como factor limitante (Carreto *et al.*, 1981; Carreto, 2001); mientras que otros sectores están conectados al ingreso de nutrientes a través de zonas frontales. Esto hace que la exportación de sustancias orgánicas e inorgánicas disueltas desde ríos, humedales y la interacción entre masas de agua tenga particular importancia como sostén de la producción primaria en las zonas costeras.

Garzón-Cardona (2016) estimó diferentes índices para inferir el grado de maduración de la DOM, estableciendo que la zona de ER, si bien posee sectores con materia orgánica recientemente producida (“fresca”), en gran parte del área estudiada, los índices utilizados muestran alta presencia de materia orgánica envejecida, transformada o refractaria. Esta característica es indicativa de zonas altamente regenerativas y posible sumidero funcional de carbono orgánico producto de la actividad bacteriana y asociada principalmente a la actividad del grupo Alfabroteobacterias (Garzón-Cardona *et al.*, 2018 en revisión).

Además del frente de ER, las regiones sudbonaerense y norpatagónica presentan algunos de los sectores con mayor producción primaria en la zona del frente del talud, que se prolonga hasta el inicio del verano, cuando el florecimiento primaveral a lo largo del mismo prácticamente se ha agotado (Romero *et al.*, 2006). A pesar de la alta productividad primaria y abundancia de fauna bentónica de interés comercial en la zona costera y de plataforma alrededor de 40° S (Dogliotti *et al.*, 2014), no existen investigaciones sistemáticas sobre la relación entre las componentes biológicas y las propiedades ópticas de la DOM que abarquen áreas frontales en esta región. Estudios recientes (Garzón-Cardona *et al.*, en preparación), con datos obtenidos en la campaña de primavera, (septiembre-octubre, 2016) muestran una estructura claramente definida de sectores de alta producción autótrófica en la zona cercana al talud y de elevada actividad heterotrófica (incorporación de leucina tritiada, <sup>3</sup>H-leucina, por bacterias) entre ésta y la zona costera, que hace necesario comprobar la hipótesis de una significativa advección de materia orgánica disuelta y particulada.

## 1.5. Hipótesis

Se propone como hipótesis de este trabajo de Tesis que los patrones de distribución de las propiedades ópticas de la DOM reflejan los aportes continentales de material disuelto por parte de los ríos Colorado y Negro como también del EBB, diferenciando la fracción procedente de reprocesamiento microbiano autóctono, así como su grado de transformación y distribución en ER y en el frente del talud, permitiendo inferir los principales procesos biogeoquímicos en la zona.

## **1.6. Objetivo general**

Identificar los procesos biogeoquímicos de un sistema productivo del Mar Argentino influenciado por aportes continentales, fenómenos frontales y de circulación mediante el análisis de las propiedades ópticas y caracterización espectral de la DOM como trazador de aportes terrígenos, origen de las masas de agua, circulación, mezcla y transformación.

## **1.7. Objetivos específicos**

1. Identificar las señales de los principales grupos de compuestos que definen las propiedades ópticas y obtener la distribución de los componentes específicos.
2. Estimar diferentes indicadores biogeoquímicos de origen y biodisponibilidad relacionados con la regeneración de nutrientes inorgánicos en la zona de ER y el frente de talud.
3. Analizar los cambios composicionales inferidos de las señales e índices espectrales calculados a partir de las matrices de excitación-emisión de fluorescencia y de los espectros de absorción molecular.
4. Relacionar las señales de la DOM con los parámetros hidrográficos y de circulación de la zona de estudio.

## CAPÍTULO II

### 2. Metodología de trabajo

#### 2.1. Recolección y preservación de muestras

Las muestras fueron colectadas durante la campaña oceanográfica a bordo del motovelero “Dr. Bernardo Houssay”, en septiembre-octubre del año 2016, en 29 estaciones (Figura 6). En todas las estaciones se tomaron muestras superficiales a 5 m, mientras que en las transectas TI y TIII se tomaron a diferentes profundidades (Tabla 1) que se eligieron según los perfiles verticales de fluorescencia *in situ*. Las muestras se filtraron a bordo empleando filtros de fibra de vidrio de 0,7  $\mu\text{m}$  de tamaño de poro, precombustionados 5 horas a 450 °C y almacenados en sobres de papel de aluminio. El filtrado fue colectado en viales de vidrio precombustionados como así también los filtros y almacenados a -20 °C hasta su análisis.

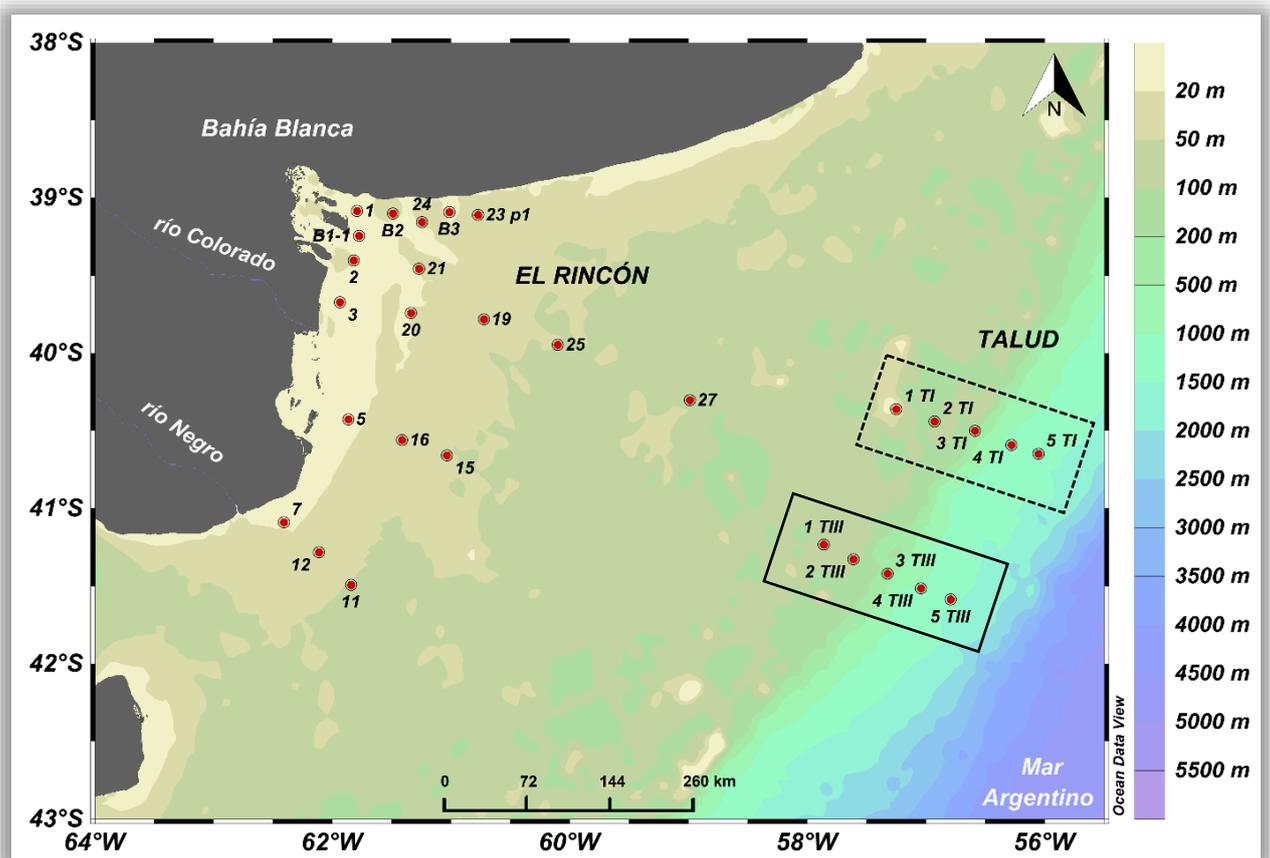


Figura 6. Mapa del área de estudio con la localización de las estaciones de muestreo. Línea punteada: transecta TI, línea continua: transecta TIII.

Tabla 1. Estaciones, fecha de recolección, ubicación, profundidad de muestreo y profundidad total.

Estaciones de muestreo	Fecha	Latitud (S)	Longitud (W)	Profundidad [m]	Profundidad al fondo [m]
1 TI	29/9/2016	40° 21' 40"	57° 16' 00"	5, 30, 80	98
2 TI	29/9/2016	40° 26' 27"	56° 55' 38"	5, 50, 80	91
3 TI	29/9/2016	40° 30' 03"	56° 32' 16"	5, 50, 100, 150	162
4 TI	29/9/2016	40° 48' 29"	56° 16' 36"	5, 50, 100, 500, 880	1146
5 TI	29/9/2016	40° 38' 57"	56° 03' 11"	5, 25, 50, 100, 500, 900	1298
1 TIII	30/9/2016	41° 14' 02"	57° 51' 38"	5, 16, 70	83
2 TIII	30/9/2016	41° 19' 42"	57° 36' 38"	5, 12, 50	99
3 TIII	30/9/2016	41° 25' 15"	57° 19' 58"	5, 50, 100, 320	365
4 TIII	30/9/2016	41° 30' 52"	57° 02' 32"	5, 30, 100, 500	1248
5 TIII	30/9/2016	41° 35' 14"	56° 47' 33"	5, 30, 100, 300, 900	1250
27	1/10/2016	40° 18' 13"	58° 59' 21"	5	81
25	1/10/2016	39° 56' 51"	60° 06' 00"	5	57
11	1/10/2016	41° 29' 31"	61° 50' 26"	5	44
12	2/10/2016	41° 17' 00"	62° 06' 42"	5	39
7	2/10/2016	41° 05' 27"	62° 24' 25"	5	20
5	2/10/2016	40° 25' 41"	61° 51' 53"	5	19
16	2/10/2016	40° 33' 38"	61° 24' 41"	5	30
15	2/10/2016	40° 39' 35"	61° 02' 00"	5	43
19	3/10/2016	39° 46' 57"	60° 43' 23"	5	38
20	3/10/2016	39° 44' 32"	61° 19' 12"	5	19
3	3/10/2016	39° 40' 26"	61° 56' 03"	5	14
23 p1	6/10/2016	39° 06' 37"	60° 46' 20"	5	10
B3	6/10/2016	39° 05' 33"	61° 00' 50"	5	8
24	6/10/2016	39° 09' 26"	61° 14' 39"	5	12
B2	6/10/2016	39° 06' 07"	61° 29' 16"	5	9,5
21	6/10/2016	39° 27' 29"	61° 16' 08"	5	17
2	7/10/2016	39° 24' 13"	61° 49' 09"	5	9
B1-1	7/10/2016	39° 14' 42"	61° 46' 26"	5	8,6
1	7/10/2016	39° 05' 07"	61° 47' 30"	5	9,9

## 2.2. Parámetros físicos

Los datos de salinidad, temperatura (°C), profundidad de la toma de muestra (m) y profundidad total de la estación (m) fueron obtenidos con un CTD (Sea Bird 911 plus) acoplado a una roseta oceanográfica de botellas Niskin. Con los datos obtenidos de temperatura y salinidad se calculó sigma t (kg m<sup>-3</sup>) para representar la densidad en su forma operativa:  $\sigma_t = \rho_0 - 1000$ .

### 2.3. Pigmentos fotosintéticos: clo-a y feopigmentos

La cuantificación de clo-a y feopigmentos se realizó según Holm-Hansen *et al.* (1965). Los pigmentos contenidos en el material particulado retenido en los filtros fueron extraídos con acetona:agua en relación 9:1 a -20° C durante 20 horas en oscuridad. El espectrofluorímetro (Shimadzu RF-5301) fue previamente calibrado con un estándar de clo-a pura (*Anacystis nidulans*) siguiendo el protocolo EPA 445 (Arar y Collins, 1997). Se obtuvieron las señales a las longitudes de onda de Excitación/Emisión (Ex/Em): 460/671 nm. La concentración se estimó haciendo uso de la corrección por feopigmentos, realizada por acidificación con HCl 0.1 M.

### 2.4. Caracterización de la FDOM

Los espectros para la caracterización de la FDOM se obtuvieron en un espectrofluorímetro SHIMADZU RF-5301. Las muestras fueron mantenidas a temperatura constante de 20 °C y se emplearon celdas de cuarzo de 1 cm. Las matrices fueron generadas a partir de los espectros de emisión obtenidos por excitación de las muestras entre 220 nm y 370 nm cada 10 nm registrando la emisión entre 230 nm y 600 nm cada 1 nm. La dispersión Raman fue corregida por sustracción del espectro de agua ultrapura en las mismas condiciones y para cada grupo de muestras. Como procedimiento preliminar y para minimizar el efecto de filtro interno, se controlaron las señales de absorbancia correspondientes, resultando todas menores a 0,02 unidades, no siendo necesaria la dilución de las muestras (Ohno, 2002; Huguet *et al.*, 2009; Gu y Kenny, 2009; Para *et al.*, 2010).

Las intensidades de fluorescencia de los principales fluoróforos asociados con la DOM se obtuvieron a partir de las señales identificadas en los rangos espectrales según Tabla 2. También se obtuvieron los índices de humificación (HIX) y de actividad biológica (BIX) (Tabla 3). Las figuras correspondientes a la distribución superficial y vertical de los picos característicos de fluorescencia son presentadas en unidades arbitrarias (u.a). Las intensidades de las señales fueron transformadas a Unidades Raman (UR) considerando el área entre 381-426 nm de la señal de emisión del agua ultrapura a una excitación de 350 nm según Murphy *et al.* (2011).

Tabla 2. Nomenclatura empleada para identificar las señales de fluorescencia, longitudes de onda de excitación y emisión y descripción del tipo de compuesto asociado. Fuente: Coble (1996).

Abreviatura	$\lambda$ excitación [nm]	$\lambda$ emisión [nm]	Descripción	Fuente
C	320-360	420-460	Húmico	Alóctono-Terrestre
A	260	400-460	Húmico/Fúlvico	Alóctono-Terrestre/ Autóctono-Marino
M	290-310	370-410	Húmico	Autóctono-Marino
B	275	305	Proteínico (Tirosina)	Autóctono
T	275	340	Proteínico (Tryptófano)	Autóctono

Tabla 3. Nomenclatura empleada para identificar los índices utilizados en fluorescencia y las fórmulas correspondientes.

Abreviación	Nombre	Fórmula (Ex/Em)
HIX <sup>a</sup>	Índice de humificación	$\frac{255 / \int 435 - 480}{255 / \int 300 - 345}$
BIX <sup>b</sup>	Índice de actividad biológica	$\frac{310 / 380}{310 / 430}$

<sup>a</sup>Zsolnay *et al.* (1999); <sup>b</sup>Huguet *et al.* (2009).

## 2.5. Caracterización de la CDOM

Los espectros de absorbancia fueron obtenidos empleando un espectrofotómetro doble haz (UV-Vis, Cary 60 Agilent Technologies) usando celdas de cuarzo de 10 cm. La línea de base fue corregida antes de cada análisis y se realizaron escaneos de las muestras entre 200 y 800 nm con incrementos de 1 nm empleando agua ultrapura como referencia. A las longitudes de onda seleccionadas se obtuvieron los coeficientes de absorción usando la siguiente ecuación:

$$a_{\lambda} = \frac{2.303 A_{\lambda}}{l}$$

Donde  $l$  es la longitud del camino óptico expresado en metros y  $A_\lambda$  es la absorbancia a la longitud de onda  $\lambda$ . En este trabajo se seleccionaron  $a_{\text{CDOM}}$  como representativo de la CDOM total (Gueguén *et al.*, 2015; Stubbins *et al.*, 2015), 254 nm como longitud de onda de referencia dentro del espectro de UV-A (Nelson y Siegel, 2002; Gueguén *et al.*, 2015; Stubbins *et al.*, 2015) y 440 nm debido a que es la longitud de onda de referencia para las determinaciones de CDOM por satélite (Siegel *et al.*, 2005; Heim *et al.*, 2014; Gonçalves-Araujo *et al.*, 2015; Gueguén *et al.*, 2015; Harvey y Kratzer, 2015; Osburn *et al.*, 2016.). Las pendientes espectrales entre 275 y 295 nm ( $S_{275-295}$ ) y entre 350 y 400 nm ( $S_{350-400}$ ) se calcularon mediante una regresión lineal estándar de los datos de absorción transformados mediante logaritmo (Blough y Del Vecchio, 2002; Helms *et al.*, 2008; Hansen *et al.*, 2016) (Tabla 4).

Tabla 4. Descripción de las propiedades ópticas de absorción basadas en la composición comúnmente utilizadas.

<b>Medidas de absorción</b>	<b>Cálculo</b>	<b>Significado/Propósito</b>
$a_{\text{CDOM}} [\text{m}^{-1}]$	$\Sigma a_{250-450}$	Estimativo de DOC <sup>1</sup> .
$a_{254} [\text{m}^{-1}]$	$a_{254} = \frac{2.303 A_{254}}{l}$	Correlaciona directamente con DOC. Estimativo de la cantidad total de DOM.
$a_{440} [\text{m}^{-1}]$	$a_{440} = \frac{2.303 A_{440}}{l}$	Predictivo de DOC. Señal empleada por sensores remotos.
$S_{275-295}, S_{350-400} [\text{nm}^{-1}]$	Regresión lineal estándar de los datos de absorción y transformados mediante logaritmo.	Valores de S más altos indican material de bajo peso molecular y/o disminución de la aromaticidad.

<sup>1</sup> Carbono Orgánico Disuelto

## 2.6. Análisis de datos

Las figuras de distribuciones horizontal y vertical, área de estudio, diagrama T-S y las correlaciones fueron creadas empleando el software Ocean Data View (Schlitzer, 2016). Este programa se utiliza principalmente para el análisis y la visualización de datos oceanográficos. El área de estudio cuenta además con la batimetría, que se encontró disponible en dicho programa. Los gráficos de cajas, histogramas y el análisis estadístico fueron realizados empleando el software Origin Pro 8.

## CAPÍTULO III

### 3. Resultados

#### 3.1. Parámetros físicos y características hidrográficas

A partir de la información obtenida se realizó un análisis de la distribución de temperatura y salinidad superficial del agua de mar como así también se observó la variación de ambas en el perfil vertical. La temperatura superficial del mar (registrada a partir de las muestras obtenidas a 5 m de profundidad) presentó una disminución gradual desde ER hacia el talud (Figura 7). Además, se observa que en la zona de ER la distribución de temperatura superficial presentó una variación menor al talud en relación con la distancia.

En la zona de ER el valor máximo de temperatura alcanzado fue de 13,35 °C, el cual se registró en la zona costera en la estación B1-1, cuya profundidad al fondo marino en ese lugar es de 8,6 m. En cambio, el mínimo valor de temperatura superficial alcanzado fue de 8,78 °C y se obtuvo en la estación 27, cuyo sustrato marino se encuentra a 81 m de profundidad. El promedio de temperaturas obtenido fue de  $12,01 \pm 1,09$  °C, considerando las 19 estaciones de ER, las cuales corresponden a un rango de profundidades que varían desde 8,6 m hasta 81 m.

Por otra parte, en las transectas TI y TIII, que abarcan 10 estaciones entre los 83 m y 1298 m de profundidad total, la temperatura superficial se encontró en un rango entre 5,27 °C y 8,78 °C, mientras que la distribución vertical para TI y TIII alcanzó valores mínimos de 2,95 °C y 2,86 °C en las muestras colectadas a los 900 m, en las estaciones que poseen 1298 m y 1250 m de profundidad respectivamente (Figura 8).

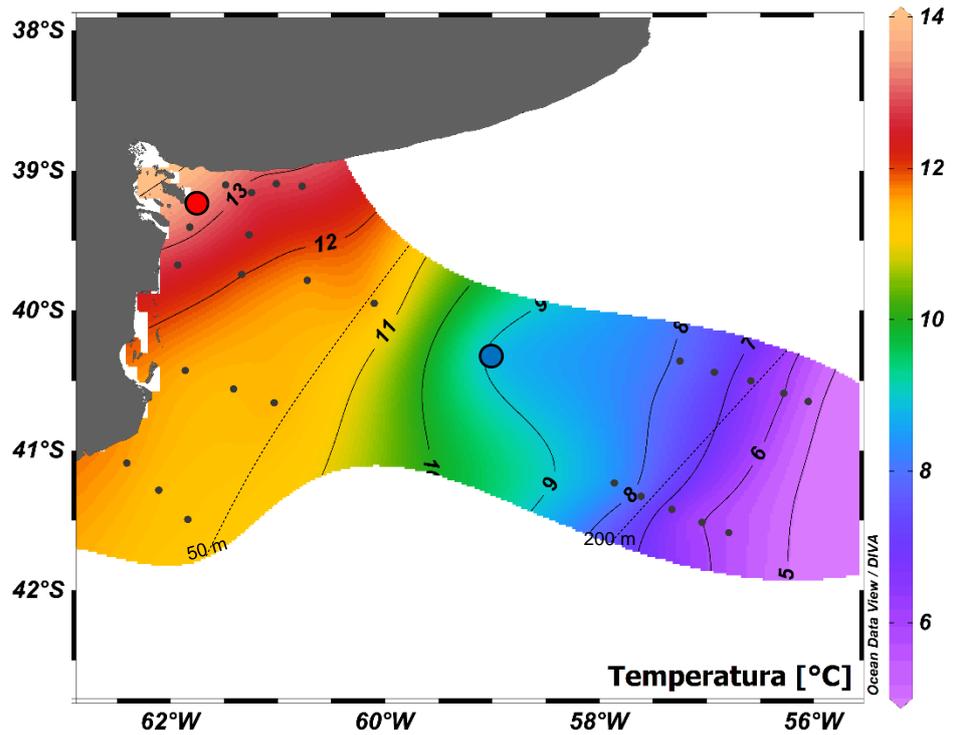


Figura 7. Distribución superficial de temperatura. Valores máximo y mínimo en ER en estaciones B1-1 (círculo rojo) y 27 (círculo azul), respectivamente.

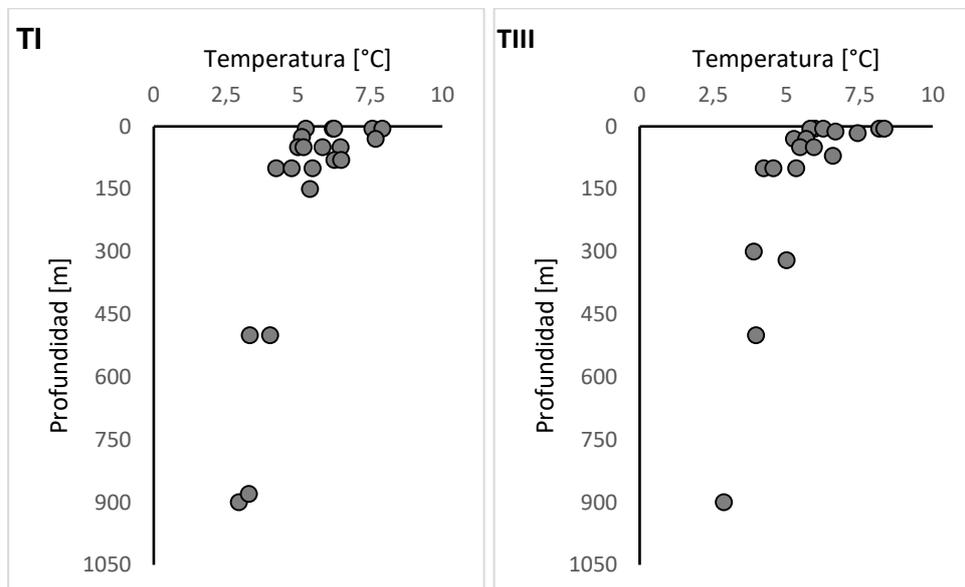


Figura 8. Perfil vertical de temperatura en la zona del talud continental correspondiente a la TI y a la TIII.

La salinidad superficial en ER presentó una distribución en el rango 32,7 y 34,2 (Figura 9) con un promedio de  $33,5 \pm 0,5$  mientras que en la zona del talud varió entre 33,7 y 34,0 con un promedio de  $33,9 \pm 0,1$ . La diferencia de salinidad en las distintas zonas de ER es debido al ingreso de agua dulce por los ríos Colorado y Negro y al aporte del EBB. A su vez, los mayores valores observados

en el sudoeste de ER (estaciones 11 y 12) son producidos por el ingreso de aguas desde el sur, que provienen desde la zona del Golfo San Matías, las cuales son más salinas debido a que predomina la evaporación por sobre la precipitación. Los valores mínimos se encuentran en la estación 7 (desembocadura del río Negro) y en la estación 2 perteneciente al EBB. Estos valores coinciden con los valores reportados por Guerrero y Piola (1997) y Lucas *et al.* (2005). Debido a las diferencias de salinidades se han definido tres masas de agua en la zona (Figura 9): 1) aguas costeras de baja salinidad (ACBS) entre 32,5 y 33,5 en ER, influenciado por los aportes de los ríos Negro y Colorado, 2) aguas costeras de alta salinidad (ACAS) que poseen un máximo relativo de salinidad originado en el Golfo San Matías, se ubican centradas en la isobata de 50 m en ER y su rango de salinidad es entre 33,7 y 34,3, y 3) aguas del frente del talud (AFT) que ocupan la parte externa de la plataforma y el talud, su rango de salinidad varía entre 33,7 y 34,3. Se puede visualizar también en la plataforma media una zona con aguas de baja salinidad que formaría parte de una masa de agua que ha sido definida por Guerrero y Piola (1997) como una zona de estructura salina verticalmente homogénea que limita al norte con aguas de baja salinidad del Río de la Plata y al oeste con aguas de alta salinidad del Golfo San Matías.

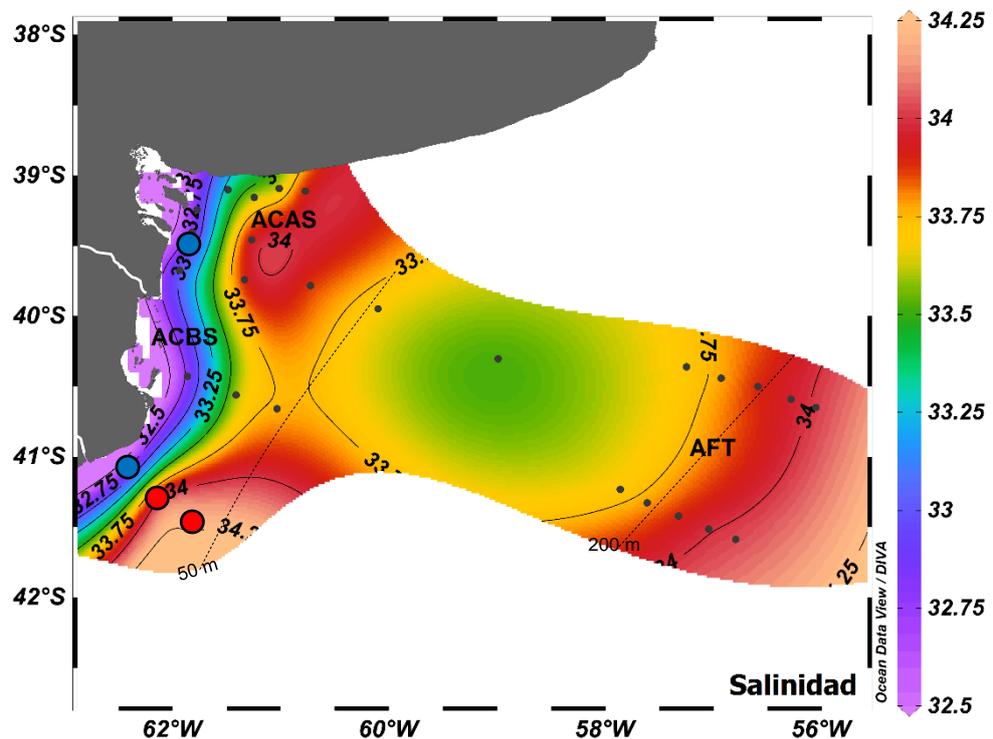


Figura 9. Distribución superficial de salinidad. Masas de agua presentes en la plataforma bonaerense. ACBS: aguas costeras de baja salinidad, ACAS: aguas costeras de alta salinidad, AFT: aguas del frente del talud. Los valores más elevados en las estaciones 11 y 12 (círculo rojo) y los menores en las estaciones 7 y 2 (círculo azul).

En las transectas del frente del talud, los perfiles de salinidad aumentan progresivamente con la profundidad, indicando valores mínimos en la capa superficial en la TIII (estación 1 TIII) y a 30 m en la TI (estación 1 TI) y máximos de 34,3 en la estación 5 TI a 900 m de profundidad y de 34,4 en la estación 5 TIII a la misma profundidad (Figura 10).

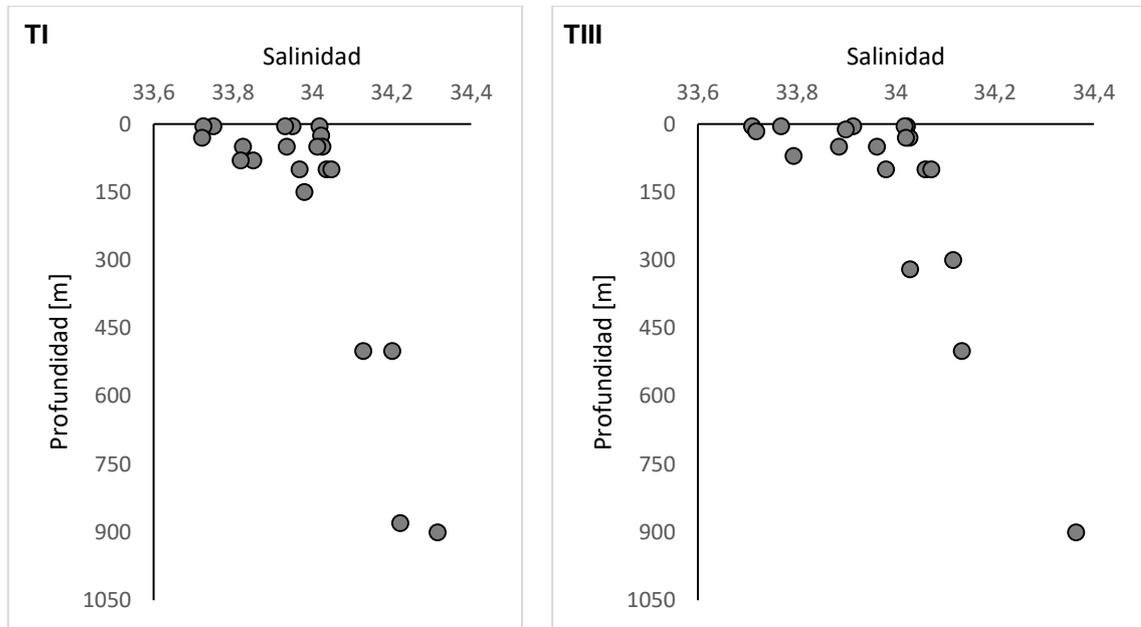


Figura 10. Perfil vertical de salinidad en la zona del talud continental correspondiente a la TI y a TIII.

### 3.2. Pigmentos fotosintéticos: clo-a y feopigmentos

#### *Distribución superficial*

La concentración superficial de clo-a y de feopigmentos presentó una correlación significativa ( $r = 0,91$ ,  $n = 29$ ,  $p < 0,001$ ) en todo el área de estudio. Las mínimas concentraciones de pigmentos (clo-a,  $0,31 \mu\text{g L}^{-1}$ ; feopigmentos,  $0,23 \mu\text{g L}^{-1}$ ) se observaron en las estaciones B2 y 21 respectivamente, ubicadas en el noroeste de ER. Las máximas concentraciones fueron encontradas en la zona de transición hacia el talud continental en las estaciones 2 TI (clo-a,  $14,1 \mu\text{g L}^{-1}$ ) y 2 TIII (feopigmentos,  $13,1 \mu\text{g L}^{-1}$ ). En ER el valor promedio de clo-a fue de  $1,30 \pm 0,89 \mu\text{g L}^{-1}$  mientras que en el talud fue de  $6,08 \pm 4,35 \mu\text{g L}^{-1}$ . Los valores más elevados en la zona de transición hacia el talud son consistentes con la persistencia del frente de dicho accidente geográfico (Figura 11 A y B). En la imagen satelital de la distribución de clo-a en primavera (Figura 12) muestra el área altamente productiva (Falabella *et al.*, 2009).

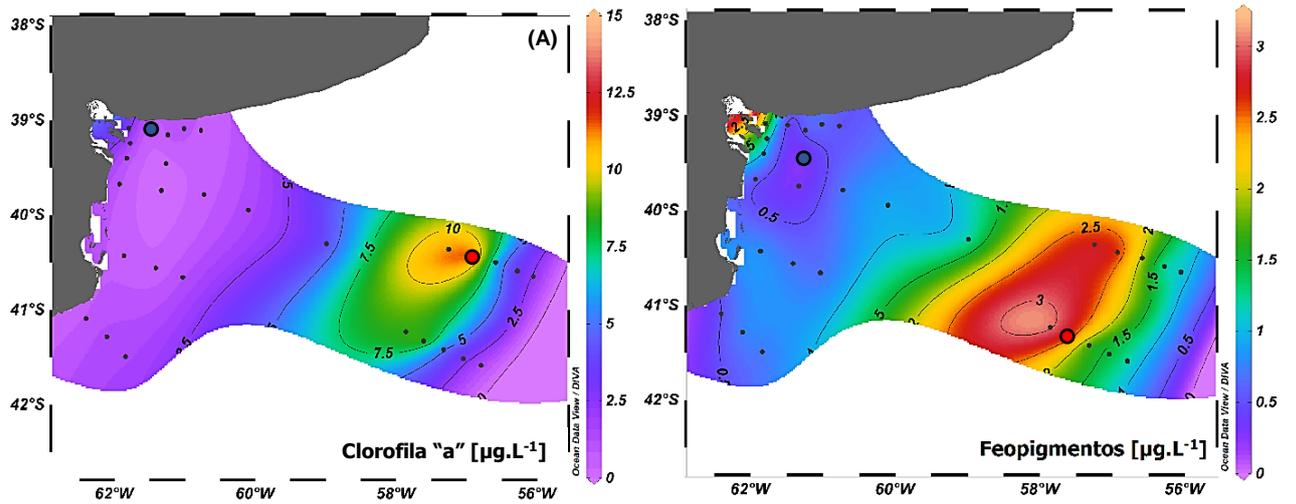


Figura 11. Distribución superficial de: A) clorofila-a y B) feopigmentos. Valores máximos en las estaciones 2 TI y 2 TIII (círculo rojo) y mínimos en las estaciones B2 y 21 (círculo azul).

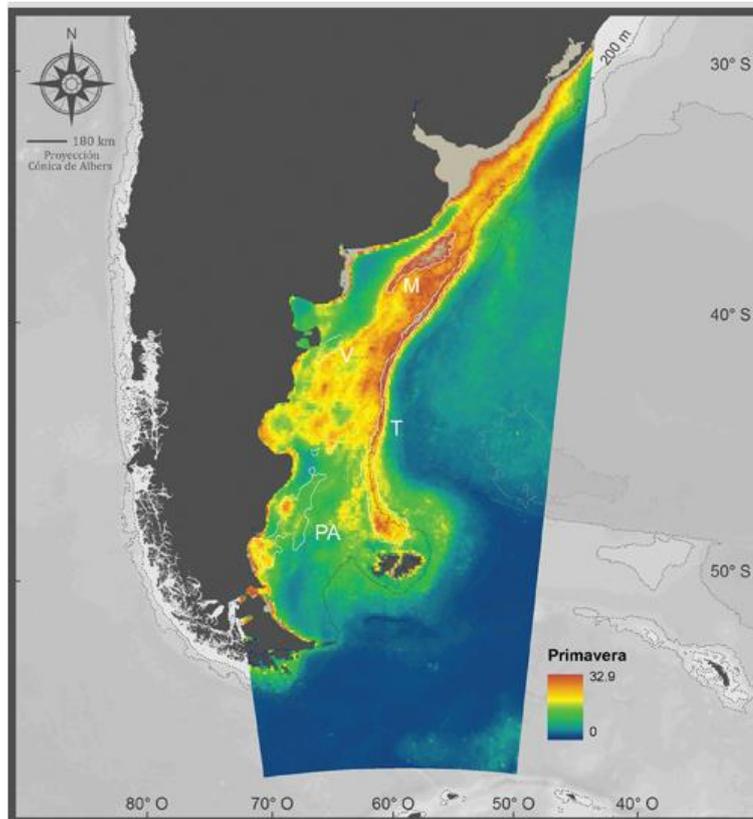


Figura 12. Productividad en primavera (octubre-diciembre). Concentración de clo-a en  $\text{mg m}^3$ . Frente del talud (T), Plataforma Media (M), Valdés (V) y Patagonia Austral (PA). Fuente: Falabella *et al.* (2009).

*Distribución vertical*

En ambas transectas tanto la clo-a como los feopigmentos (Figura 13), alcanzaron sus valores máximos en la capa superficial (TI) y subsuperficial (TIII). La TI presentó un máximo de  $14,05 \mu\text{g L}^{-1}$  en la estación 2 TI a 5 m. Mientras que la TIII alcanzó un máximo de  $20,18 \mu\text{g L}^{-1}$  en la estación 2 TIII a 12 m de profundidad. Al igual que con la clo-a, los feopigmentos se encontraron en mayor concentración en la TIII que en la TI, alcanzando valores máximos de hasta  $4,22 \mu\text{g L}^{-1}$  en la TIII y de  $3,78 \mu\text{g L}^{-1}$  en la TI, correspondientes a las mismas estaciones y profundidades que la clo-a 2 TIII y 2 TI respectivamente.

Ninguna muestra superior a 100 m de profundidad presentó valores de clo-a y feopigmentos mayores a  $1,00 \mu\text{g L}^{-1}$  (Figura 13 A, B, E y F), por lo cual se realizó un aumento de los gráficos para apreciar mejor la distribución de los pigmentos fotosintéticos en los primeros metros de la columna de agua en ambas transectas (Figura 13 C, D, G y H).

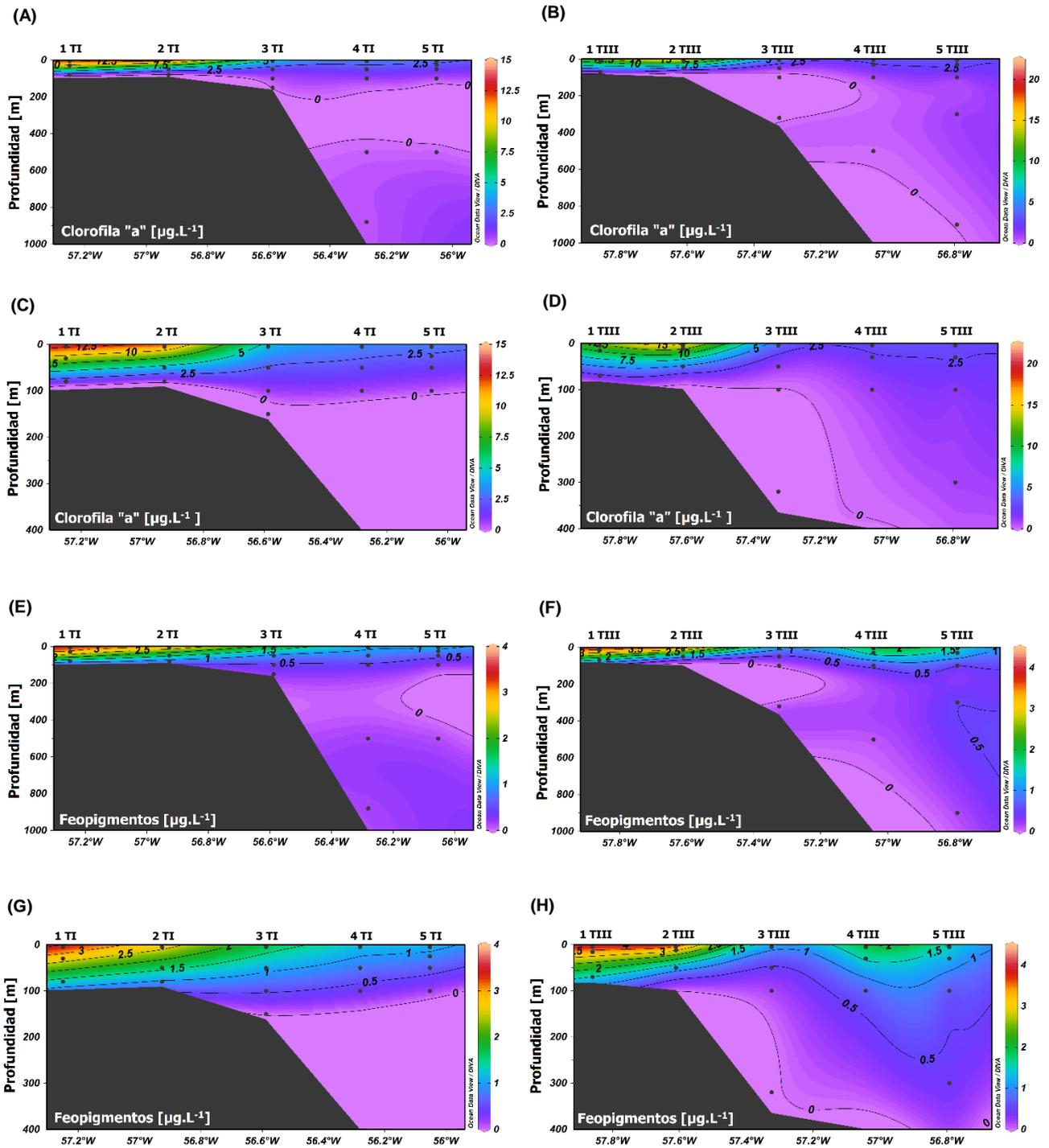


Figura 13. Distribución vertical de clorofila-a y feopigmentos hasta 1000 m de profundidad (A, B, E y F) y hasta 400 m de profundidad (C, D, G y H).

### 3.3. Propiedades ópticas

#### 3.3.1. FDOM

##### - Bandas características

Se identificaron 5 señales fluorescentes atribuibles a la DOM en todas las estaciones de muestreo. Las bandas fueron las tradicionalmente identificadas como picos C (Ex/Em:  $320 \pm 5$  nm/430-435 nm), A (Ex/Em:  $260 \pm 5$  nm/420-430 nm) y M (Ex/Em:  $310 \pm 5$  nm/380-385 nm) correspondientes a la FDOM con características húmicas y los picos B (Ex/Em:  $270 \pm 5$  nm/300-305 nm) y T (Ex/Em:  $270 \pm 5$  nm/330-345 nm) pertenecientes a la FDOM de origen proteínico.

##### - Compuestos húmicos

###### *Distribución Superficial*

Los compuestos que contribuyen a la señal denominada pico C tienen una distribución ubicua y son de carácter refractario. Esta señal, perteneciente al rango de excitación UV-A, se encuentra presente en muestras de agua dulce, costeras y en el océano profundo. Su compleja composición es reflejada en el amplio rango de longitudes de onda de excitación y emisión donde se obtiene la máxima señal. Se asigna a sustancias húmicas terrestres, las cuales, en su mayoría decaen en zonas de transición costeras, sin embargo, una fracción persiste en el tiempo, suficiente para ser transportada al océano abierto donde continúa la transformación y la degradación.

En el área de estudio, el pico C presentó la señal máxima de 6,77 u.a (0,044 UR) en la estación 1, representativa del ingreso de aguas del EBB. El 21 % de los datos (n=6) corresponden a intensidades mayores a 4,00 u.a (0,026 UR) y se encuentran en la pluma del EBB. La señal disminuye hacia aguas oceánicas. En la zona del talud, se hallan las intensidades más bajas, en todos los sitios de la TIII y en la zona de transición de la TI (estaciones 1 y 2), alcanzando su valor mínimo de 0,97 u.a (0,006 UR) en la estación 4 TIII. Las estaciones 3, 4 y 5 de la TI tienen valores intermedios, entre 2,50 u.a (0,016 UR) y 3,00 u.a (0,019 UR). El valor promedio observado en ER fue de  $3,69 \pm 1,10$  u.a ( $0,024 \pm$  UR) mientras que en el frente del talud fue de  $2,01 \pm 0,64$  u.a ( $0,013 \pm 0,004$  UR) (Figura 14.A).

El pico A está constituido por un grupo de moléculas con rango de excitación en el UV-C y refleja las señales generadas mayoritariamente por ácidos fúlvicos. Las intensidades mayores que van entre 12,00 u.a (0,078 UR) y 20,00 u.a (0,130 UR) que corresponden al 21 % de los datos (n=6), se

localizan en la pluma del EBB y el valor máximo fue de 19,88 u.a (0,129 UR). Valores intermedios entre 9,00 u.a (0,058 UR) y 12,00 u.a (0,078 UR) se obtuvieron en las estaciones de ER por debajo de los 39,4° S constituyendo el 48 % de los datos. Las menores intensidades corresponden a las estaciones ubicadas en la zona de transición y frente del talud (n = 9). Se destaca una zona de elevadas intensidades, entre 10,50 u.a (0,068 UR) y 12,00 u.a (0,078) en el talud representada por los sitios 2 y 3 de la TI y la estación 5 de la TIII. Los promedios observados fueron de  $11,66 \pm 2,89$  u.a ( $0,076 \pm 0,019$  UR) para ER y de  $8,07 \pm 2,38$  u.a ( $0,052 \pm 0,015$  UR) para el frente del talud (Figura 14.B).

La señal del pico M, rango de excitación UV-B, representa al grupo de compuestos húmicos autóctonos, de menor grado de insaturación que los contribuyentes a los picos A y C. El rango de intensidades se distribuye entre 2,20 u.a (0,014 UR) y 12,80 u.a (0,083 UR). A diferencia de los picos C y A, los valores que corresponden a la pluma del EBB se encuentran en un amplio rango.

Hay dos zonas de valores elevados, entre 6,00 u.a (0,039 UR) y 14,00 u.a (0,091 UR), una zona representada por las estaciones 1, 2 y B1-1 ubicadas en la salida del EBB, y la otra en el talud, en la estación 3 TI, donde también se obtuvieron las concentraciones elevadas de clo-a (Figura 11.a). La señal mínima fue de 2,19 u.a (0,014 UR) y se localizó en el mismo sitio que la correspondiente a los picos C y A, estación 4 TIII. En el frente del talud se halló un valor promedio del pico M mayor que en ER,  $5,78 \pm 3,30$  u.a ( $0,038 \pm 0,021$  UR) y  $5,19 \pm 1,33$  u.a ( $0,034 \pm 0,009$  UR) (Figura 14.C).

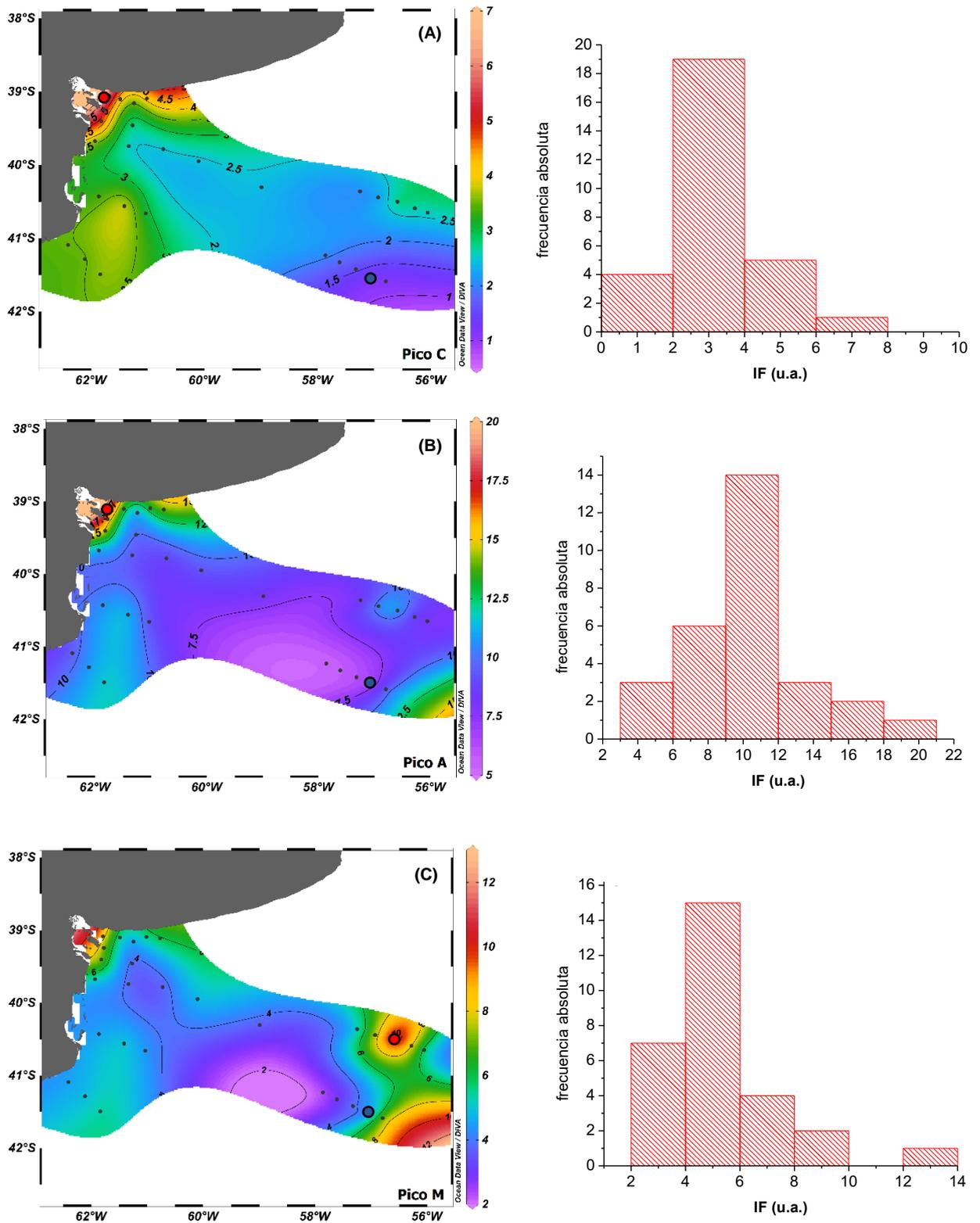


Figura 14. Distribución superficial de las señales e histogramas de frecuencia absoluta de las intensidades de fluorescencia de los compuestos húmicos (u.a.) correspondientes a las bandas A) pico C, B) pico A y C) pico M. Valores máximos en las estaciones 1 y 3 TI (círculo rojo) y mínimos en la estación 4 THH (círculo azul).

*Distribución vertical*

La señal del pico C presentó máximos en los primeros metros de profundidad, hasta ~25 m en la TI y hasta ~100 m en la TIII, donde comienza a disminuir paulatinamente hasta ~500 m, luego se observó un aumento de la señal cercano al fondo. Un valor promedio de  $1,71 \pm 0,57$  u.a ( $0,011 \pm 0,004$  UR) se presentó en la TI con un máximo de 3,09 u.a ( $0,020$  UR) y mínimo de 1,08 u.a ( $0,007$  UR), mientras que el valor promedio en la TIII fue de  $1,28 \pm 0,43$  u.a ( $0,008 \pm 0,003$  UR), máximo de 2,16 u.a ( $0,014$  UR) y mínimo de 0,70 u.a ( $0,005$  UR) (Figura 15 A y B).

La señal del pico A reflejó valores máximos en las estaciones ubicadas al oeste de  $56,6^\circ$  O de la TI disminuyendo ligeramente hacia el este. En general, la intensidad de las señales es mayor en aguas superficiales y subsuperficiales, mínima en profundidades intermedias, y aumenta ligeramente en las muestras de las mayores profundidades (Figura 15 C y D). El valor promedio fue de  $6,35 \pm 2,38$  u.a ( $0,041 \pm 0,015$  UR) en la TI y de  $5,73 \pm 1,53$  u.a ( $0,037 \pm 0,010$  UR) en la TIII.

La señal del pico M en la TI exhibió valores elevados en la superficie con un máximo de 12,76 u.a ( $0,082$  UR) a 5 m, disminuyendo en profundidad. En cambio, en la TIII, si bien también se observaron los valores máximos en la capa superficial, se pudo visualizar sobre el borde del talud entre ~400-850 m un núcleo de intensidad elevada (Figura 15 E y F).

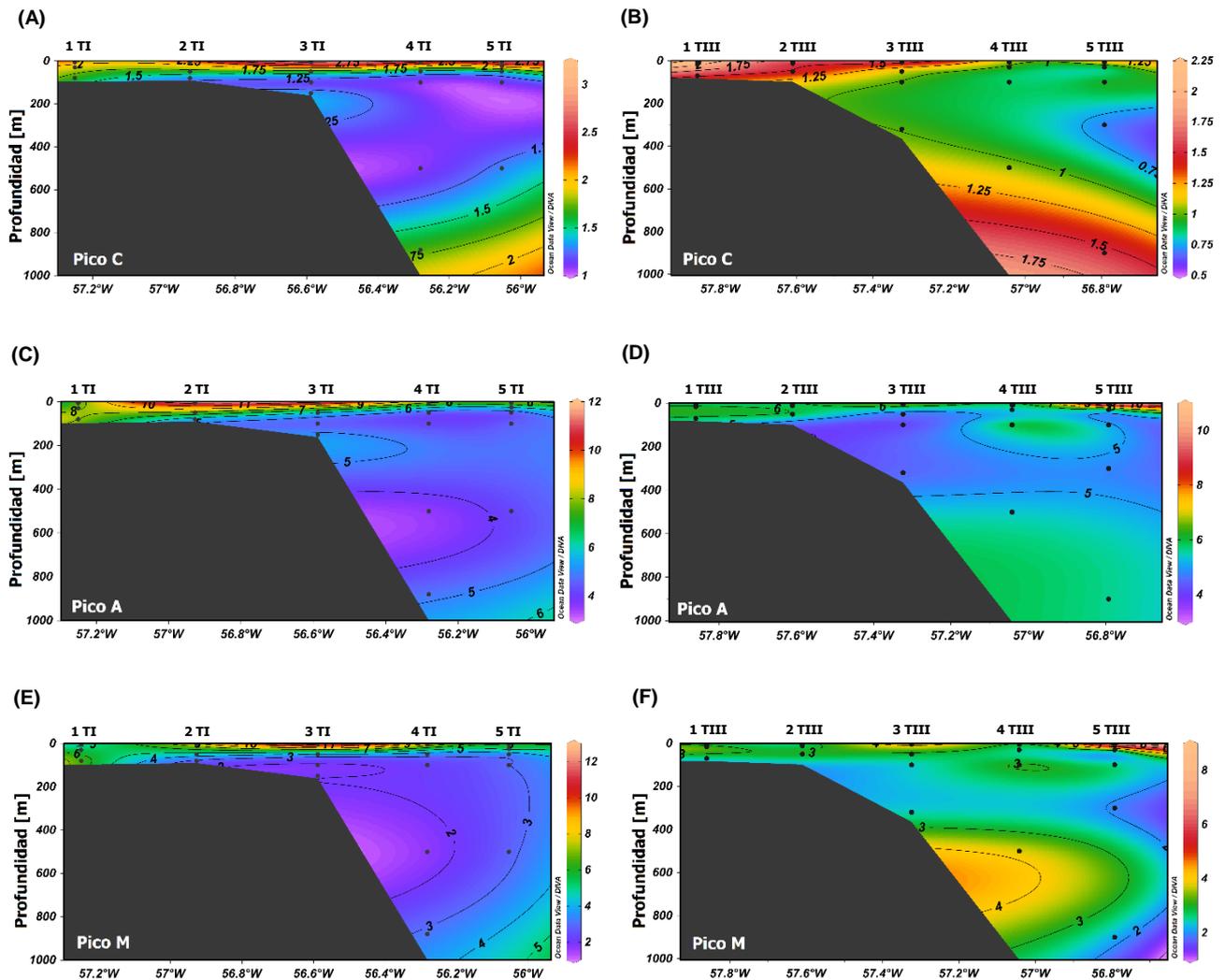


Figura 15. Distribución vertical de las señales de los compuestos húmicos (u.a) correspondientes a las bandas A) pico C en la TI, B) pico C en la TIII, C) pico A en la TI, D) pico A en la TIII, E) pico M en la TI y F) pico M en la TIII.

### - Compuestos de origen proteínico

Las señales que se asocian con aminoácidos libres o unidos a proteínas se identifican como picos T y B, ambas con rango de excitación UV-C. Las longitudes de onda de excitación y emisión similares a triptófano (pico T) se asocia a DOM de origen reciente, relativamente inalterado, de carácter lábil. Mientras que el pico B, similar a la tirosina, se relaciona con material más degradado (Mopper y Schultz, 1993; Yamashita y Tanoue, 2003; Stedmon y Markager, 2005; Fellman *et al.*, 2008).

### *Distribución Superficial*

La señal superficial proveniente del pico B (Figura 16.A) reflejó un máximo de 14,42 u.a (0,094 UR) en la estación 3 TI, donde prevalecen compuestos de origen proteínico que han sufrido transformación biológica y/o fisicoquímica. Esta señal presentó un mínimo de 1,71 u.a (0,011 UR) en la estación 20 ubicada en ER. El valor promedio en ER fue de  $3,31 \pm 1,05$  u.a ( $0,021 \pm 0,007$  UR), mientras que en el frente del talud alcanzó un valor de  $4,72 \pm 3,86$  u.a ( $0,031 \pm 0,025$  UR).

La señal del pico T (Figura 16.B) presentó elevadas intensidades en la zona de transición del talud. La mínima señal fue de 2,80 u.a (0,018 UR) y se halló al norte de  $40^\circ$  S en la estación 24. Los valores promedios fueron menores en ER ( $7,59 \pm 3,52$  ( $0,049 \pm 0,023$  UR)) que en el frente del talud ( $19,44 \pm 13,24$  u.a ( $0,126 \pm 0,086$  UR)).

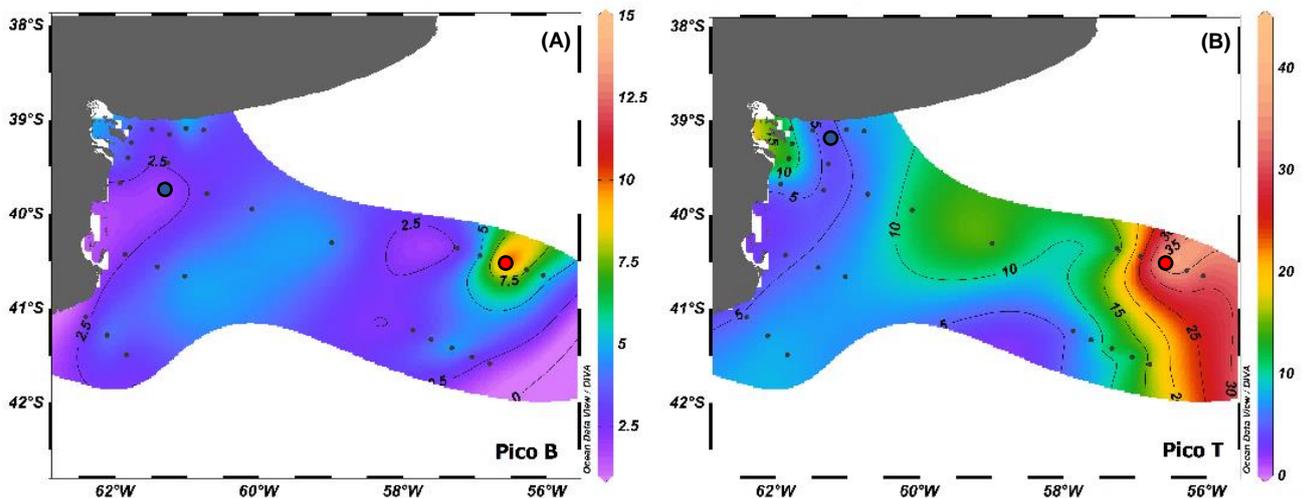


Figura 16. Distribución superficial de las señales de los compuestos de origen proteínico [u.a] correspondientes a las bandas A) pico B y B) pico T. Valores máximos y mínimos en estaciones 3 TI (círculo rojo), 20 y 24 (círculo azul).

Al realizar un análisis comparativo de la distribución superficial de las señales B y T se observa que el pico B mostró una variabilidad mayor en el talud ( $12,47$  u.a ( $0,081$  UR)) que en ER ( $3,87$  u.a ( $0,025$  UR)). El pico T en el talud posee la mayor variabilidad con valores que van desde  $5,15$  u.a ( $0,033$  UR) hasta  $43,83$  u.a ( $0,285$  UR) con una media de  $19,44 \pm 13,24$  u.a ( $0,126 \pm 0,086$  UR) (Figura 17).

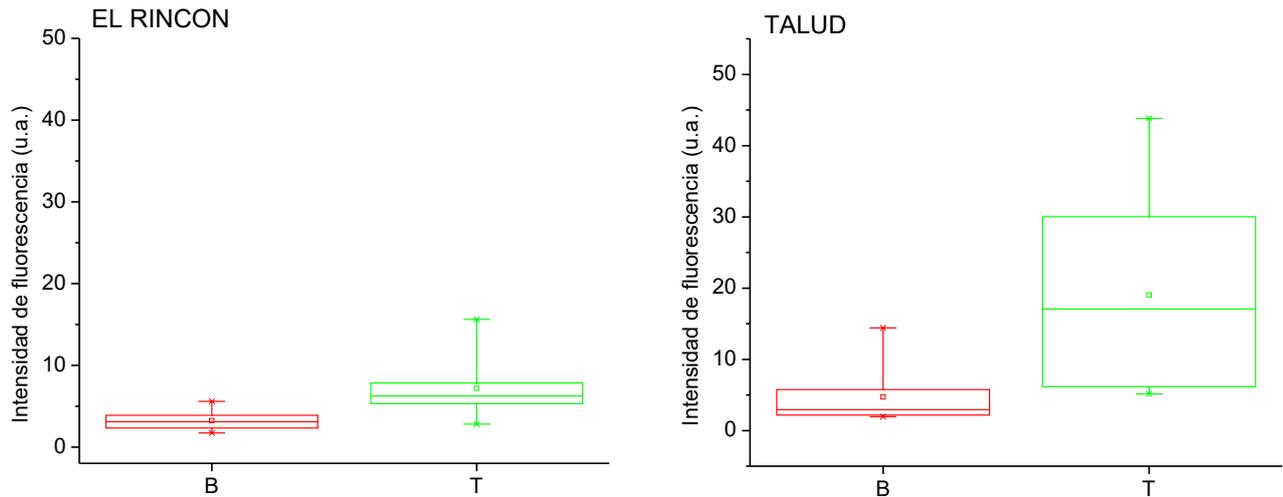


Figura 17. Diagramas de cajas que muestran la distribución superficial de las señales características de compuestos proteínicos en El Rincón (n = 19) y en el talud (n = 10).

### *Distribución vertical*

La señal proveniente del pico B en la TI presentó valores máximos de 14,42 u.a (0,093 UR) en la estación 3 TI (5 m) y mínimos de 1,33 u.a (0,009 UR) en la estación 5 TI a 500 m de profundidad. Mientras que en la TIII se obtuvieron valores máximos menores a la TI (7,06 u.a (0,046 UR) en la estación 3 TIII a 5 m) y mínimos de 1,03 u.a (0,007 UR) en la estación 4 TIII a 500 m. La Figura 18 (A y B) refleja, tanto en la TI como en la TIII, máximos en los primeros metros de profundidad (hasta ~100 m), luego comienza a disminuir la intensidad de la señal paulatinamente hasta alcanzar valores cercanos a 1,03 u.a (0,007 UR) en la estación 4 TIII (500 m). Sin embargo, a ~ 800 m tiende a aumentar la señal, lo cual significa que el pico B en profundidades se encuentra presente (Coble *et al.*, 2014).

En la señal del pico T (Figura 18 C y D) se obtuvieron similitudes y diferencias entre ambas transectas. En cuanto a similitud se encontraron los máximos valores en la capa superficial, los cuales coinciden con concentraciones altas de clo-a. La diferencia observada es que en la TIII la intensidad de la señal disminuyó con la profundidad, en cambio en la TI apareció cercano al fondo (> 800 m) una elevada señal, lo cual es coincidente con lo representado por el pico B.

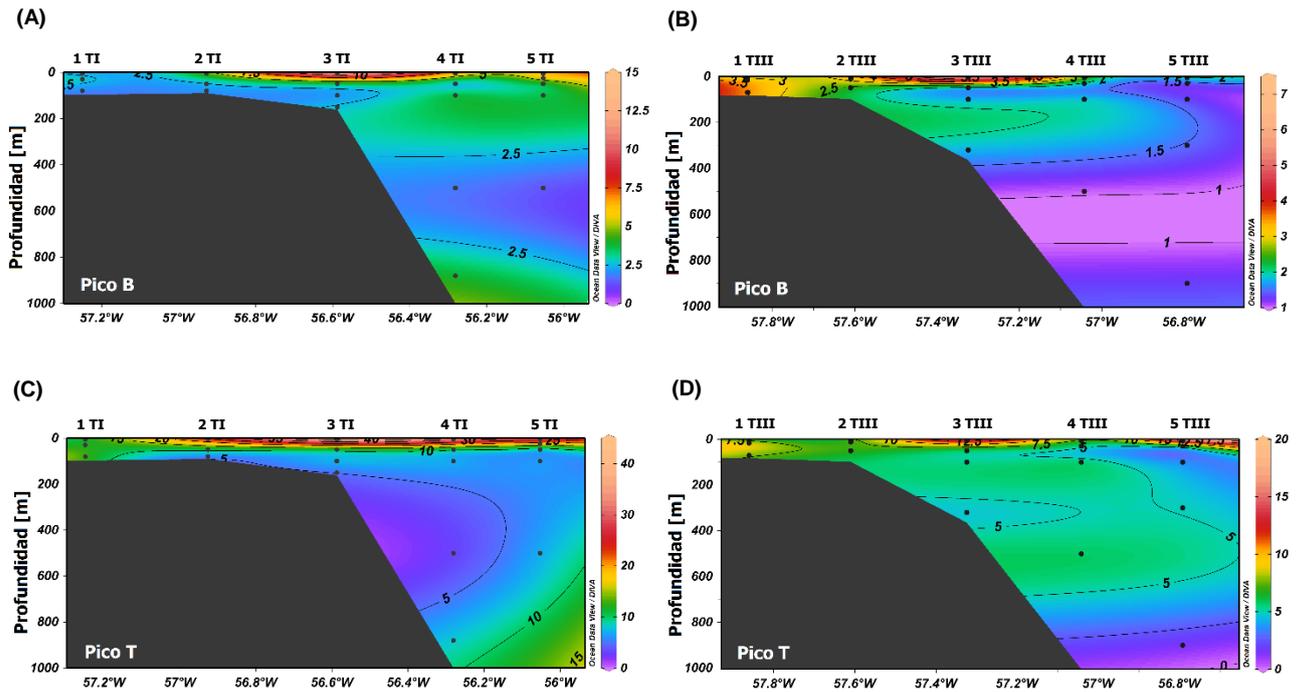


Figura 18. Distribución vertical de las señales de los compuestos proteínicos (u.a) correspondientes a las bandas A) pico B en la TI, B) pico B en la TIII, C) pico T en la TI y D) pico T en la TIII.

Al realizar un análisis porcentual de las cinco bandas características en toda la región de estudio, dio por resultado que en ER el pico A, característico de sustancias húmicas medianamente insaturadas, fue el fluoróforo que se encontró en mayor porcentaje (37 %) con respecto al total de FDOM (Figura 19.A) seguido por una contribución importante del pico T (24 %) característico de sustancias de origen proteínico, y ya con un porcentaje menor se encontró el pico M (16%) y el pico C (12 %), que reflejan sustancias húmicas, y el pico B (11 %) de sustancias proteínicas. Se puede observar que la concentración de compuestos húmicos (65 %) se encuentra por encima de los de origen proteínico (35 %) (Figura 19.B).

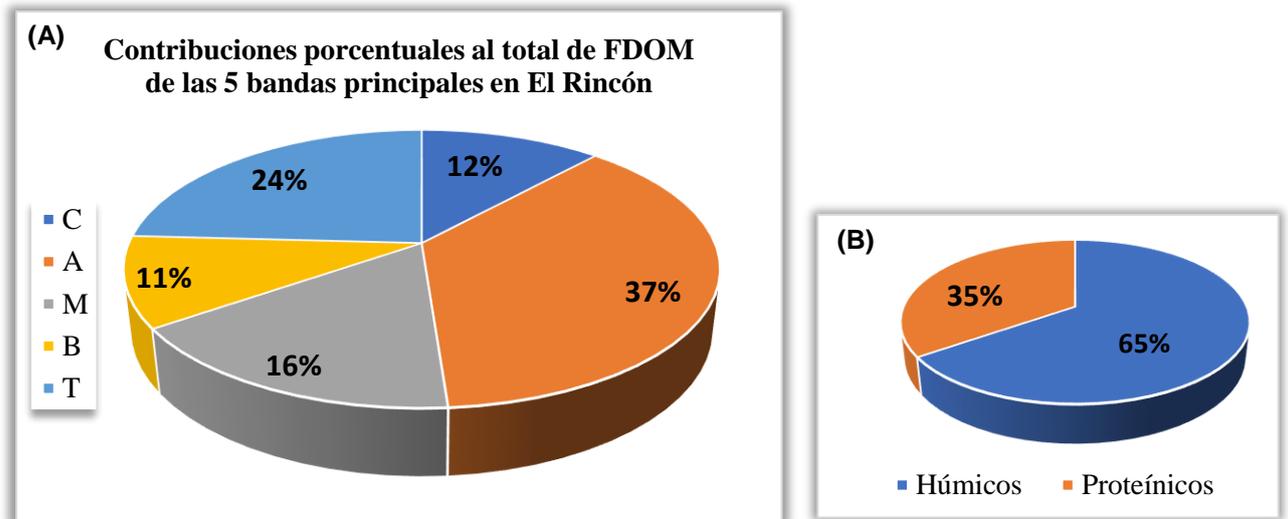


Figura 19. Contribuciones en ER de: A) las 5 bandas características de la FDOM y B) compuestos húmicos vs proteínicos. (n = 19).

En el talud, considerando la distribución horizontal y vertical, el pico T presentó el mayor porcentaje (42 %) con respecto al total de FDOM (Figura 20.A) seguido por el pico A (25 %), y ya con un porcentaje menor se encuentra el pico M (15 %), pico B (12 %) y por último el pico C (6 %). A diferencia de ER, los compuestos con origen proteínico (54 %) se encontraron en mayores concentraciones que los húmicos (Figura 20.B), lo cual indicó una disminución de los compuestos húmicos en la zona alejada a la costa, donde predominan las señales que se atribuyen a triptófano y tirosina que están frecuentemente asociadas con producción autóctona de compuestos provenientes de degradación biológica (Mopper y Schultz, 1993; Stedmon y Markager, 2005).

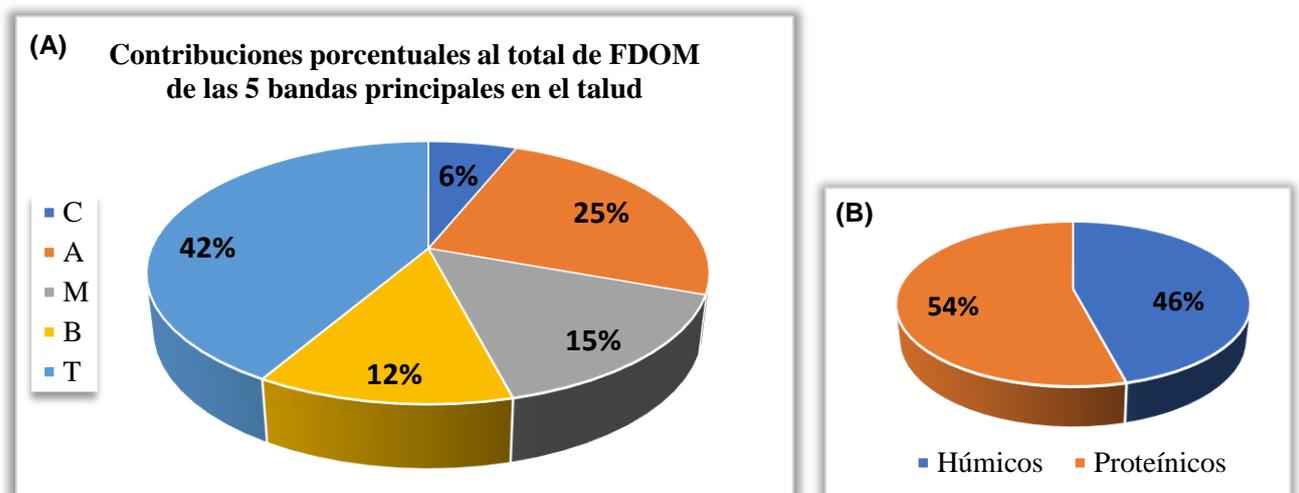


Figura 20. Contribuciones en el talud de: A) las 5 bandas características de la FDOM y B) compuestos húmicos y proteínicos. (n = 40).

## - Índices derivados

El HIX introducido por Zsolnay *et al.* (1999) para estimar el grado de maduración de DOM, se basa en la idea de que a medida que avanza la humificación de la DOM, la proporción de hidrogeno a carbono disminuye, desplazando los espectros de las moléculas fluorescentes a longitudes de onda mayores, las cuales indican un grado creciente de humificación (Hansen *et al.*, 2016).

El BIX ha sido descrito por Huguet *et al.* (2009) como un indicador de DOM autóctona (derivada de actividad microbiana). Altos valores del BIX ( $> 1$ ) corresponden a una actividad biológica elevada, y valores de BIX menores a 1 indican una baja actividad biológica.

### *Distribución superficial*

En el presente estudio, el HIX presentó los mayores valores en las zonas costeras con profundidades menores a  $\sim 10 \pm 1$  m (Figura 21.A). Valores promedio de  $1,12 \pm 0,01$  indicarían los aportes de los ríos Colorado y Negro y un valor promedio de  $1,14 \pm 0,13$  representaría el aporte a la zona de estudio del EBB. El valor del HIX disminuyó gradualmente desde la zona de ER (valor promedio de  $0,91 \pm 0,28$ ) hacia la transición del talud continental donde presentó un valor promedio menor ( $0,17 \pm 0,18$ ).

El valor del BIX aumentó progresivamente desde el ER con valores promedio de  $1,14 \pm 0,17$ , hacia el talud con un valor promedio de  $2,02 \pm 0,47$ , inverso a lo obtenido por parte del HIX. Se observaron dos zonas (Figura 21.B) de máxima actividad biológica ( $\sim 2,84$ ) en la zona de transición hacia el talud donde también se obtuvieron máximos de concentración de clo-a ( $14,05 \mu\text{g L}^{-1}$ ) y de los picos correspondientes a los compuestos de origen proteínico asociados a tirosina y triptófano.

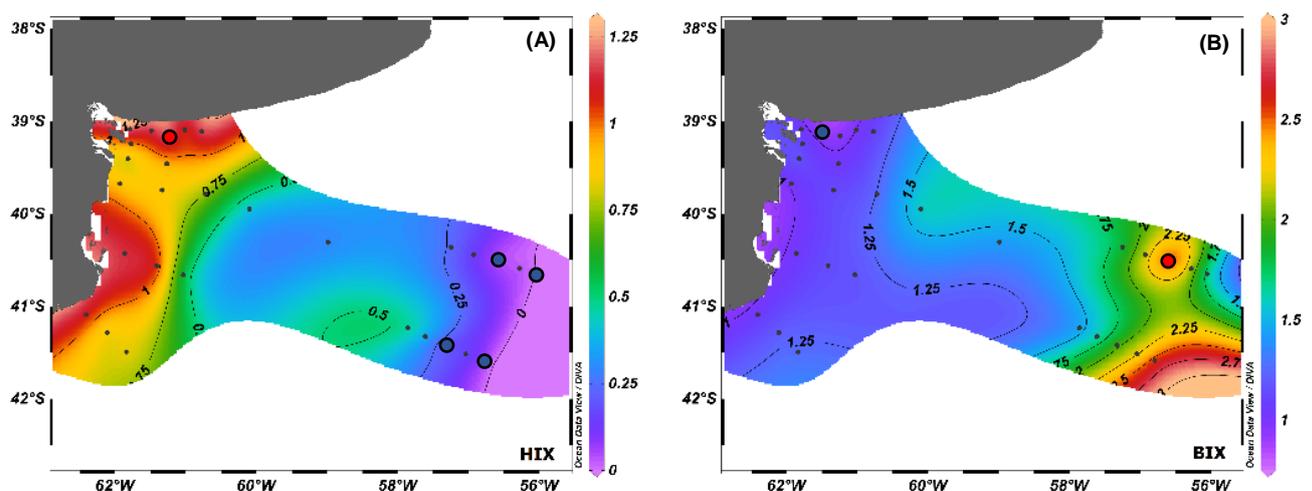


Figura 21. Distribución superficial de las señales correspondientes a los índices derivados: A) HIX y B) BIX. Valores máximos en las estaciones 24 y 3 TI (círculo rojo) y valores mínimos en las estaciones 3 TI, 5 TI, 3 TIII, 5 TIII y B2 (círculo azul).

*Distribución vertical*

El HIX en el perfil vertical de la TI presentó valores elevados sobre la transición hacia el talud entre profundidades superficiales hasta 650 m (máximo de 0,37), estos valores elevados se observaron sobre el borde de este accidente geográfico (Figura 22.A). En la TIII, el HIX presentó valores mayores en los primeros metros de profundidad en la zona de transición plataforma/talud y en la estación 5 TIII a 900 m de profundidad (Figura 22.B).

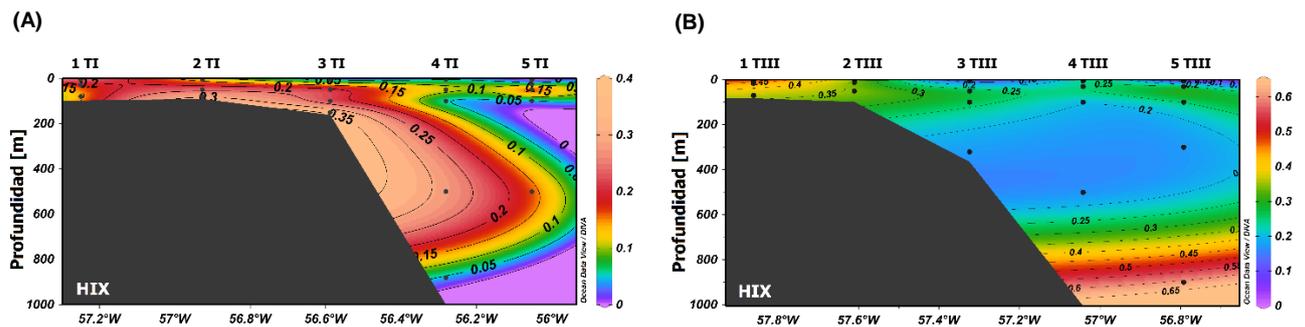


Figura 22. Distribución vertical del HIX en: A) TI y B) TIII.

En la TI el BIX mostró una zona de valores elevados (~2,84) en los primeros metros de profundidad en la estación 3 TI (Figura 23.A). A diferencia del HIX, en el borde de plataforma se encontraron los menores valores de BIX (~1,11). Este índice en la TIII (Figura 23.B) presentó una distribución particular, donde valores elevados (máximos de ~2,45 en la estación 4 TIII a 500 m de profundidad) en el borde del talud son coincidentes con las señales características a compuestos húmicos marinos.

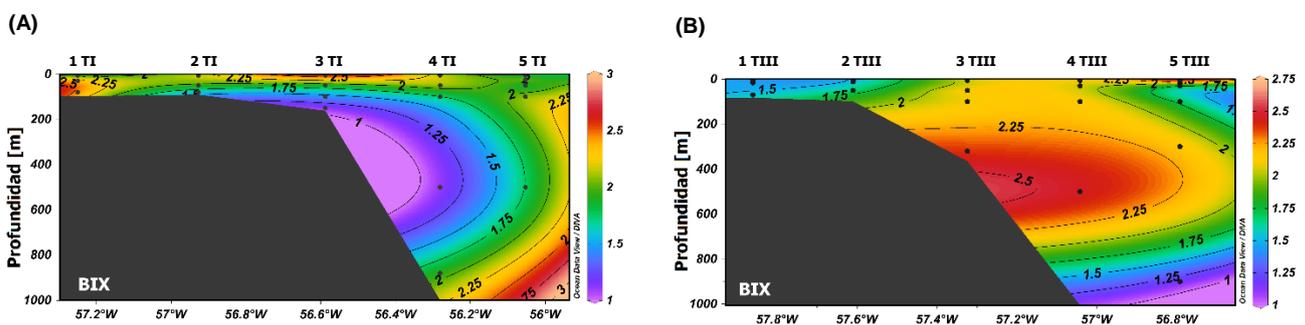


Figura 23. Distribución vertical del BIX en: A) TI y B) TIII.

### 3.3.2. CDOM

Tanto la materia orgánica disuelta cromofórica terrestre como la marina tienen espectros de absorbancia (Figura 24) que disminuyen exponencialmente hacia longitudes de onda más largas, según el modelo de Bricaud *et al.* (1981). En el espectro no se observan picos discernibles, y presentan absorción elevada en la región del azul y violeta dentro del espectro visible, y una significativa absorción en torno al ultravioleta, dependiendo de la reactividad de los grupos cromofóricos presentes (Højerslev, 1998; Blough y Del Vecchio, 2002; Del Vecchio *et al.*, 2002). La suavidad del espectro de absorción en longitudes de onda superiores a 350 nm también puede resultar de interacciones electrónicas intramoleculares (Coble *et al.*, 2007).

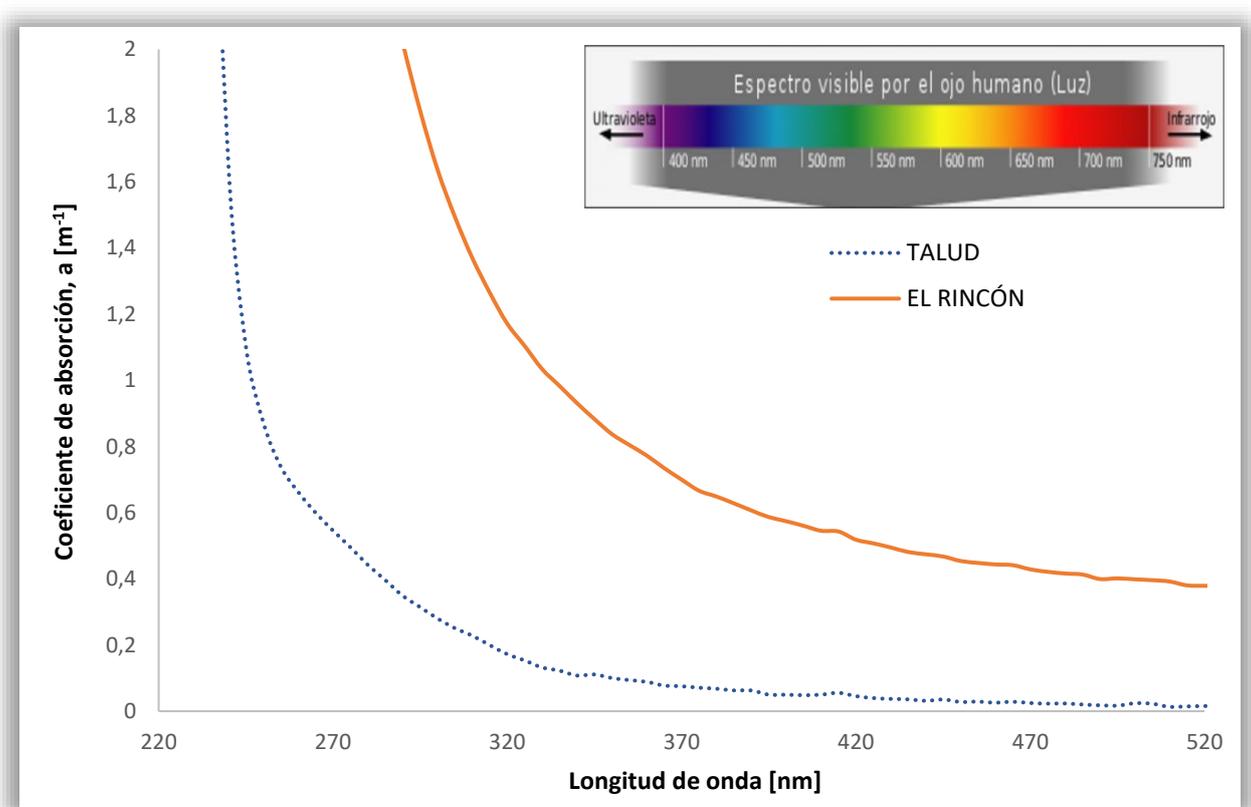


Figura 24. Espectros de absorción UV-Visible de la materia orgánica disuelta y datos específicos de absorción de UV para dos muestras correspondientes, una a ER y la otra al talud.

La  $a_{CDOM}$  total (250-450 nm) superficial en la zona de ER presentó valores promedio de  $1,89 \pm 0,95 \text{ m}^{-1}$  mientras que en el talud el promedio fue de  $0,67 \pm 0,29 \text{ m}^{-1}$ . El mínimo valor ( $0,20 \text{ m}^{-1}$ ) se encontró en la estación 4 TIII, mientras que el valor máximo ( $4,95 \text{ m}^{-1}$ ) se obtuvo en la estación B2 representativa del ingreso de aguas del EBB (Figura 25). También se observaron valores elevados en las descargas de los ríos Colorado y Negro ( $\sim 1,42 \text{ m}^{-1}$ ). Un aumento de la señal en el talud (máximo

de  $1,17 \text{ m}^{-1}$ ) indica presencia significativa de CDOM, la cual es coincidente a estudios realizados por Ferreira *et al.* (2009), posiblemente asociada a la degradación del fitoplancton (Carreto *et al.*, 1995).

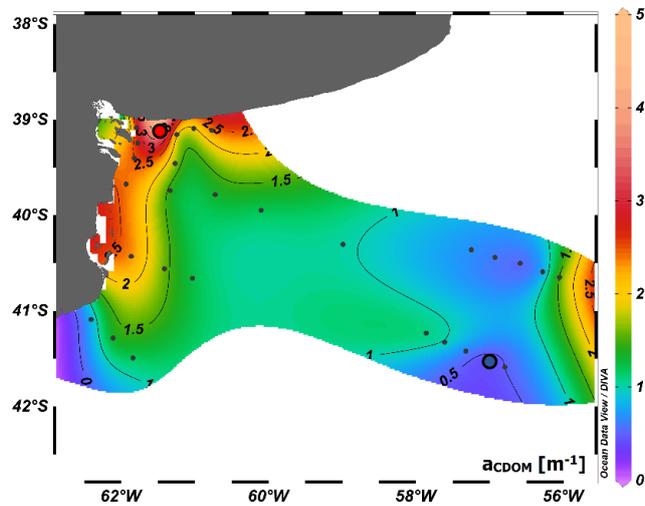


Figura 25. Distribución superficial de la señal correspondiente a CDOM. Valores máximo y mínimo en estación B2 (círculo rojo) y 4 TIII (círculo azul) respectivamente.

En la TI (Figura 26.A) la  $a_{\text{CDOM}}$  total presentó valores elevados en los primeros metros de profundidad en las estaciones ubicadas al este de  $56,6^\circ \text{ O}$  (4 TI y 5 TI) alcanzando valores de  $1,79 \text{ m}^{-1}$ , mientras que en la TIII (Figura 26.B) se obtuvieron valores elevados en los primeros metros de profundidad en las estaciones ubicadas hacia el oeste de  $57,4^\circ \text{ O}$  (estaciones 1 y 2 de la TIII) y a profundidades medias, el valor máximo observado se encontró en la capa subsuperficial (estación 2 TIII a 12 m) y fue de  $1,31 \text{ m}^{-1}$ , lo cual es coincidente con el máximo de clo-a. Encontrar CDOM a profundidades medias fue coincidente con el pico M y el HIX.

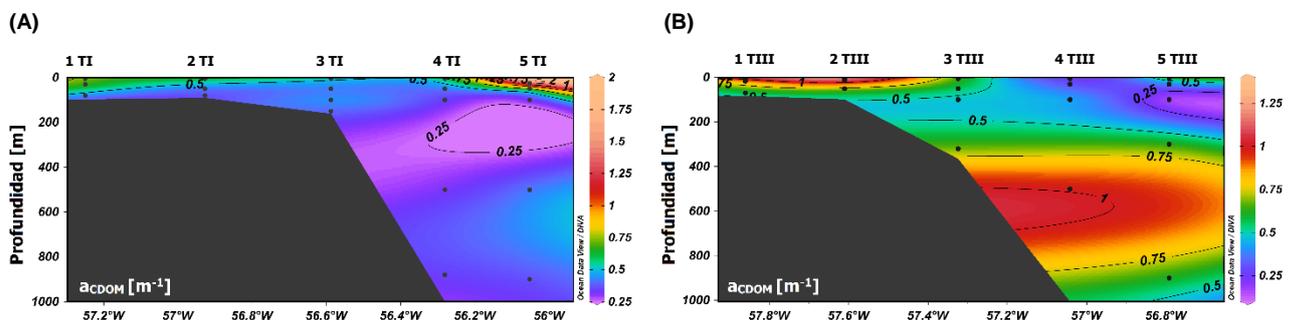


Figura 26. Distribución vertical de la CDOM total en: A) TI y B) TIII.

La  $a_{440}$  superficial varió entre  $0,01-1,69 \text{ m}^{-1}$  (Figura 27.A). Los mayores valores obtenidos fueron en las estaciones representativas al ingreso de aguas del EBB y en el talud continental al este de  $56^\circ \text{ O}$  y los mínimos valores se observaron en las estaciones 1 TI y 2 TI.

La  $a_{440}$  en la TI presentó mayores valores en los primeros metros en las estaciones ubicadas hacia el este de  $56,2^\circ \text{ O}$  alcanzando un valor máximo de  $0,82 \text{ m}^{-1}$  en la estación 5 TI a 25 m de profundidad. Mientras que la TIII exhibió entre los 300 y 900 m una zona de elevados valores, con un máximo en la muestra recolectada a 500 m de profundidad en la estación 4 TIII (Figura 27 B y C). Esta distribución fue coincidente con la de la  $a_{\text{CDOM}}$ .

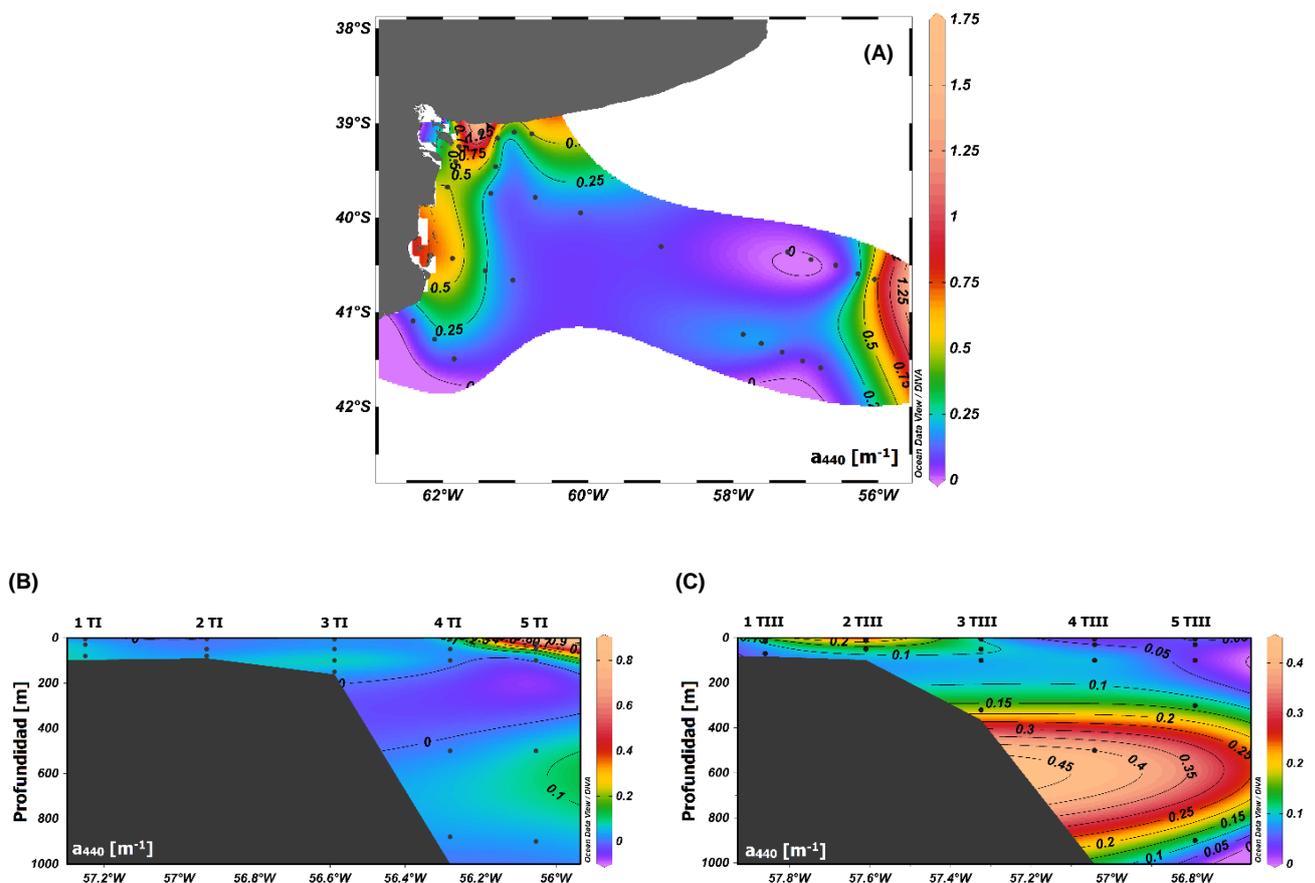


Figura 27. Señal correspondiente a: A)  $a_{440}$  superficial, B)  $a_{440}$  en la TI y C)  $a_{440}$  en la TIII.

Por su parte, la mayor concentración de la  $a_{254}$  se encontró en la zona costera, principalmente en la pluma del EBB (Figura 28.A) coincidente con el HIX, la  $a_{\text{CDOM}}$  y la  $a_{440}$ , y disminuyó gradualmente con la temperatura, hacia el Golfo San Matías y hacia el talud. Presentó valores promedio de  $3,01 \pm 0,97 \text{ m}^{-1}$  en ER y de  $1,02 \pm 0,33 \text{ m}^{-1}$  en el talud.

En los primeros metros de profundidad, hasta 50 m, se obtuvieron altos valores de  $a_{254}$  en ambas transectas, observándose además en la TIII, en profundidades medias ( $\sim 300$  m) en la estación 5 TIII (Figura 28 B y C).

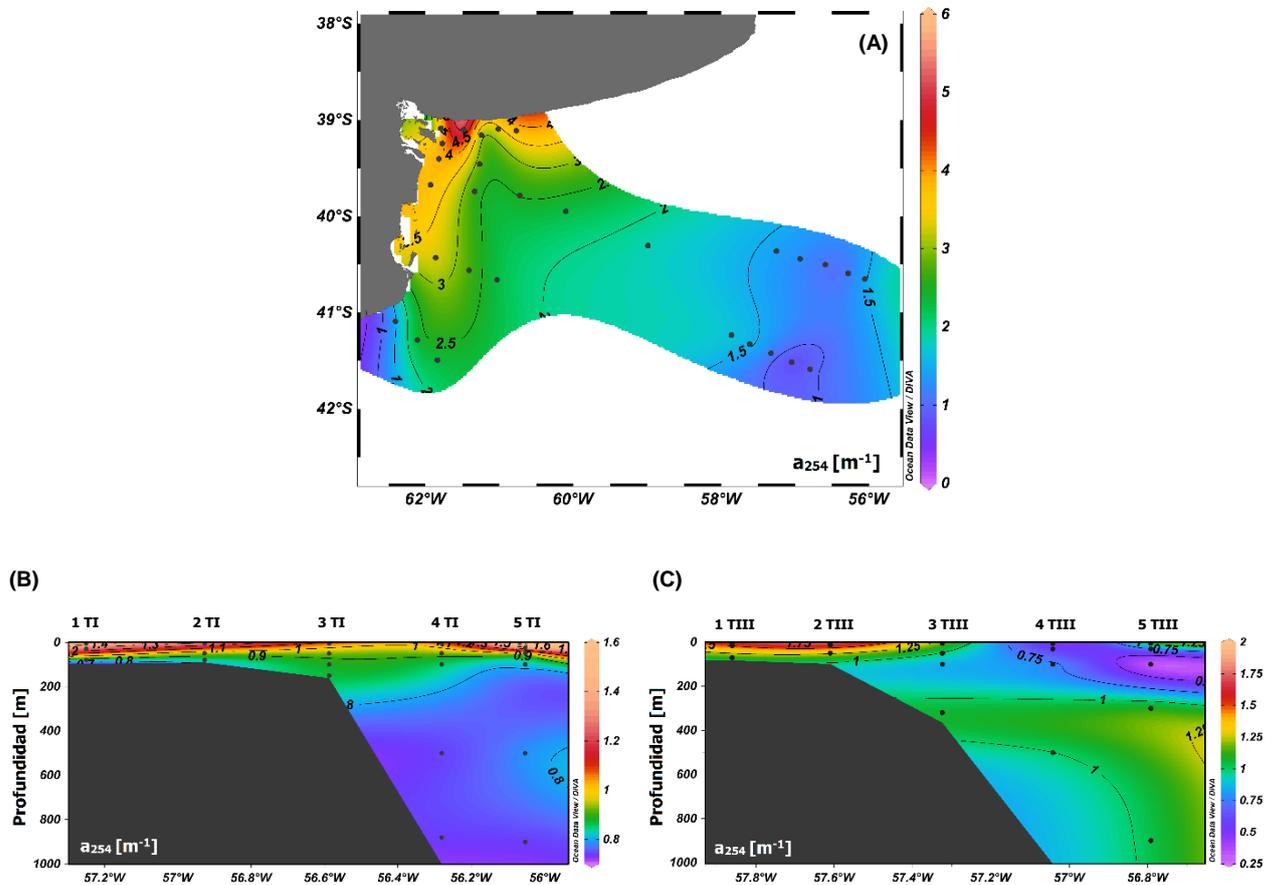


Figura 28. Señal correspondiente a: A)  $a_{440}$  superficial, B)  $a_{440}$  en la TI y C)  $a_{440}$  en la TIII.

En la zona de ER se observaron valores superficiales de la pendiente espectral  $S_{275-295}$  entre  $0,014$  y  $0,027 \text{ nm}^{-1}$ , mientras que en el talud los valores alcanzaron un rango entre  $0,020-0,031 \text{ nm}^{-1}$  (Figura 29.A). El valor promedio obtenido en ER fue de  $0,023 \pm 0,003 \text{ m}^{-1}$  y en el talud fue de  $0,025 \pm 0,005 \text{ m}^{-1}$ . En toda la región de estudio presenta una correlación inversa con el HIX ( $r = -0,59$ ;  $n = 29$ ;  $p < 0,001$ ).

En la pendiente espectral  $S_{350-400}$  pueden observarse valores promedio bajos en la zona costera ( $0,010 \pm 0,004 \text{ nm}^{-1}$ ), consistentes con compuestos de alto peso molecular. Es inversamente proporcional con el HIX en toda la zona de estudio ( $r = -0,64$ ;  $n = 29$ ;  $p < 0,001$ ). El valor promedio en el talud fue de  $0,013 \pm 0,008 \text{ nm}^{-1}$  ligeramente superior a los de ER (Figura 29.B).

La TI, tanto para  $S_{275-295}$  como para  $S_{350-400}$  mostró una baja humificación en los primeros metros de profundidad aumentando progresivamente hacia el fondo (Figura 29 C y E). Similar comportamiento se presenta en la TIII (Figura 29 D y F).

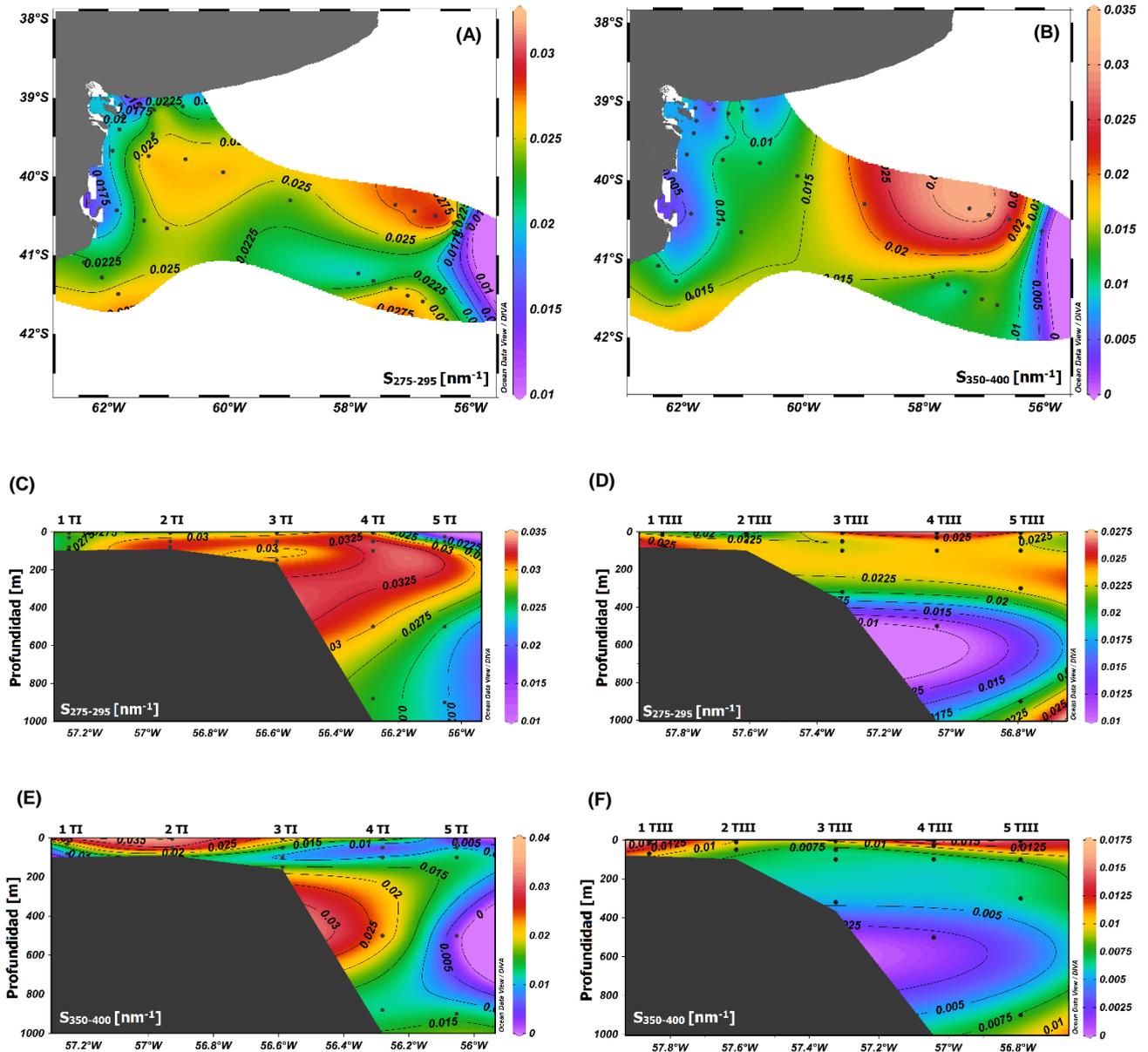


Figura 29. Distribución de la señal de las pendientes espectrales correspondientes a: A)  $S_{275-295}$  superficial, B)  $S_{350-400}$  superficial, C)  $S_{275-295}$  en la TI, D)  $S_{275-295}$  en la TIII, E)  $S_{350-400}$  en la TI y F)  $S_{350-400}$  en la TIII.

Comparando  $S_{275-295}$  y  $S_{350-400}$  podemos observar que, en la gran mayoría de las estaciones de ambas transectas, excepto en las estaciones 1 TI (5 m) y 2 TI (5 y 50 m), los valores de  $S_{275-295}$  fueron mayores que los de  $S_{350-400}$ , sugiriendo que todas las muestras poseen predominio marino (Helms *et al.*, 2008).

## CAPÍTULO IV

### 4. Discusión

La densidad del agua de mar depende principalmente de dos factores, temperatura y salinidad. El agua de los océanos se hace más densa a medida que la temperatura disminuye y/o la salinidad se incrementa, esto hace que la masa de agua se hunda. En la zona norte de ER, la temperatura del agua es mayor que al sur consecuencia de la poca profundidad y producto del calor transferido desde la atmósfera (Guerrero y Piola, 1997; Guerrero, 1998). Hacia el talud la geomorfología de la zona cumple un papel fundamental debido a que las profundidades comienzan a aumentar y las masas de agua se observan con menores temperaturas. Por otra parte, la influencia de los ingresos continentales y aguas del Golfo San Matías promueven zonas de baja y alta salinidad dentro de las aguas costeras. Esto genera diferencias en la densidad que va desde 24,6 (estación 2) a 26,1 (estación 11) [ $\sigma\text{-t}$ ,  $\text{kg m}^{-3}$ ] en ER, mientras que en el talud se observan cambios de 26,2 (estación 1 TIII) a 26,9 (estación 5 TI) [ $\sigma\text{-t}$ ,  $\text{kg m}^{-3}$ ] (Figura 30).

Según el diagrama T-S (Figura 30) en la zona costera (hasta la isobata de 50 m), al noroeste (cuadrante I) prevalecen aguas con altos valores de temperatura y baja salinidad generando como resultado valores mínimos de densidad. En cambio, en la región costera, pero al sudoeste (cuadrante II) una segunda masa de agua mantiene las altas temperaturas, pero presenta mayores salinidades, lo cual genera una mayor densidad. Por último, una tercera masa de agua más densa (cuadrante IV) en la zona más oceánica del área de estudio, en el frente del talud, producto de las bajas temperaturas y elevadas salinidades.

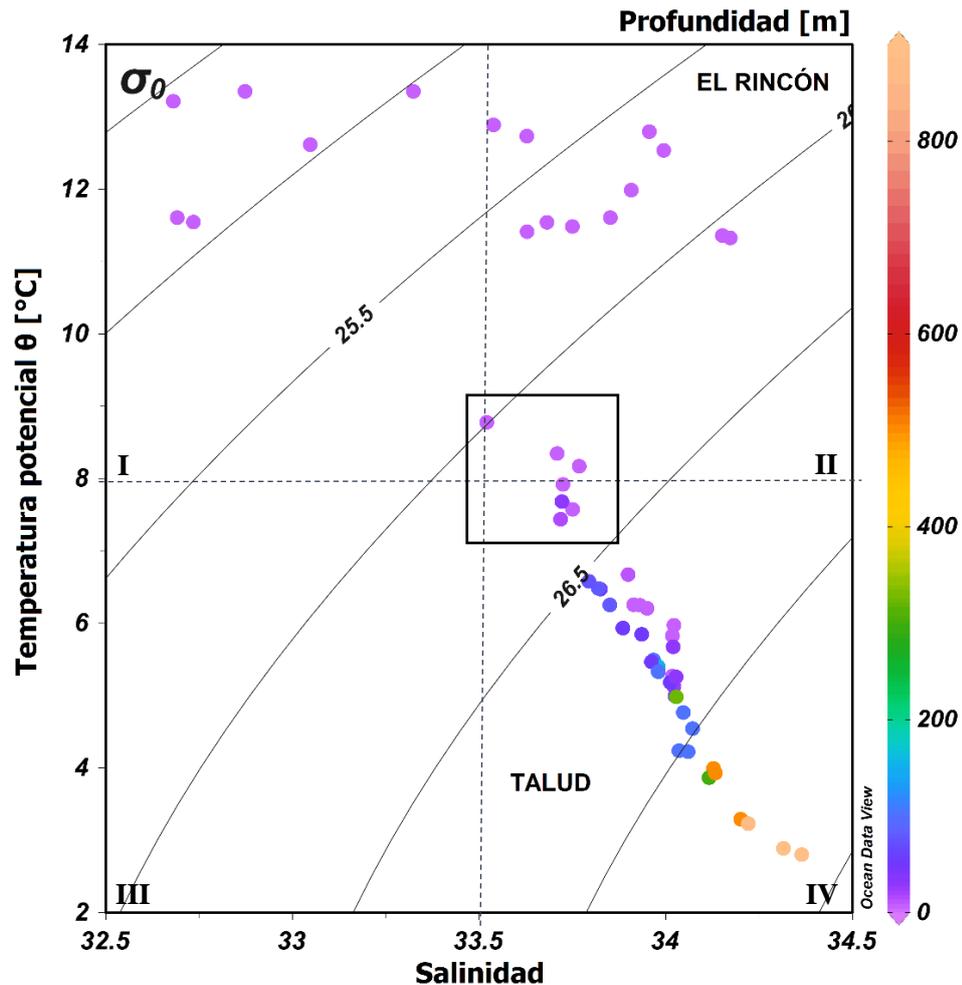


Figura 30. Diagrama T-S.  $\sigma_t$  densidad en [ $\text{sigma-t}$ ,  $\text{kg}\cdot\text{m}^{-3}$ ]. (n = 59).

En la Figura 30, las estaciones destacadas por un rectángulo de línea continua corresponden a la zona de plataforma, entre las isobatas de 80 y 100 m. En esta zona de transición se encontraron los máximos valores de pigmentos fotosintéticos. Resultados similares fueron informados por Lutz *et al.* (2010) en primavera en la zona del talud. Las elevadas concentraciones de *chl-a* han sido explicadas como el resultado de dos procesos concurrentes, el incremento de la estabilidad vertical y la provisión de nutrientes a la zona eufótica por las aguas de la corriente de Malvinas (Carreto *et al.*, 1986, 1995). La elevada productividad primaria en las AFT en primavera indica un control biológico potencialmente significativo de oxígeno y dióxido de carbono en las capas superficiales (Carreto *et al.*, 2007; Ferreira *et al.*, 2009).

Por su parte, las concentraciones de *chl-a* bajas en el sistema costero se han atribuido a que este sistema es pobre en nitrato lo cual limita el crecimiento fitoplanctónico (Carreto *et al.*, 1981, 1995). El fitoplancton libera cantidades variables de entre el 2 y el 50 % del carbono fijado por fotosíntesis como DOM mediante exudación activa o difusión pasiva (Thornton, 2014). Adicionalmente sustratos

orgánicos lábiles que contribuyen a los picos T y B se producen durante la predación y lisis celular, mientras que el zooplancton aporta mediante excreción de DOM y gránulos fecales (Urban-Rich *et al.*, 2006; Saba *et al.*, 2011; Stocker y Seymour, 2012). Tanto en las distribuciones superficiales como en los perfiles verticales, la intensidad de T es mayor a B en todo el área de estudio, destacando la presencia de compuestos lábiles de liberación muy reciente si se considera que las proteínas intactas que contienen tanto triptófano como tirosina, así como péptidos menos degradados, muestran solamente la fluorescencia del triptófano (pico T) debido a la transferencia de energía por resonancia interna que apaga la señal de la tirosina (Lakowicz, 1999; Mayer *et al.*, 1999). A medida que la DOM se degrada, los residuos de tirosina son expuestos y ambos picos pueden discernirse (Yamashita y Tanoue, 2003). Los picos B y T sugieren una zona superficial y otra cercana al fondo donde se encuentran tanto proteínas intactas como residuos de aminoácidos libres. Ha sido demostrado que las intensidades de ambas señales varían en períodos de horas a días conforme a su naturaleza lábil tanto en ambientes naturales como en experiencias de degradación (Gilabert *et al.*, 2018), por lo que podría existir un desfase en el tiempo, que interprete las diferencias entre las transectas del talud. Los valores elevados del pico T coincidieron con concentraciones altas de clo-a marcando una producción primaria elevada (Ferreira *et al.*, 2009; Martínez *et al.*, 2012; Negri *et al.*, 2013). La DOM producida es procesada por las comunidades bacterianas heterotróficas asociándose a aumentos en el pico M, por lo que las señales T y M presentan una elevada correlación ( $r = 0,64$ ;  $p < 0,001$ ).

Las señales de fluorescencia reflejaron que el área de ER se caracterizó por poseer mayor cantidad de compuestos húmicos que proteínicos (65 % vs 35 %). Mientras que, en la zona de transición hacia el talud continental, las señales características invirtieron su contribución al porcentaje siendo las sustancias de origen proteínico las de mayor relevancia relativa (54 % vs 46 %).

El pico A presentó las mayores intensidades tanto en las distribuciones superficiales como en profundidad. Se ha observado el incremento del pico A en cultivos axénicos de fitoplancton (Chari *et al.*, 2013) y en experimentos de degradación de DOM (Fox *et al.*, 2017), sin embargo, no necesariamente son liberados como tal. Chari *et al.* (2013) plantea la hipótesis de la formación de compuestos que contribuyen a la señal del pico A a partir de exudados lábiles como carbohidratos, proteínas/péptidos. En la zona de estudio han sido cuantificados carbohidratos y aminoácidos en la fracción disuelta (Garzón Cardona *et al.*, 2013) mostrando una tendencia de concentraciones decrecientes de la costa hacia el talud consistente con la distribución del pico A. El incremento de la señal en profundidad podría estar asociado a población de picocianobacterias que producen FDOM y han sido identificadas en varios ambientes oceánicos profundos (Zhao *et al.*, 2017). Considerando

toda la zona de estudio, el pico A tiene correlación altamente significativa con los picos C ( $r = 0,93$ ;  $p < 0,001$ ) y M ( $r = 0,74$ ;  $p < 0,001$ ). En ER, así como en el frente del talud, los compuestos húmicos, tanto en profundidad como en superficie, presentaron el siguiente orden:  $A > M > C$ , lo cual es coincidente con resultados informados por Garzón-Cardona (2016) para ER en muestras tomadas en campañas realizadas entre 2010 y 2013 y en otros ambientes oceanográficos informados por Para *et al.* (2010); Tedetti *et al.* (2011) y Chari *et al.* (2013).

Entre el BIX y el HIX correspondió una correlación inversa significativa (Figura 31). En general, la zona de estudio presenta elevada actividad biológica y bajo grado de humificación de la DOM. Estos índices fueron coincidentes con los informados por Para *et al.* (2010), quienes obtienen valores promedio de HIX:  $0,90 \pm 0,35$  y BIX:  $1,09 \pm 0,05$ ; Chari *et al.* (2013), que obtiene valores de HIX:  $1,51 \pm 0,34$  y BIX  $0,85 \pm 0,08$ ; Tedetti *et al.* (2011), valores de HIX:  $0,90 \pm 0,40$  para aguas oceánicas y 2,3 para aguas costeras y BIX:  $2,3 \pm 1,1$  para aguas oceánicas y 1,4 para aguas costeras.

Por otra parte, el aumento del HIX y de los valores del pico C sobre el borde del talud sugieren un ingreso de material altamente degradado cuya procedencia podría corresponderse con la intrusión de la corriente de Malvinas (Matano y Palma, 2008; Ascuaga *et al.*, 2011).

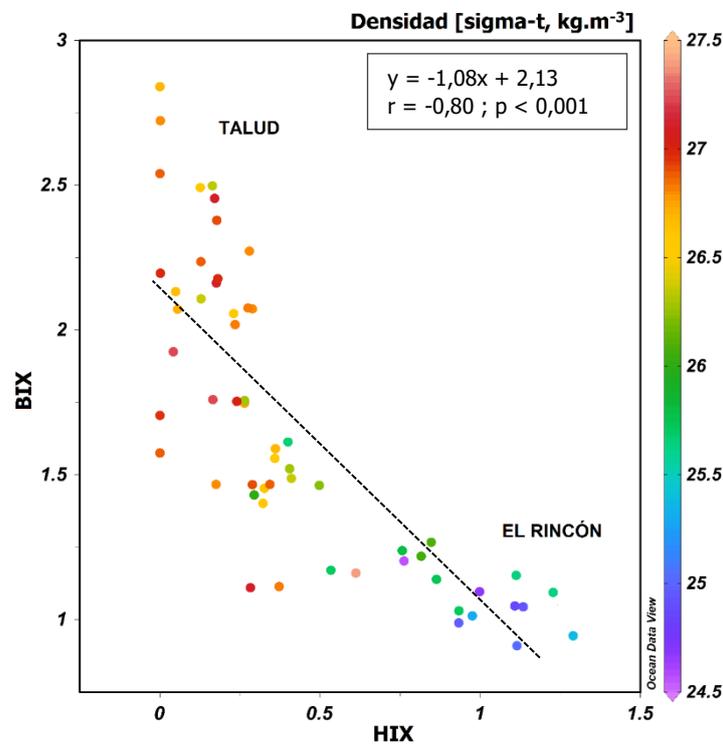


Figura 31. Correlación entre los índices HIX y BIX. La escala de color que representa la densidad permite diferenciar ER del talud. ( $n = 59$ ).

La CDOM predomina en la zona costera, en el sector noroeste del área de estudio asociado a los ácidos húmicos y fúlvicos derivados de degradación de material terrestre. La mayor intensidad se observó en la pluma del EBB sugiriendo su relación con las marismas y las comunidades biológicas asociadas que crecen sobre y entre ellas (Parodi, 2004; Negrin *et al.*, 2013). Se ha documentado que marismas y humedales costeros aportan DOM contribuyendo a las señales de absorción y fluorescencia (Logozzo, 2017; Clark *et al.*, 2018).

En aproximadamente los 39,5° S se observa, en la mayoría de las figuras de distribución superficial, un núcleo de menor intensidad de las diferentes variables y una acumulación sobre la zona costera, que podría asociado a la circulación característica de ER como es el giro anticiclónico. La absorción de CDOM fue relativamente baja en el talud, sugiriendo un desfase de tiempo entre el florecimiento de fitoplancton y el aumento de CDOM, consistente con otros autores (Bricaud *et al.*, 1981; Siegel y Michaels, 1996; Vodacek *et al.*, 1997; Ferreira *et al.*, 2009). En toda la zona de estudio la CDO; correlaciona tanto con el pico A como con el pico C (Figura 32).

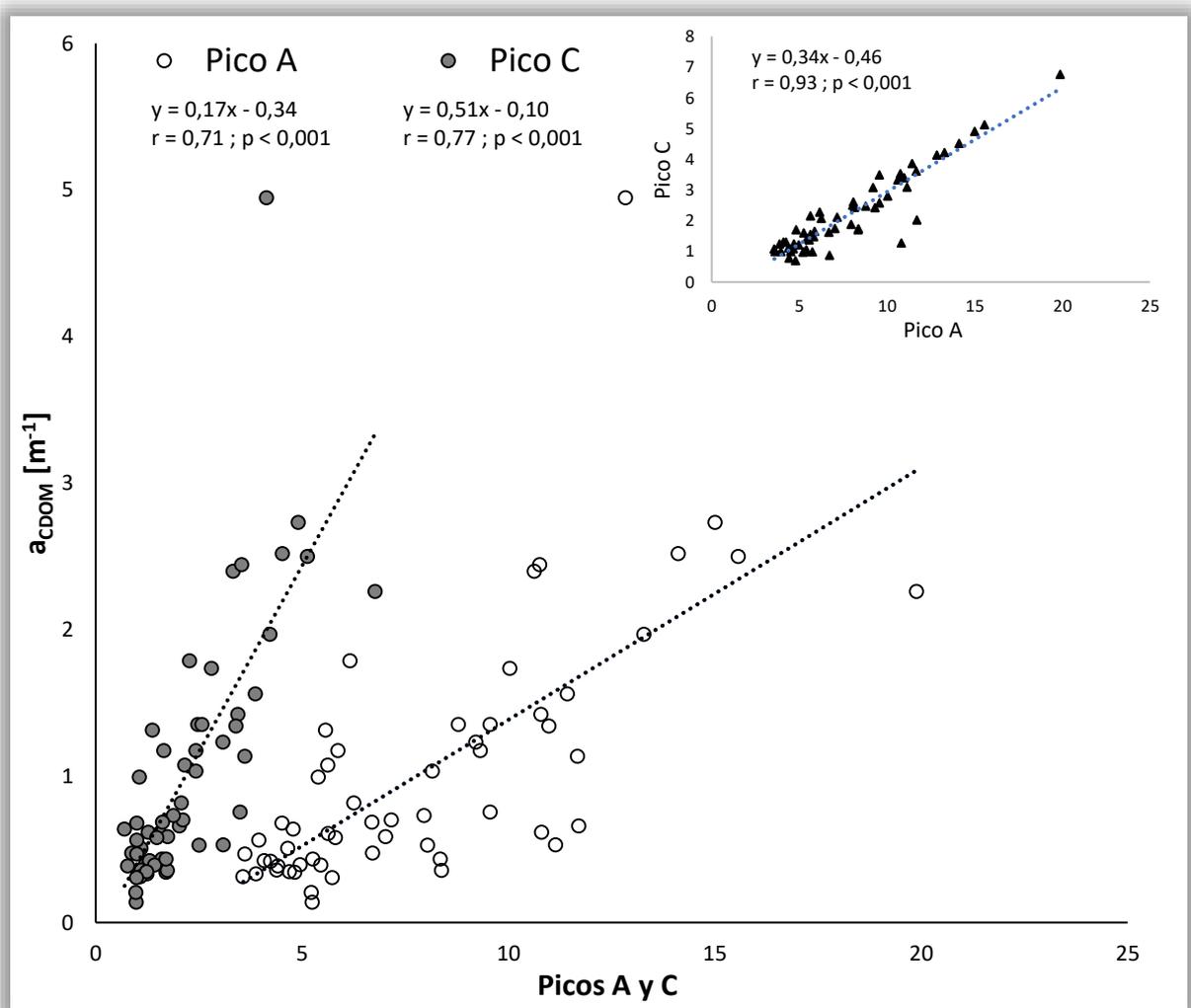


Figura 32. Correlación entre la CDOM y los picos A y C (u.a), y entre ellos.

El pico C presenta una correlación inversa con la densidad del agua (Figura 33.A), mientras que, con el HIX y la CDOM presenta una correlación positiva (Figura 33.B). Estos indicadores resultan buenos predictores de la influencia de los ingresos continentales.

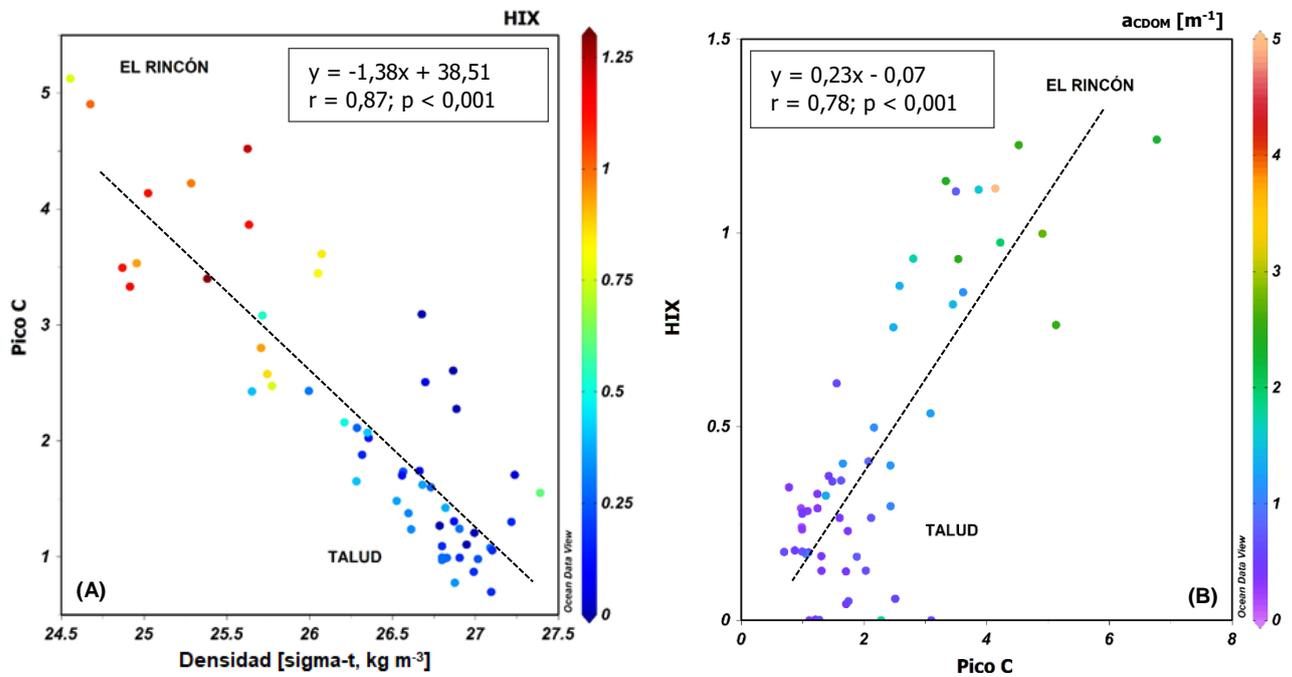


Figura 33. Distribución de la señal de todos los datos de los compuestos terrígenos (pico C en u.a) con: A) la densidad del agua B)  $a_{CDOM}$ .

La CDOM interfiere en las estimaciones de clorofila realizadas a partir de las imágenes por satélite (Nelson y Siegel, 2012), particularmente en las zonas costeras. Por eso es importante realizar estudios mediante imágenes satelitales, validados por muestreos. El espectro de absorción de CDOM se superpone al de clorofila y puede representar el 50 % o más de la absorción total a 443 nm, la longitud de onda en la que las concentraciones de clorofila se miden con mayor frecuencia. En muchas áreas costeras, la absorción de CDOM es varias veces mayor que la de la clorofila (Coble, 2007).

Los valores de absorción a 254 nm ( $a_{254}$ ) y 440 nm ( $a_{440}$ ) son empleados como indicativos de la DOM total. El coeficiente de absorción a 440 nm ( $a_{440}$ ) es presentado en este trabajo debido a su aplicación a la teledetección del color del océano. Los valores promedio de  $a_{440}$  fueron similares con otros estudios (*e.g.* Alling *et al.*, 2010; Stedmon *et al.*, 2011; Semiletov *et al.*, 2013; Walker *et al.*, 2013; Heim *et al.*, 2014; Dubinenkov *et al.*, 2015 a y Gonçalves-Araujo *et al.*, 2015).

La  $a_{CDOM}$  además de correlacionar positivamente con  $a_{440}$  (Figura 34.A), también lo hace con la  $a_{254}$  (Figura 34.B). Particularmente  $a_{254}$  tiene una alta capacidad predictiva de la concentración de

carbono (Frey *et al.*, 2016). Los valores promedio de  $a_{254}$  en ER como en el talud son coincidentes a los reportados por Helms *et al.* (2008) para zonas costeras ( $3,37 \pm 0,01 \text{ m}^{-1}$ ) y oceánicas ( $1,78 \pm 0,06 \text{ m}^{-1}$ ) así como los reportados por Massicotte *et al.* (2017) para zonas oceánicas ( $0,80 \text{ m}^{-1}$ ).

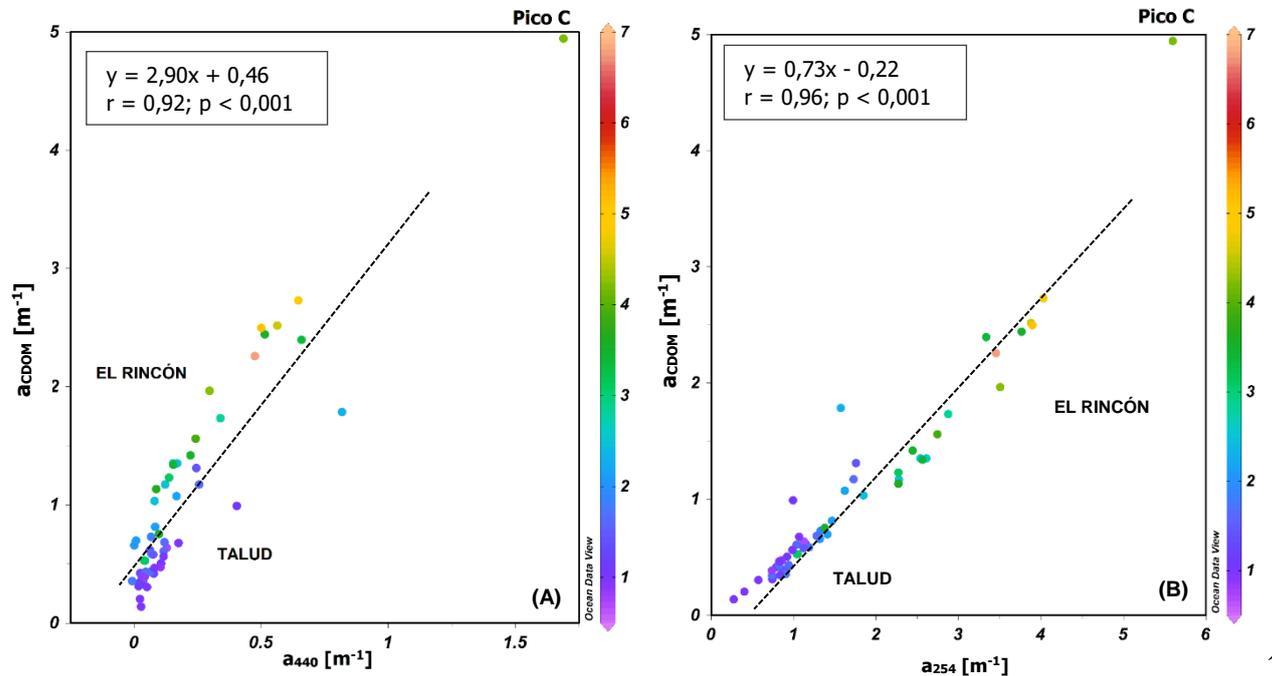


Figura 34. Distribución de la señal de todos los datos de  $a_{CDOM}$  y el pico C (u.a) con: A)  $a_{440}$  y B)  $a_{254}$ .

Los resultados obtenidos en este trabajo para las pendientes espectrales se encuentran en el rango de  $0,014-0,027 \text{ nm}^{-1}$  para la zona de ER y de  $0,020-0,031 \text{ nm}^{-1}$  para el talud. Los cuales son similares a estudios realizados por Del Vecchio y Blough (2002) que reportaron valores de  $S_{275-295}$  entre  $0,010-0,020 \text{ nm}^{-1}$  para costas y entre  $0,020-0,030 \text{ nm}^{-1}$  para zonas oceánicas. También estudios más recientes de Helms *et al.* (2008) indican valores de  $0,024 \text{ nm}^{-1}$  para costas y  $0,036 \text{ nm}^{-1}$  para las zonas oceánicas.

Se resumen los rangos para HIX, BIX,  $S_{275-295}$  y  $a_{CDOM}$  que diferencian las masas de agua superficial en la primavera austral en la zona de estudio:

<i>INDICADOR</i>	<i>AFT</i>	<i>ACAS</i>	<i>ACBS</i>
<b>HIX</b>	0 - 0,5	0,5 - 0,9	0,9 - 1,3
<b>BIX</b>	1,40 - 3,00	1,14 - 1,30	0,90 - 1,10
<b><math>S_{275-295} [\text{nm}^{-1}]</math></b>	> 0,0270	0,023 - 0,027	0,014 - 0,023
<b><math>a_{CDOM} [\text{m}^{-1}]</math></b>	< 1,00	1,10 - 1,75	> 1,90

La DOM afecta las propiedades de absorción en el dominio UV, y los principales cambios observados en los valores de  $S_{275-295}$  ocurren principalmente en la superficie, debido a que están expuestos a la radiación solar (Obernosterer *et al.*, 1999; Stepanauskas *et al.*, 2005). Se ha documentado que pueden atribuirse cambios a la transformación de moléculas de alto peso molecular en fotoproductos de bajo peso molecular altamente oxidados (Opsahl y Benner, 1998; Obernosterer y Benner 2004; Helms *et al.*, 2008). En este trabajo no se tiene evidencia suficiente para sugerir transformación fotoquímica debido a que no se presenta un patrón en los perfiles verticales. Se identificaron valores de  $S_{275-295}$  en TIII, incluso menores a los que corresponden a la pluma del EBB, que podrían identificar aguas de surgencia.

Estudios recientes demostraron la posibilidad de estimar la  $S_{275-295}$  de la reflectancia marina, abriendo la posibilidad de derivar este parámetro mediante la teledetección satelital (Vantrepotte *et al.*, 2015; Danhiez *et al.*, 2015).

## CAPÍTULO V

### 5. Conclusiones

El análisis funcional de la DOM en la zona de estudio es complejo y las investigaciones son incipientes, sin embargo, en este trabajo, se han logrado resultados muy satisfactorios en el análisis de las propiedades ópticas y caracterización espectral de la materia orgánica disuelta como trazador de aportes terrígenos, origen de las masas de agua, circulación, mezcla y transformación.

Los resultados obtenidos indican una correspondencia cualitativa entre las señales de absorción y de fluorescencia confirmada por los análisis de regresión entre los indicadores que valoraron la calidad de la DOM diferenciando su origen y grado de reprocesamiento.

Se estableció que el patrón de distribución de los componentes principales de la DOM es diferente para compuestos húmicos y proteínicos, y entre los húmicos, se distinguió la magnitud y distribución de los compuestos autóctonos y alóctonos.

Los patrones de distribución de las propiedades ópticas de la DOM permitieron estimar la magnitud de la influencia continental sobre las aguas costeras. Se identificó la zona de elevada productividad primaria mediante los trazadores de compuestos lábiles y de bajo peso molecular, y las zonas de surgencia en el frente del talud.

La aplicabilidad de la espectroscopia de absorción y fluorescencia molecular resulta de interés particularmente por su sensibilidad. La información que proporcionan los trazadores ópticos contribuye al conocimiento de los procesos biogeoquímicos y pueden proporcionar información adicional sobre la oceanografía.

A partir de estos resultados, surgen varias inquietudes respecto a la dinámica de la acumulación del carbono refractario en la zona de estudio y hasta qué punto ER es sumidero de carbono, así como la magnitud de la advección de la DOM por parte de las principales corrientes hacia dicho sitio.

## 6. Bibliografía

- Acha, E.M., Mianzan, H.W., Guerrero, R.A., Favero, M., Bavá, J., 2004. Marine fronts at the continental shelves of austral South America: physical and ecological processes. *J. Mar. Syst.* 44, 83–105.
- Acha, E.M., Piola, A., Iribarne, O.I., Mianzan, H., 2015. *Ecological Processes at Marine Fronts, Oases in the Ocean*. Springer Briefs in Env. Sci. 68p.
- Alling, V., Sanchez-Garcia, L., Porcelli, D., Pugach, S., Vonk, J.E., van Dongen, B., 2010. Nonconservative behavior of dissolved organic carbon across the Laptev and East Siberian seas. *Global Biogeochem. Cycles* 24, GB4033, doi:10.1029/2010GB003834
- Arar, E.J., Collins, G.B. 1997. Method 445.0 In Vitro Determination of Chlorophyll a and Pheophytin a in Marine and Freshwater Algae by Fluorescence. U.S. Environmental Protection Agency, Washington, DC.
- Armstrong, R., Gilbes, F., Guerrero, R., Lasta, C., Benavides, H., Mianzan, H., 2004. Validation of SeaWiFS-derived Chlorophyll for the Rio de la Plata Estuary and Adjacent Waters. *Int. J. Remote Sens.*, 25 (7/8): 1501-1505.
- Ascuaga, E.E., Palma, E.D., Matano, R.P., 2011. Dinámica oceánica en la región del talud Patagónico, *Mecánica Computacional*, Vol. XXX, Moller, Signorelli, y Storti (Eds.), AMCA Rosario, 3483-3500.
- Auad, G., Martos, P., 2012. Climate variability of the northern Argentinean shelf circulation: impact on *Engraulis anchoita*. *Int. J. Ocean Climate Syst.*, 3 (1): 17-44.
- Barrera, F., Lara, R., Krock, B., Garzón-Cardona, J.E., Fabro, E., Koch, B.P., 2017. Factors influencing the characteristics and distribution of surface organic matter in the Pacific-Atlantic connection. *J. Mar. Syst.* 175, 36-45.
- Belkin, I.M., Cornillon, P.C., Sherman, K., 2009. Fronts in large marine ecosystems. *Progr. Oceanogr.* 81, 223–236.
- Benner, R., Biddanda, B., 1998. Photochemical transformations of surface and deep marine dissolved organic matter: Effects on bacterial growth. *Limnol. Oceanogr.* 43: 1373–1378, doi:10.4319/lo.1998.43.6.1373
- Bertolotti, M.I., Brunetti, N.E., Carreto, J.I., Prenske, L.B., Sánchez, R.P., 1996. Influence of shelf-break fronts on shellfish and fish stocks off Argentina. *ICES, CM 1996/S: 41*, 15 pp.

- Bianchi, T.S., 2007. *Biogeochemistry of Estuaries*. New York, NY: Oxford University Press. 721 pp.
- Biddanda, B.A., Benner, R., 1997. Carbon, nitrogen and carbohydrate fluxes during the production of particulate and dissolved organic matter by phytoplankton. *Limnol Oceanogr* 42: 506–518.
- Bisbal, G.A., 1995. The Southeast South American shelf large marine ecosystem. *Mar. Policy* 19, 21–38.
- Blough, N.V., Del Vecchio, R., 2005. Chromophoric DOM in the Coastal Environment, in: *Biogeochemistry of Marine Dissolved Organic Matter*, edited by: Hansell, D.A., Carlson, C.A. Academic Press, San Diego, 509–540.
- Brandhorst, W., Castello, J.P., 1971. Evolución de los recursos de anchoíta (*Engraulis anchoita*) frente a Uruguay y Argentina I. Las condiciones oceanográficas, sinopsis del conocimiento actual sobre anchoíta y el plan para su evaluación. Proyecto de Desarrollo Pesquero (Mar del Plata), Serie Informes Técnicos, 29, 63 pp.
- Bricaud, A., Morel, A., Prieur, L., 1981. Absorption by dissolved organic matter of the sea (yellow substance) in the UV and visible domains. *Limnology and Oceanography* 26, 43–53.
- Brown, C.W., Yoder, J.A., 1994. Coccolithophorid blooms in the global ocean. *J. of Geophys. Res.* 99: 7467–7482.
- Brown, C.W., Podestá, G.P., 1997. Remote Sensing of coccolithophore blooms in the Western Atlantic Ocean. *Remote Sens. Environ.*, 60: 83-91.
- Campagna, C., Verona, C., Falabella, V., 2005. Situación ambiental en la ecorregión del Mar Argentino. En: *La situación ambiental argentina 2005*. Brown, A., Martínez Ortiz, U., Acerbi, M., Corcuerra, J. (Eds.): 322-354.
- Carranza, M.M., Gille, S.T., Piola A.R., Charo, M., Romero S.I., 2017. Wind modulation of upwelling at the shelf-break front off Patagonia: Observational evidence, *J. Geophys. Res. Oceans*, 122, 2401–2421.
- Carreto, J.I., Negri, R.M, Benavides, H.R., 1981. Fitoplancton, pigmentos y nutrientes. Resultados de las campañas III y VI del B/I “Shinkai Maru”, 1978. *Contrib. Inst. Nac. Inv. Des. Pesq.* 383, 181–201.

Carreto, J.I., Negri, R.M, Benavides, H.R, 1986 a. Algunas características del florecimiento del fitoplancton en el Frente del Río de la Plata. Parte 1: Los sistemas nutritivos. *Rev. Invest. Desarr. Pesq.*, 5: 7-29.

Carreto, J.I., 2001. Los ecosistemas del Mar Argentino. En: *Ecosistemas del Mar Argentino, sectores y conjuntos pesqueros*. Boschi E., Carreto J., Ramírez F., Sorrarain D., Sánchez F. (Eds.) *Inf. Tec. Inst. Nac. Invest. Des. Pesq. Argentina* 6, 2-8.

Carreto, J.I., Lutz, V.A., Carignan, M.O., Cucchi Colleoni, A.D., De Marco, S.G., 1995. Hydrography and chlorophyll a in a transect from the coast to the shelf -break in the Argentinean Sea. *Cont. Shelf Res.* 15, 315–336.

Carreto, J.I., Montoya, N.G., Benavides, H.R., Guerrero, R., Carignan, M.O., 2003 a. Characterization of spring phytoplankton communities in the Rio de la Plata maritime front and the adjacent subtropical confluence area using pigment signatures and cell microscopy. *Mar. Biol.*, 143: 1013-1027.

Chari, N.V.H.K., Keerthi, S., Sarma, N.S., Rao Pandi, S., Chiranjeevulu, G., Kiran, R., Koduru, U., 2013. Fluorescence and absorption characteristics of dissolved organic matter excreted by phytoplankton species of western Bay of Bengal under axenic laboratory condition. *J. Exp. Mar. Biol. Ecol.* 445,148–155, doi: 10.1016/j.jembe.2013.03.015.

Chin, Y.P., Aiken, G., Oloughlin, E., 1994. Molecular weight, polydispersity, and spectroscopic properties of aquatic humic substances. *Environ. Sci. Technol.* 28: 1853–1858, doi:10.1021/es00060a015.

Clark, C.D., De Bruyn, W.J., Aiona, P.D., 2016. Temporal variation in optical properties of chromophoric dissolved organic matter (CDOM) in Southern California coastal waters with nearshore kelp and seagrass. *Limnol. Oceanogr.*, 61: 32–46, doi:10.1002/lno.10198.

Coble, P.G., 1996. Characterization of marine and terrestrial DOM in seawater using excitation emission matrix spectroscopy. *Mar. Chem.* 51, 325 – 346.

Coble, P.G., 2007. Marine optical biogeochemistry: the chemistry of ocean color. *Chem Rev* 107:402–418.

Coble, P.G., Lead, J., Baker, A., Reynolds, D.M., Spencer, R.G.M., 2014. *Aquatic Organic Matter Fluorescence*, New York, NY: Cambridge Univ. Press. 75 – 122.

Coble, P.G., Green S.A., Blough N.V., Gagosian R.B., 1990. Characterization of dissolved organic matter in the Black Sea by fluorescence spectroscopy. *Nature* 348, 432-435.

Cory, R., Kling, G.W., 2018. Interactions between sunlight and microorganisms influence dissolved organic matter degradation along the aquatic continuum. *Limnology and Oceanography Letters* 00, 2018, 00–00, doi: 10.1002/lol2.10060.

Cuadrado, D.G., Piccolo, M.C., Perillo, G.M.E., 2002. Hydrography of the inner shelf offshore Bahia Blanca Estuary, Argentina. *Thalassas* 2002, 18, 45–56.

Delgado, A.L., Loisel, H., Jamet, C., Vantrepotte, V., Perillo, G.M.E., Piccolo, M.C., 2015. Seasonal and Interannual analysis of Chlorophyll-a and Inherent Optical Properties from satellite observations in the inner and mid-shelves of the South of Buenos Aires Province (Argentina). *Remote Sensing*, 7: 11821-11847.

Del Vecchio, R., Blough, N.V., 2002. Photobleaching of chromophoric dissolved organic matter in natural waters: kinetics and modeling. *Marine Chemistry*, 78(4), 231-253.

Depetris, P.J., Gaiero, D.M., Probst, J.L., Hartmann, J., Kempe, S., 2005. Biogeochemical Output and Typology of Rivers Draining Patagonia's Atlantic Seaboard. *Journal of Coastal Research* 21 (4): 835–844.

Díaz de Astarola, J.M., Carozza, C.R., Guerrero, R.A., Baldoni, A.G., Cousseau, M.B., 1997. Algunas características biológicas de peces capturados en una campaña costera invernal en 1993, en el área comprendida entre 34 y 41°S y su relación con las condiciones ambientales. INIDEP, Mar del Plata, Argentina. Contribuc. INIDEP Nro 992, 36 pp.

Dittmar, T., Stubbins, A., 2014. Dissolved Organic Matter in Aquatic Systems. In: *Treatise on Geochemistry (Second Edition)*. Heinrich D. Holland and Karl K. Turekian (Eds) Elsevier, Oxford, Pages 125-156, ISBN 9780080983004, doi:10.1016/B978-0-08-095975-7.01010-X.

Dogliotti, A.I., Lutz, V.A., Segura, V., 2014. Estimation of primary production in the southern Argentine continental shelf and shelf-break regions using field and remote sensing data. *Remote Sens Environ.* 140, 497-508.

Dubinenkov, I., Flerus, R., Schmitt-Kopplin, P., Kattner, G., Koch, B.P., 2015 a. Origin-specific molecular signatures of dissolved organic matter in the Lena Delta. *Biogeochemistry* 123,1–14, doi:10.1007/s10533-014-0049-0.

Esteves, J.L., Ciocco, N.F., Colombo, J.C., Freije, H., Harris, G., Iribarne, O., Isla, I., Nabel, P., Pascual, M.S., Penchaszadeh, P.E., Rivas, A.L., Santinelli, N., 2000. The Argentine sea: The Southeast South American shelf marine ecosystem. *Seas at the millennium - an environmental evaluation - Volume 1*. 749-771.

Falabella, V., Campagna, C., y Croxall, J. (Eds.), 2009. Atlas del Mar Patagónico. Especies y Espacios. Buenos Aires, Wildlife Conservation Society and Bird Life International. <http://www.atlas-marpatagonico.org>.

Falabella, V., 2014. Identificación de áreas de alto valor de conservación como potenciales áreas marinas protegidas. Informe elaborado durante la fase preparatoria del Proyecto GEF 5112-FAO-Secretaria de Ambiente y Desarrollo Sustentable.

FAO., 2014. Manejo de las Áreas Marino Costeras Protegidas para garantizar medios de vida sustentables y seguridad alimentaria. Elaborado por A. Rocío Motrán Ferrándiz y Vanessa Dávila. REDPARQUES Santiago de Chile.

Fedulov, P.P., Remeslo, A.V., Burykin, S.N., Pulischuk, J.A., 1990. Variabilidad de la Corriente de Malvinas. *Fren. Mar.* 6, 121– 127.

Fellman, J.B., D'amore, D.V., Hood, E., Boone, R.D., 2008. Fluorescence characteristics and biodegradability of dissolved organic matter in forest and wetland soils from coastal temperate watersheds in southeast Alaska. *Biogeochemistry* 88: 169–184, doi:10.1007/s10533-008-9203-x.

Ferreira, A., Garcia, V. M., Garcia, C. A., 2009. Light absorption by phytoplankton, nonalgal particles and dissolved organic matter at the Patagonia shelf-break in spring and summer. *Deep Sea Research Part I: Oceanographic Research Papers*, 56 (12), 2162-2174.

Fox, B.G., Thorn, R.M.S., Anesio, A.M., Reynolds, D.M., 2017. The in situ bacterial production of fluorescent organic matter; an investigation at a species level. *Water Research*, 125, 350–359, doi:10.1016/j.watres.2017.08.040.

Frey, K.E., Sobezak, W.V., Mann, P.J., Holmes, R.M., 2016. Optical properties and bioavailability of dissolved organic matter along a flow-path continuum from soil pore waters to the Kolyma River mainstem, East Siberia. *Biogeosciences*, 13, 2279-2290, doi:10.5194/bg-13-2279-2016.

Gallegos, C. L., Jordan, T. E., Hines, A. H., Weller, D. E., 2005. Temporal variability of optical properties in a shallow, eutrophic estuary: Seasonal and interannual variability. *Estuarine, Coastal and Shelf Science*, 64 (2), 156-170.

Garzón-Cardona, J.E., Martínez, A.M., Freije, R.H., Pantoja, S., Lara, R.L., 2013. Distribución de aminoácidos libres disueltos en la zona costera bonaerense-norpatagonica Argentina. XV Congreso Latinoamericano de Ciencias del Mar. COLACMAR, Uruguay, Punta del Este.

Garzón-Cardona, J.E., 2016. Identificación, cuantificación y dinámica de la materia orgánica disuelta en zonas frontales del Atlántico sudoccidental. Tesis doctoral, Departamento de Química., Universidad Nacional del Sur. Bahía Blanca, Argentina. 141 pp.

Garzón Cardona, J.E., Martínez, A.M., Barrera, F., Pfaff, F., Koch, B.P., Freije, R.H., Gomez, E.A., Lara, R.J., 2016. The Pacific-Atlantic Connection: Biogeochemical signals in the Southern end of the Argentine Shelf. *Journal of Marine Systems*, doi: 10.1016/j.jmarsys.2016.07.008.

Garzón-Cardona J.E., Alonso C., Martínez A.M., Pantoja S., Guinder V., Kopprio G.A., Freije H.R., Lara R.J., 2018. Biogeochemical zonation in southwest Atlantic inner shelf area (El Rincón, Argentina): chemical composition of dissolved organic matter in relation with community planktonic. En revisión a *Regional Studies of Marine Sciences*.

Gilabert, A.S., Garzón-Cardona, J.E., Fiori, S. M., Martínez, A.M., Lara, R.J., 2018. Transformación de la materia orgánica disuelta fluorescente en la zona costera de Monte Hermoso, Argentina. X Jornadas Nacionales de Ciencias del Mar. XVIII Coloquio Nacional de Oceanografía. Argentina, Buenos Aires.

Gonçalves-Araujo, R., Stedmon, C.A., Heim, B., Dubinenkov, I., Kraberg, A., Moiseev, D., Bracher, A., 2015. From Fresh to Marine Waters: Characterization and Fate of Dissolved Organic Matter in the Lena River Delta Region, Siberia. *Front. Mar. Sci.* 2:108, doi: 10.3389/fmars.2015.00108.

Gu, Q., Kenny, J.E., 2009. Improvement of inner filter effect correction based on determination of effective geometric parameters using a conventional fluorimeter. *Anal. Chem.* 81: 420–426, doi:10.1021/ac801676j.

Guéguen, C., Itoh, M., Kikuchi, T., Eert, J., Williams, W.J., 2015. Variability in dissolved organic matter optical properties in surface waters in the Amerasian Basin. *Front. Mar.Sci.*2:78, doi: 10.3389/fmars.2015.00078.

Guerrero, RA, Piola, AR., 1997. Masas de agua en la plataforma continental. En: Boschi, E.E. (Ed.). *El Mar Argentino y sus Recursos Pesqueros: Antecedentes Históricos de las Exploraciones en el Mar y las Características Ambientales*, vol. 1. Instituto Nacional de Investigación y Desarrollo Pesquero, Mar del Plata, 107–118.

Guerrero, R., 1998. Oceanografía física del estuario del Río de la Plata y el sistema costero de El Rincón. *INIDEP Inf. Téc.*, 21: 29-54.

Hansell, D. A., Carlson, C.A., Repeta, D.J., Schlitzer, R., 2009. Dissolved organic matter in the ocean. *Oceanography* 22: 52–61.

Hansen, A.M., Kraus, T.E.C., Pellerin, B.A., Fleck, J.A., Downing, B.D., Bergamaschi, B.A., 2016. Optical properties of dissolved organic matter (DOM): Effects of biological and photolytic degradation, *Limnology and Oceanography*, 61 (3), 1015-1032.

Harvey E.T., Kratzer S., 2015. Relationships between colored dissolved organic matter and dissolved organic carbon in different coastal gradients of the Baltic Sea. *AMBIO*, 44 (Suppl. 3), 392–401.

Heim, B., Abramova, E., Doerffer, R., Günther, F., Hölemann, J., Kraberg, A., 2014. Ocean colour remote sensing in the southern Laptev Sea: evaluation and applications. *Biogeosciences* 11, 4191–4210, doi:10.5194/bg-11-4191-2014.

Helms, J.R., Stubbins, A., Ritchie, J.D., Minor, E.C., Kieber, D.J., Mopper, K., 2008. Absorption spectral slopes and slope ratios as indicators of molecular weight, source, and photobleaching of chromophoric dissolved organic matter, *Limnology and Oceanography* 53 (3), 955-969.

Holm-Hansen, O., Lorenzen, C.J., Holmes, R.W., Strickland, J.D.H., 1965. Fluorometric determination of chlorophyll. *J. Cons. Int. Explor. Mer*, 30 (1), 3-15.

Højerslev, N. K., Aas, E., 1998. Spectral light absorption by gelbstoff in coastal waters displaying highly different concentrations. *Ocean Optics XIV CD-ROM*.

Hudson, N., Baker, A., Reynolds, D., 2007. Fluorescence analysis of dissolved organic matter in natural, waste and polluted waters—a review. *River Research and Applications*, 23 (6), 631-649.

Huguet, A., Vacher, L., Relexans, S., Saubusse, S., Froidefond, J., Parlanti, E., 2009. Properties of fluorescent dissolved organic matter in the Gironde Estuary; *Org. Geochem.* 40, 706–719.

Jiao, N., Herndl, G.J., Hansell, D.A., Benner R., Kattner, G., Wilhelm, S.W., Kirchman, D.L., Weinbauer, M. G., Luo, T., Chen, F., Azam, F., 2010. Microbial production of recalcitrant dissolved organic matter: longterm carbon storage in the global ocean. *Nat. Rev. Microbiol.* 8, 593–599.

Kieber, D.J., Mc Daniel, J., Mopper, K., 1989. Photochemical source of biological substrates in seawater: implications for carbon cycling. *Nature* 341, 637–639, doi:10.1038/341637a0.

Kopprio, G.A., Biancalana, F., Fricke, A., Garzón Cardona, J.E., Martínez, A.M., Lara, R.J., 2015. Global change effects on biogeochemical processes of Argentinian estuaries: overview of vulnerabilities and ecohydrological adaptive outlooks. *Marine Pollution Bulletin*, 91, 554-562.

Kubiszewski, I., Costanza, R., Anderson, S., Sutton, P., 2017. The future value of ecosystem services: Global scenarios and national Implications. *Ecosystem Services* 26: 289–301.

Lakowicz, J.R., 1999. Principles of fluorescence spectroscopy. Kluwer, Academic/Plenum Publishers, New York, NY, 725 pp.

Lima, I.D., Garcia, C.A.E., Möller, O.O., 1996. Ocean surface processes on the southern Brazilian shelf: characterization and seasonal variability. *Continental Shelf Research* 16 (10), 1307–1317.

Linkhorst A., Dittmar T., Waska H., 2017. Molecular Fractionation of Dissolved Organic Matter in a Shallow Subterranean Estuary: The Role of the Iron Curtain. *Environ. Sci. Technol.* 2017, 51, 1312–1320, doi: 10.1021/acs.est.6b03608.

Logozzo, L.A., 2017. Marsh-Exported Dissolved Organic Matter Fate in Estuaries. Tesis de Master, City University of New York, 47 pp.

Lonardi, A.G., Ewing, M., 1971. Sediment transport distribution in the Argentine basin. 4. Bathymetry of the continental margin, Argentine basin and other related provinces. *Physics and Chemistry of the Earth* 8, 79–121.

Lonborg, C., Middelboe, M., Brussaard, C.P.D., 2013. Viral lysis of *Micromonas pusilla*: impacts on dissolved organic matter production and composition. *Biogeochemistry* 116, 231–240.

Lucas, A.J., Guerrero, R.A., Mianzán, H.W., Acha, E.M., Lasta, C.A., 2005. Coastal oceanographic regimes of the Northern Argentine Continental Shelf (34–43°S). *Estuar. Coast. Shelf Sci.*, 65 (3): 405–420.

Lutz, V.A., Segura, V., Dogliotti, A.I., Gagliardini, D.A., Bianchi, A.A., Balestrini, C.F., 2010. Primary production in the Argentine Sea during spring estimated by field and satellite models. *J. Plankton Res.*, 32 (2): 181–195.

Martínez, A.M., Garzón-Cardona, J.E., Spetter, C.V., Freije, R.H., Marcovecchio, J.E., Lara, R.J., 2012. Caracterización de la Materia Orgánica Disuelta del Estuario de Bahía Blanca por Espectroscopía de Fluorescencia. II Reunión Argentina de Geoquímica de la Superficie. 23 al 27 de abril 2012, Bahía Blanca, Argentina.

Martos, P., Piccolo, M.C., 1988. Hydrography of the Argentine continental shelf between 38° and 42° S. *Continental Shelf Research* 8, 1043–1056.

Massicotte, P., Asmala, E., Stedmon, C., Markager, S., 2017. Global distribution of dissolved organic matter along the aquatic continuum: Across rivers, lakes and oceans. *Science of the Total Environment* 609, 180-191.

Matano, R. P., Palma, E.D., Piola, A.R., 2010. The influence of the Brazil and Malvinas Currents on the Southwestern Atlantic Shelf circulation, *Ocean Sci.*, 6, 983–995.

Matano, R.P., Palma, E.D., 2008. On the upwelling of downwelling currents. *J. Phys. Oceanogr.* 38, 2482–2500.

Mayer, L.M., Schick, L.L., Loder III T.C., 1999. Dissolved protein fluorescence in two Maine estuaries; *Marine Chem.* 64, 171–179.

Miller, R.N., Matano, R.P., Palma, E.D., 2011. Shelf break upwelling induced by alongshore currents: analytical and numerical results. *J Fluid Mech* 686:239–249, doi:10.1017/jfm.2011.326.

Moran, M.A., Zepp, R.G., 1997. Role of photoreactions in the formation of biologically labile compounds from dissolved organic matter. *Limnol. Oceanogr.* 42, 1307-1316, doi:10.4319/lo.1997.42.6.1307.

Mostofa, K.M.G., Liu, C., Feng, X., Yoshioka, T., Vione, D., Pan, X., Wu, F., 2013. Complexation of Dissolved Organic Matter with Trace Metal Ions in Natural Waters. En: Mostofa, K.M.G., Yoshioka, T., Mottaleb, A., Vione, D. (Eds.), *Photobiogeochemistry of Organic Matter: Principles and Practices in Water Environments*. Environmental Science Series, Springer-Verlag, Berlin, 209-272.

Mopper, K., Schultz, C.A., 1993. Fluorescence as a possible tool for studying the nature and water column distribution of DOC components. *Mar. Chem.* 41, 229–238.

Murphy, K. R., Hambly, A., Singh, S., Henderson, R.K., Baker, A., Stuetz, R., Khan, S.J., 2011. Organic matter fluorescence in municipal water recycling schemes: Toward a unified PARAFAC model. *Environ. Sci. Technol.* 45: 2909–2916, doi:10.1021/es103015e.

Negri, R.M., Silva, R.I., Segura, V., Cucchi-Colleoni, D., 2013. Estructura de la comunidad del fitoplancton en el área de “El Rincón”, Mar Argentino (febrero 2011). *Rev. Invest. Desarr. Pesq.* N° 23: 7-22.

Negrín, V.L., Spetter, C.V., Guinder, V.A., Perillo, G.M.E., Marcovchic, J.E., 2013. The role of *Sarcocornia perennis* and tidal flooding on sediment biogeochemistry in a South American wetland. *Marine Biology Research* 9: 703-715.

Nelson, N.B., Siegel, D.A., 2012. The Global Distribution and dynamics of chromophoric dissolved organic matter. *Annu. Rev. Mar. Sci.* 5, 447–476.

Nelson, N.B., Siegel, D.A., Carlson, C.A., Swan, C.M., 2010. Tracing global biogeochemical cycles and meridional overturning circulation using chromophoric dissolved organic matter. *Geophys. Res. Lett.* 37: L03610.

Nelson, N.B., Siegel, D. A., 2002. En *Biogeochemistry of Marine Dissolved Organic Matter*; Hansell, D.A., Carlson, C.A. (Eds.), Academic Press: Amsterdam, 2002.

Nieto-Cid, M., Alvarez-Salgado, X.A., Gago, J., Perez, F.F., 2005. DOM fluorescence, a tracer for biogeochemical processes in a coastal upwelling system (NW Iberian Peninsula). *Mar. Ecol. Progr. Ser.* 297, 33 – 50.

Obernosterer, I., Benner, R., 2004. Competition between biological and photochemical processes in the mineralization of dissolved organic carbon. *Limnol. Oceanogr.* 49: 117–124, doi:10.4319/lo.2004.49.1.0117.

Obernosterer, I., Reitner, B., Herndl, G.J., 1999. Contrasting effects of solar radiation on dissolved organic matter and its bioavailability to marine bacterioplankton. *Limnol. Oceanogr.* 44: 1645–1654, doi:10.4319/lo.1999.44.7.1645.

Ohno, T., 2002. Fluorescence inner-filtering correction for determining the humification index of dissolved organic matter, *Environ. Sci. Technol.*, 36, 742-746.

Olson, D.B., Podesta, G.P., Evans, R.H., Brown, O.B., 1988. Temporal variations in the separation of Brazil and Malvinas Currents, *Deep Sea Res., Part A*, 35, 1971–1990.

Opsahl, S., Benner, R., 1998. Photochemical reactivity of dissolved lignin in river and ocean waters. *Limnol. Oceanogr.* 43,1297–1304, doi:10.4319/lo.1998.43.6.1297.

Osburn, C.L., Boyd, T.J., Montgomery, M.T., Bianchi, T.S., Coffin, R.B., Paerl, H.W., 2016. Optical Proxies for Terrestrial Dissolved Organic Matter in Estuaries and Coastal Waters. *Front. Mar. Sci.* 2:127, doi:10.3389/fmars.2015.00127.

Osburn, C.L., Bianchi, T.S., 2017. Linking Optical and Chemical Properties of Dissolved Organic Matter in Natural Waters. Lausanne: Frontiers Media, doi:10.3389/978-2-88945-081-7.

Painter S.C., Lapworth, D.J., Woodward, E.M., Kroeger, S., Evans C.D., Mayor, D.J., Sanders, R.J., 2018. Terrestrial dissolved organic matter distribution in the North Sea. *Sci. Total Environ.* 630, 630-647.

Palma, E.D., Matano, R.P., Piola, A.R., 2004. A numerical study of the southwestern Atlantic shelf circulation. Part I: The barotropic response to tidal and wind forcing. *J. Geophys. Res.*, 109, C08014.

Para, J., Coble, P.G., Charrière, B, Tedetti, M., Fontana, C., Sempéré, R., 2010. Fluorescence and absorption properties of chromophoric dissolved organic matter (CDOM) in coastal surface waters of the northwestern Mediterranean Sea, influence of the Rhône River. *Biogeosciences* 7, 4083–103.

Parker, G., Paterlini, C.M., Violante, R.A., 1997. El Fondo Marino, en *El Mar Argentino y sus Recursos Pesqueros*, vol. 1, editado por Boschi, E., pp. 65–87, Inst. Nac. de Investigación y Desarrollo Pesquero, Mar del Plata, Argentina.

Parodi, E. R., 2004. Marismas y algas bentónicas. *Ecosistema del Estuario de Bahía Blanca*, 101-107.

Perillo, G., 1994. Estudio oceanográfico de la plataforma interior frente al estuario de Bahía Blanca. *Contribución Científica* 311. Instituto Argentino de Oceanografía (IADO), Bahía Blanca, Argentina, 54 pp.

Perillo, G.M.E., Piccolo, M.C., Marcovecchio, J., 2005. Coastal Oceanography of the Western South Atlantic continental shelf (33°S to 55°S). En: Robinson A.A. y Brink K. (Eds.), *The Sea. The Global Coastal Ocean. Regional studies and Syntheses*, J. Wiley y Co.: 295-327, New York.

Piccolo, M.C., 1981. Climatología sinóptica del área oceánica Atlántica adyacente a la Argentina. En: Destefani, L. (Ed.), *Historia Marítima Argentina*, Vol. 1, Cap. II, Cuántica Editora S.A., Buenos Aires, 511 pp.

Pickard A., Heal K., McLeod A., Dinsmore K., 2017. Temporal changes in photoreactivity of dissolved organic carbon and implications for aquatic carbon fluxes from peatlands. *Biogeosciences*, 14, 1793–1809, doi:10.5194/bg-14-1793-2017.

Piola, A.R., Rivas, A.L., 1997. Corrientes en la plataforma continental. En: Boschi, E.E. (Ed.), *El Mar Argentino y sus Recursos Pesqueros*. Instituto Nacional de Investigación y Desarrollo, Mar del Plata, Argentina, Vol I, 119–132.

Piola, A.R., Campos, E.J.D., Moller Jr, O.O., Charo, M., Martinez, C., 2000. The Subtropical Shelf Front off eastern South America, *J. Geophys. Res.*, 105, 6565–6578.

Podestá, G.P., 1987. The fishery for Argentine Hake (*Merluccius hubbsi*) and oceanic processes in the Southwestern Atlantic Ocean. Ph. D. Thesis, University of Miami, 327 pp.

Prieur L., Sathyendaranath S., 1981. An optical classification of coastal and oceanic waters based on the specific spectral absorption curves of phytoplankton pigments, dissolved organic matter, and other particulate materials. *Limnol. Oceanogr.* 26: 671-689.

Repeta, D.J., 2015. Chemical characterization and cycling of dissolved organic matter. En: Hansell, D.A. y Carlson, C.A. (Eds.), *Biogeochemistry of Marine Dissolved Organic Matter*. San Diego, CA: Elsevier Inc., 21–63, doi: 10.1016/B978-0-12-405940-5.00002-9.

Ridgwell, A., Arndt, S., 2015. Why Dissolved Organics Matter: DOC in Ancient Oceans and Past Climate Change. En: Hansell, D. A., Carlson, C. A. (Eds.), *Biogeochemistry of Marine Dissolved Organic Matter*. Academic Press: New York, 1–20.

Romero, S.I., Piola, A.R., Charo, M., Eiras Garcia, C.A., 2006. Chlorophyll-a variability off Patagonia based on SeaWiFS data. *J. Geophys. Res.* 111, 5-21.

Saba, V.S., Friedrichs, M.A.M., Antoine, D., Armstrong, R.A., Asanuma, L., Behrenfeld, M.J., Ciotti, A.M., Dowell, M., Hoepffner, N., Hyde, K.J.W., Ishizaka, J., Kameda, T., Marra, J., Mélin, F., Morel, A., O'Reilly, J., Scardi, M., Smith Jr, W.O., Smyth, T.J., Tang, S., Uitz, J., Waters, K., Westberry, T.K., 2011. An evaluation of ocean color model estimates of marine primary productivity in coastal and pelagic regions across the globe. *Biogeosciences*, 8, 489–503.

Scasso, L.M, Piola, A.R., 1988. Intercambio neto de agua entre el mar y la atmósfera en el Golfo San Matías. *Geoacta* 15, 1, 13–31.

Schlitzer, R., 2016. Ocean Data View. <https://odv.awi.de>.

Semiletov, I. P., Shakhova, N. E., Pipko, I. I., Pugach, S. P., Charkin, A. N., Dudarev, O. V., Kosmach, D. A., Nishino, S., 2013. Spacetime dynamics of carbon and environmental parameters related to carbon dioxide emissions in the Buor-Khaya Bay and adjacent part of the Laptev Sea, *Biogeosciences*, 10, 5977–5996, doi:10.5194/bg-10-5977-2013.

Servicio de Hidrografía Naval, 1981. Atlas oceanográfico preliminar. Buenos Aires, SHN. Inf. Tec. Nro. 2, 83 pp.

Siegel, D.A., Maritorena, S., Nelson, N.B., Behrenfeld, M.J., McClain, R., 2005. Colored dissolved organic matter and its influence on the satellite-based characterization of the ocean biosphere. *Geophys. Res. Lett.* 32, L20605, doi: 10.1029/2005gl024310.

Siegel, D.A., Michaels, A.F., 1996. Quantification of non-algal attenuation in the Sargasso Sea: implications for biogeochemistry and remote sensing. *Deep-Sea Research Part II-Topical Studies in Oceanography* 43, 321–345.

Signorini, S.R., Garcia, V.M.T., Piola, A.R., Garcia, C.A.E., Mata, M.M., McClain, C.R., 2006. Seasonal and interannual variability of cocco-lithophore blooms in the vicinity of the Patagonian shelf break (38°S–52°S). *Geophysical Research Letters* 33, L16610.

Stedmon, C., Amon, R., Rinehart, A., Walker, S., 2011. The supply and characteristics of colored dissolved organic matter (CDOM) in the Arctic Ocean: Pan Arctic trends and differences. *Mar. Chem.* 124 (1–4), 108–118.

Stedmon, C.A., Markager, S., 2005. Tracing the production and degradation of autochthonous fractions of dissolved organic matter by fluorescence analysis. *Limnol. Oceanogr.* 50, 1415 – 1426, doi:10.4319/lo.2005.50.5.1415.

Stedmon, C.A., Nelson, N.B., 2015. The optical properties of DOM in the ocean. En: Hansell, D.A y Carlson, C.A (Eds.), *Biogeochemistry of Marine Dissolved Organic Matter*, San Diego, CA, Academic Press, 481–508.

Stepanauskas, R., Moran, M.A., Bergamaschi, B.A., Hollibaugh, J.T., 2005. Sources, bioavailability, and photoreactivity of dissolved organic carbon in the Sacramento-San Joaquin River Delta. *Biogeochemistry* 74: 131–149, doi:10.1007/s10533-004-3361-2.

Stevenson, F.J., 1982. *Humus Chemistry*. New York, NY: Genesis, Composition, Reactions, Wiley-Interscience.

Stocker, R., Seymour, J.R., 2012. Ecology and Physics of Bacterial Chemotaxis in the Ocean. *Microbiology and Molecular Biology Reviews*. Vol. 76, 792-812, doi:10.1128/MMBR.00029-12.

Stubbins, A., Spencer, R.G.M., Mann, P.J., Holmes, R.M., McClelland, J.W., Niggemann, J., Dittmar, T., 2015. Utilizing colored dissolved organic matter to derive dissolved black carbon export by arctic rivers. *Front. Earth Sci.* 3:63, doi:10.3389/feart.2015.00063.

Sulzberger, B., Durisch-Kaiser, E., 2009. Chemical characterization of dissolved organic matter (DOM): prerequisite for understanding UV-induced changes of DOM absorption properties and bioavailability. *Aquat. Sci.* 71, 104–126, doi:10.1007/s00027-008-8082-5.

Suttle, C.A., 2007. Marine viruses—major players in the global ecosystem. *Nat. Rev. Microbiol.* 5, 801–812.

Swan, C.M., Nelson, N.B., Siegel, D.A., 2012. The effect of surface irradiance on the absorption spectrum of chromophoric dissolved organic matter in the global ocean. *Deep Sea Res. I* 63,52–64, doi:10.1016/j.dsr.2012.01.008.

Tanaka, K., Kuma, K., Hamasaki, K., Yamashita, Y., 2014. Accumulation of humic-like fluorescent dissolved organic matter in the Japan Sea. *Scientific Reports* 4: 5292, doi:10.1038/srep05292.

Tedetti, M., Cuet, P., Guigue, C., Goutx, M., 2011. Characterization of dissolved organic matter in a coral reef ecosystem subjected to anthropogenic pressures (La Réunion Island, Indian Ocean) using multi-dimensional fluorescence spectroscopy. *Science of The Total Environment* 409, 2198-2210, doi:10.1016/j.scitotenv.2011.01.058.

Thornton, D.C.O., 2014. Dissolved organic matter (DOM) release by phytoplankton in the contemporary and future ocean. *European Journal of Phycology*, 49:1, 20-46, doi:10.1080/09670262.2013.875596.

Tranvik, L.J., 1998. Degradation of dissolved organic matter in humic waters by bacteria. En: Hessen, D.O., Tranvik, L.J. (Eds.), *Aquatic Humic Substances: Ecology and Biogeochemistry*, Springer-Verlag, New York, 259–278.

Tranvik, L.J., Bertilsson, S., 2001. Contrasting effects of solar UV radiation on dissolved organic sources for bacterial growth. *Ecol. Lett.* 4: 458–463, doi:10.1046/j.1461-0248.2001.00245.x.

Urban-Rich, J., McCarty, J.T., Fernandez, D., Acuña, J.L., 2006. Larvaceans and copepods excrete fluorescent dissolved organic matter (FDOM). *J Exp. Mar. Biol. Ecol.* 332: 96–105.

Vantrepotte, V., Danhiez, F.P., Loisel, H., Ouillon, S., Mériaux, X., Cauvin, A., Dessailly, D., 2015. CDOM-DOC relationship in contrasted coastal waters: Implication for DOC retrieval from ocean color remote sensing observation. *Opt. Express* 23: 33–54, doi:10.1364/OE.23.000033.

Vodacek, A., Blough, N.V., DeGrandpre, M.D., Nelson, R.K., 1997. Seasonal variation of CDOM and DOC in the Middle Atlantic Bight: terrestrial inputs and photooxidation. *Limnol. Oceanogr.* 42, 674–686, doi:10.4319/lo.1997.42.4.0674.

Walker, S.A., Amon, R.M.W., Stedmon, C.A., 2013. Variations in high-latitude riverine fluorescent dissolved organic matter: a comparison of large Arctic rivers. *J. Geophys. Res. Biogeosci.* 118, 1689–1702, doi:10.1002/2013jg002320.

Yamashita, Y., Tanoue, E., 2003. Chemical characterization of protein – like fluorophores in DOM in relation to aromatic amino acids. *Mar. Chem.* 82, 255 – 271.

Zhao, Z., Gonsior, M., Luek, J., Timko, S., Ianiri, H., Hertkorn, N., Schmitt-Kopplin, P., Fang, X., Zeng, Q., Jiao, N., Chen, F., 2017. Picocyanobacteria and deep-ocean fluorescent dissolved organic matter share similar optical properties. *Nature Communications*, doi: 10.1038/ncomms15284.

Zsolnay, A., Baigar, E., Jimenez, M., Steinweg, B., Saccomandi, F., 1999. Differentiating with fluorescence spectroscopy the sources of dissolved organic matter in soils subjected to drying. *Chemosphere* 38, 45-50.