



UNIVERSIDAD DE CHILE  
FACULTAD DE CIENCIAS FÍSICAS Y MATEMÁTICAS  
DEPARTAMENTO DE GEOFÍSICA

OZONO EN LA TROPÓSFERA MEDIA Y ALTA DEL HEMISFERIO SUR DURANTE  
LA CAMPAÑA SOUTHTRAC 2019

TESIS PARA OPTAR AL GRADO DE  
MAGÍSTER EN METEOROLOGÍA Y CLIMATOLOGÍA

CHARLIE EDUARDO OPAZO COLLAO

PROFESOR GUÍA:  
RODRIGO SEGUEL ALBORNOZ

PROFESORA CO-GUÍA:  
LAURA GALLARDO KLENNER

MIEMBROS DE LA COMISIÓN:  
ROBERTO RONDANELLI ROJAS  
DIANA POZO LABRADA

Este trabajo ha sido parcialmente financiado por ANID, CHILE:  
CONICYT-PFCHA/MagísterNacional/2019 – 22191465, y por CR2: FONDAP/ANID  
1522A0001

SANTIAGO DE CHILE  
2024

RESUMEN DE LA TESIS PARA OPTAR  
AL GRADO DE MAGÍSTER EN METEOROLOGÍA Y CLIMATOLOGÍA  
POR: CHARLIE EDUARDO OPAZO COLLAO  
FECHA: 2024  
PROF. GUÍA: RODRIGO SEGUEL ALBORNOZ  
PROF. CO-GUÍA: LAURA GALLARDO KLENNER

## OZONO EN LA TROPÓSFERA MEDIA Y ALTA DEL HEMISFERIO SUR DURANTE LA CAMPAÑA SOUTHTRAC 2019

En este trabajo se estudió el impacto de las intrusiones estratosféricas de ozono en la tropósfera media y alta en la zona subpolar, en torno al extremo sur de la Patagonia a  $54^{\circ}\text{S}$ , y su acoplamiento con el régimen fotoquímico de esta zona. Para esto se analizaron las mediciones obtenidas durante la campaña de monitoreo SouthTRAC (donde se midieron ozono, óxidos de nitrógeno, monóxido de carbono y otras especies) llevada a cabo en primavera de 2019 (desde el 9 de septiembre al 15 noviembre de 2019) mediante un conjunto de instrumentos montados en la aeronave HALO, y cuya base de operaciones se encontraba en Río Grande ( $53,78^{\circ}\text{S}$ ,  $67,75^{\circ}\text{O}$ ). Adicionalmente, las mediciones realizadas durante SouthTRAC fueron comparadas con ozonosondeos lanzados desde Ushuaia ( $54,85^{\circ}\text{S}$ ,  $68,31^{\circ}\text{O}$ ), entre 2008 y 2019, y Marambio ( $64,23^{\circ}\text{S}$ ,  $56,62^{\circ}\text{O}$ ), solo durante primavera de 2019, y con las mediciones obtenidas durante la campaña ATom-3 (aeronave instrumentada) ejecutada durante octubre de 2017. También se analizaron mediciones de ozono a 2000 m de altitud obtenidas en Cerro Tololo ( $30,17^{\circ}\text{S}$ ,  $70,79^{\circ}\text{O}$ ) para evaluar el impacto de las intrusiones subpolares en latitudes subtropicales.

En la región subpolar en torno a Ushuaia se encontró un régimen fotoquímico dominado por la destrucción neta de ozono debido a los bajos niveles de óxidos de nitrógeno (aproximadamente bajo 100 pptv) desde la superficie hasta 8 km de altitud. Lo anterior es consistente con el ciclo anual del perfil vertical de ozono observado en Ushuaia. Además, las observaciones indican que el metano es el principal precursor de ozono en la tropósfera libre de la región. Se observó alta variabilidad de ozono en la tropósfera alta (entre 7 y 12 km) asociada a la ocurrencia de intrusiones estratosféricas de ozono. Los incrementos de ozono debido a intrusiones estratosféricas se relacionaron con incrementos en niveles de trazas estratosféricas y disminuciones en los niveles de trazas troposféricas. Parcelas de aire con niveles mixtos de trazas estratosféricas y troposféricas fueron identificadas durante SouthTRAC en la zona de intercambio, dando cuenta de procesos de mezcla entre estratósfera y tropósfera que influyen en los niveles de ozono y otras trazas. Debido a que la campaña SouthTRAC coincidió con el desarrollo de un evento de calentamiento súbito estratosférico en la Antártica, se observó niveles de ozono en la tropósfera alta mayores a los de la climatología en Ushuaia. Esto se asoció a una mayor abundancia de ozono en la estratósfera polar producto de un menor agotamiento de éste debido al calentamiento súbito. Por último, el análisis del desarrollo de una baja segregada entre el 8 y 13 de septiembre de 2019 mostró cómo este fenómeno impactó en la composición atmosférica, alterando la abundancia de ozono y otras trazas, desde latitudes medias, en la tropósfera libre sobre Ushuaia, Río Grande y Marambio, hasta latitudes subtropicales, en la tropósfera baja en Cerro Tololo.

*A mis abuelos, Titi y Lucho.*

# Agradecimientos

Quisiera agradecer a mi toda mi familia por su apoyo incondicional desde que entré a la U. Agradezco a mi pareja, Kellen, por su apoyo, sus consejos y por los buenos momentos mientras trabajaba en la tesis.

Agradezco a mi profesor guía, Rodrigo Seguel, por la oportunidad de desarrollar mi tesis con él, por sus consejos y por la paciencia que ha tenido durante todo este tiempo. También agradezco a los miembros de la comisión, Laura Gallardo, Roberto Rondanelli y Diana Pozo.

Agradezco a todas y todos mis amigas y amigos del DGF, por todos los buenos momentos que hemos compartido juntos. También agradezco a todos y todas los miembros del DGF, funcionarias/os y profesores/as, por su buena onda.

Agradecimientos a la Agencia Nacional de Investigación y Desarrollo por el financiamiento parcial de mis estudios de magíster (CONICYT-PFCHA/MagísterNacional/2019 – 22191465).

Agradecimientos al Centro de Ciencias del Clima y la Resiliencia, CR2 (FONDAP/ANID 1522A0001) por el financiamiento parcial de mi trabajo de tesis.

Agradecimiento al proyecto Proyecto SouthTRAC (ANID/PIA/FONDEQUIP/FUNDACIÓN ALEMANA PARA LA INVESTIGACIÓN/DFG190003) por la adquisición y facilitación de datos.

Esta tesis fue parcialmente apoyada por la infraestructura de supercómputo del NLHPC (CCSS210001).

# Tabla de Contenido

<b>1. Introducción</b>	<b>1</b>
1.1. Antecedentes y motivación de estudio . . . . .	1
1.2. Objetivos . . . . .	5
1.3. Hipótesis . . . . .	6
<b>2. Marco teórico</b>	<b>7</b>
2.1. Transformación químicas . . . . .	7
2.1.1. Ozono estratosférico . . . . .	7
2.1.2. Ozono troposférico . . . . .	13
2.2. Intercambios entre estratósfera y tropósfera . . . . .	15
<b>3. Base de datos y Metodología</b>	<b>18</b>
3.1. Zona de estudio . . . . .	18
3.2. Campaña SouthTRAC . . . . .	19
3.2.1. Instrumentos SouthTRAC . . . . .	19
3.3. Campaña ATom . . . . .	21
3.4. Ozonosondeos y su procesamiento . . . . .	23
3.5. Ozono superficial en Cerro Tololo . . . . .	25
3.6. ERA5 y HYSPLIT . . . . .	25
3.7. Estimación de la altura de tropopausa . . . . .	26
3.8. Evaluación de los procesos de mezcla . . . . .	26
<b>4. Resultados</b>	<b>29</b>
4.1. Caracterización química . . . . .	29
4.1.1. Climatología de ozono en Ushuaia . . . . .	29
4.1.2. Agrupamiento de perfiles de ozono durante primavera . . . . .	33
4.1.3. Trazas atmosféricas medidas por SouthTRAC . . . . .	36
4.1.4. Niveles de trazas atmosféricas en ATom-3 . . . . .	40
4.1.5. Procesos de mezcla en torno a la tropósfera alta y estratósfera baja durante SouthTRAC . . . . .	43
4.1.6. Análisis del impacto del calentamiento súbito estratosférico de 2019 . . . . .	46
4.2. Caso de intercambio entre estratósfera y tropósfera . . . . .	49
4.2.1. Condición sinóptica . . . . .	49
4.2.2. Impacto en latitudes medias . . . . .	51
4.2.3. Impacto en latitudes subtropicales . . . . .	58

<b>5. Discusión</b>	<b>62</b>
5.1. Composición química en la región de Ushuaia . . . . .	62
5.1.1. Niveles de precursores y régimen fotoquímico . . . . .	63
5.1.2. Intrusiones estratosféricas . . . . .	66
5.1.3. Calentamiento súbito estratosférico . . . . .	67
5.2. Caso de intrusión estratosférica e impacto sobre la composición química at- mosférica . . . . .	68
<b>6. Conclusiones</b>	<b>72</b>
<b>Bibliografía</b>	<b>73</b>
<b>Anexos</b>	<b>85</b>
<b>Anexo A. Resumen vuelos durante SouthTRAC</b>	<b>85</b>
<b>Anexo B. Resumen vuelos durante ATom</b>	<b>86</b>
<b>Anexo C. Agrupamiento <i>k-means</i></b>	<b>87</b>
<b>Anexo D. Vorticidad potencial</b>	<b>89</b>
<b>Anexo E. Validación de ERA5 respeto a los ozonosondeos de Ushuaia</b>	<b>90</b>
<b>Anexo F. Ciclo anual de perfiles verticales</b>	<b>94</b>

# Índice de Tablas

A.1. Resumen de vuelos de HALO durante campaña SouthTRAC utilizados. . . .	85
B.1. Resumen de vuelos durante ATom-3 utilizados en este estudio. . . . .	86

# Índice de Ilustraciones

2.1.	Esquema de los aspectos del intercambio entre estratósfera y tropósfera en el hemisferio norte en 60°O el 15 de febrero 2006 . . . . .	16
3.1.	Zona de estudio . . . . .	18
3.2.	Ruta de vuelos durante ascenso y descenso durante misiones SouthTRAC y ATom . . . . .	20
3.3.	(a) Número de ozonosondeos validados en este trabajo lanzados entre 2008 y 2019. (b) Número de sondeos validados en este trabajo lanzados por mes. (c) Número de sondeos validados en este trabajo por hora de lanzamiento. . . . .	24
3.4.	Esquema de gráfico de correlación entre traza una estratosférica (por ejemplo ozono) y una traza troposférica (por ejemplo, vapor de agua) . . . . .	27
4.1.	Ciclo anual del perfil vertical de razón de mezcla de ozono en Ushuaia entre 2008 y 2019 calculado a partir de los ozonosondeos de Ushuaia (a) y calculado a partir de ERA5 (b). . . . .	30
4.2.	Climatología de los perfiles verticales de ozono de los sondeos de USH durante diciembre-enero-febrero (DEF), marzo-abril-mayo (MAM), junio-julio-agosto (JJA) y septiembre-octubre-noviembre (SON) . . . . .	32
4.3.	Clasificación de los perfiles verticales de ozono durante primavera en Ushuaia	34
4.4.	Mapa de compuestos sinópticos para los grupos obtenidos del agrupamiento de los perfiles verticales de ozonosondeos de Ushuaia durante primavera. . . . .	35
4.5.	Perfiles verticales de razón de mezcla de trazas atmosféricas durante South-TRAC. . . . .	37
4.6.	Perfiles verticales de razón de mezcla de trazas atmosféricas durante South-TRAC. . . . .	38
4.7.	Perfiles verticales de trazas atmosféricas durante ATom-3. . . . .	41
4.8.	Perfiles verticales de trazas atmosféricas durante ATom-3. . . . .	42
4.9.	Gráfico de dispersión entre razón de mezcla de O <sub>3</sub> y H <sub>2</sub> O y entre razón de mezcla de O <sub>3</sub> y CO . . . . .	44
4.10.	Gráfico de dispersión entre razón de mezcla de O <sub>3</sub> y H <sub>2</sub> O con indicadores del grado de mezcla $f_{mezcla,1}$ (panel izquierdo) y $f_{mezcla,2}$ (panel derecho) . . . . .	44
4.12.	Comparación de los perfiles verticales de distribución por nivel vertical de razón de mezcla de ozono durante los meses de septiembre y noviembre de 2008 a 2019, entre Ushuaia con las mediciones realizadas durante SouthTRAC en primavera de 2019 . . . . .	47
4.13.	Similar a la figura 4.12, pero se comparan los perfiles verticales de temperatura.	48

4.14.	Similar a la figura 4.12, pero se comparan los perfiles verticales de viento zonal.	48
4.15.	Condición sinóptica durante el evento de STE entre el 08 y el 13 de septiembre de 2019. . . . .	50
4.16.	Condición sinóptica de vorticidad potencial a 315 K y a 350 K. durante el 9 de septiembre de 2019 a las 12 UTC . . . . .	51
4.17.	Serie de tiempo del vuelo ST07 del día 9 de septiembre de 2019 . . . . .	52
4.18.	Distribución vertical de la razón de mezcla de ozono medido por GLORIA durante el vuelo del 9 de septiembre de 2019 . . . . .	53
4.19.	Similar que figura 4.18, pero para H <sub>2</sub> O. . . . .	53
4.20.	Similar que figura 4.18, pero para HNO <sub>3</sub> . . . . .	54
4.21.	Perfiles verticales de temperatura, razón de mezcla de ozono y vorticidad potencial en Ushuaia, Marambio y Río Grande el 9 de septiembre de 2019 . . . . .	55
4.22.	Perfiles verticales de razón de mezcla H <sub>2</sub> O, HNO <sub>3</sub> y CO en Río Grande el 9 de septiembre de 2019 . . . . .	55
4.23.	Perfil longitudinal a 54,75°S de (a) vorticidad potencial y (b) razón de mezcla de vapor de agua en niveles isobáricos el 9 de septiembre de 2019 a las 12 UTC. . . . .	57
4.24.	Razón de mezcla horaria de ozono superficial medida en Cerro Tololo durante el evento de STE de septiembre de 2019 . . . . .	58
4.25.	Retrotrayectorias de parcelas de aire que llegan a la estación Cerro Tololo entre el 11 y el 12 de septiembre de 2019. . . . .	59
4.26.	Evolución temporal del perfil vertical en 30,25°S 70,75°O de (a) vorticidad potencial y (b) razón de mezcla de vapor de agua en niveles isobáricos entre el 9 y el 14 de septiembre de 2019. . . . .	60
5.1.	Comparación entre los perfiles verticales de razón de mezcla de ozono entre los perfiles de Ushuaia durante primavera entre 2008 y 2019, los perfiles de SouthTRAC y los perfiles de ATom-3. . . . .	64
5.2.	Comparación de perfiles verticales de razón de mezcla ozono durante el 9 de septiembre de 2019 versus el periodo de primavera 2009-2019 en Ushuaia. . . . .	69
E.1.	Validación de perfiles verticales de razón de mezcla de ozono, temperatura, razón de mezcla de vapor de agua y viento zonal obtenidos de ERA5, respecto a las mediciones de los ozonosondeos de Ushuaia, a la hora de lanzamiento. . . . .	91
E.2.	Similar a la figura E.1, pero considerando los perfiles de ERA5 a las 13:00 UTC. . . . .	92
E.3.	Validación de altura de tropopausa termal y química por mes usando ERA5, a la hora de lanzamiento de cada ozonosondeo, respecto a las alturas calculadas de los ozonosondeos. . . . .	93
E.4.	Similar a la figura E.3 pero considerando las estimaciones de tropopausa de ERA5 a las 13:00 UTC. . . . .	93
F.1.	Ciclo anual del perfil vertical de viento zonal en Ushuaia entre 2008 y 2019 calculado a partir de los ozonosondeos de Ushuaia (a) y calculado a partir de ERA5 (b). . . . .	94
F.2.	Ciclo anual del perfil vertical de razón de mezcla de vapor de agua en Ushuaia entre 2008 y 2019. . . . .	95

# Capítulo 1

## Introducción

### 1.1. Antecedentes y motivación de estudio

El ozono troposférico, el cual representa el  $\sim 10\%$  de la masa total de ozono de la atmósfera (Seinfeld & Pandis, 2016), actúa como un gas contaminante dañino para la salud de los seres humanos (Bell *et al.*, 2004; Lippmann, 1991; McConnell *et al.*, 2002) y para los ecosistemas en altas concentraciones cerca de la superficie, disminuyendo la producción primaria de la vegetación y el rendimiento de los cultivos (Monks *et al.*, 2015; Van Dingenen *et al.*, 2009). También influye en la capacidad oxidativa de la atmósfera, alterando los tiempos de vida de otras especies químicas (por ejemplo, el metano), dado su rol en la formación de radical hidroxilo (Monks *et al.*, 2015). Por último, impacta en el balance radiativo terrestre al ser un fuerte gas de efecto invernadero, actuando principalmente en la tropósfera media y alta, y además, ejerce un forzamiento radiativo indirecto al inhibir la captación de dióxido de carbono de la atmósfera por parte de la vegetación al encontrarse en altas concentraciones en la superficie (Ainsworth *et al.*, 2012; Monks *et al.*, 2015; Sitch *et al.*, 2007).

La abundancia de ozono en la tropósfera libre depende tanto de los procesos de transporte de ozono, a través de los procesos de intercambio entre estratósfera y tropósfera y de los procesos de transporte de largo alcance, así como de la producción fotoquímica de ozono, que depende de sus precursores, óxidos de nitrógeno, metano, monóxido de carbono y compuestos orgánicos volátiles (Lu *et al.*, 2019; Monks *et al.*, 2015). Diversas estimaciones a escala global se han realizado para cuantificar la producción fotoquímica de ozono troposférico y el transporte de ozono desde la estratósfera. De acuerdo a la revisión de Szopa *et al.* (2021), por ejemplo, para el año 2000, se estimó la producción fotoquímica y el transporte desde la estratósfera en  $4510 \pm 566$  Tg y  $284 \pm 193$  Tg, respectivamente, según cuatro modelos del CMIP6 (Griffiths *et al.*, 2021), mientras que estimaciones hechas por Young *et al.* (2018), donde consideraron entre 32 y 49 modelos, la producción se estimó en  $4937 \pm 656$  Tg y el transporte desde la estratósfera en  $535 \pm 161$  Tg. De acuerdo a estos resultados, el flujo de ozono desde estratósfera corresponde entre el 6% y el 10% de la producción fotoquímica. Además, los modelos muestran resultados consistentes en términos de producción fotoquímica y una amplia variabilidad en la incertidumbre de la estimación del flujo de ozono hacia la tropósfera (Szopa *et al.*, 2021). Todo esto resalta la necesidad de mejorar estas estimaciones,

especialmente las asociadas a los procesos de intercambio entre estratósfera y tropósfera, mediante observaciones que permitan la validación de los modelos y el mejoramiento de la simulación de los diferentes procesos químicos y dinámicos.

Actualmente, se ha observado un incremento en la carga total de ozono troposférico (Gaudel *et al.*, 2018; Szopa *et al.*, 2021), lo cual se condice con las tendencias crecientes registradas por numerosas estaciones en superficie, mediciones verticales y satelitales. No obstante, algunos registros muestran tendencias negativas de ozono (Gaudel *et al.*, 2018). El incremento de la carga de troposférico se ha asociado a la suma de dos efectos: al incremento de flujo de ozono desde la estratósfera y al aumento de la abundancia de precursores de ozono (Gaudel *et al.*, 2018; Szopa *et al.*, 2021). Por una parte, se estima que el flujo de ozono hacia la tropósfera, asociado a los intercambios entre estratósfera y tropósfera, aumentará en las próximas décadas debido a dos factores: a la recuperación de la capa de ozono (es decir, incremento de los niveles de ozono en la estratósfera), debido a la disminución de las emisiones de sustancias destructoras de la capa de ozono; y a la aceleración de la rama ascendente de la circulación de Brewer-Dobson producto del incremento de los gases de efecto invernadero (Butchart, 2014). Mientras que por otra parte, incrementos en las emisiones de precursores de ozono, como por ejemplo, el significativo incremento de la abundancia de metano en la tropósfera (Saunois *et al.*, 2016), también estaría elevando la abundancia de ozono troposférico.

A diferencia de lo ocurrido en atmósferas altamente contaminadas, en regiones prístinas, es decir, regiones remotas con tropósferas relativamente limpias, con bajas emisiones de contaminantes precursores de ozono, especialmente óxidos de nitrógeno, la formación *in situ* de ozono en la tropósfera estará determinada en parte por la presencia de metano y monóxido de carbono y por los procesos fotoquímicos en que el ozono es destruido, ya sea por fotólisis en presencia de vapor de agua y por reacciones con radicales hidroxilo e hidroperoxilo (Ayers *et al.*, 1992; Bozem *et al.*, 2017; Cantrell, 2003; Carpenter *et al.*, 1997; Galbally *et al.*, 2000; Monks, 2000; Monks *et al.*, 1998, 2000; Reeves *et al.*, 2002). En estos trabajos se han identificado diversos sitios, con bajos niveles de óxidos de nitrógeno, como zonas importantes de sumidero de ozono troposférico debido en parte a los procesos de destrucción fotoquímicos identificados antes, dominando la destrucción por sobre la producción fotoquímica (Monks, 2005). Por otra parte, se ha identificado que la destrucción fotoquímica de ozono troposférico en estas regiones también es catalizada por la presencia de compuestos halogenados (Read *et al.*, 2008), sobre todo cerca de la superficie, sin embargo, se ha reconocido una falta de comprensión de estos procesos (Archibald *et al.*, 2020), surgiendo así, la necesidad de mejorar el conocimiento acerca de estos procesos.

Diversos estudios han mostrado la contribución de los flujos de ozono estratosféricos a los niveles de ozono troposférico, ya sea a escala global (por ejemplo, Škerlak *et al.* (2014)) o en sitios o regiones en específico (por ejemplo, Anet *et al.* (2017); Daskalakis *et al.* (2022); Rondanelli *et al.* (2002)). A escala global, la Circulación de Brewer-Dobson regula el intercambio entre estratósfera y tropósfera (Holton *et al.*, 1995), y por lo tanto, regula el flujo de ozono transportado desde la estratósfera. A escalas espaciales y temporales más pequeñas, el transporte de aire estratosférico hacia la troposfera puede ser inducido por diversos fenómenos meteorológicos, ya sea por sistemas frontales, plegamientos de la tropopausa, bajas segregadas, quiebres de ondas de Rossby, sistemas convectivos y procesos de mezcla turbulenta (Danielsen, 1968; Gettelman *et al.*, 2011; Holton *et al.*, 1995; Pan *et al.*, 2004; Rolf *et al.*,

2015; Schäfler *et al.*, 2021). De acuerdo con Monks (2000), el transporte de ozono desempeña un papel crucial en los niveles de ozono en áreas prístinas.

El acentuado gradiente de especies químicas entre la tropósfera alta y la estratósfera baja, entre ellas el ozono y el vapor de agua, resalta la necesidad de comprender el fuerte acoplamiento en esta región (Gettelman *et al.*, 2011). Por ejemplo, los niveles de ozono en la tropósfera se encuentran generalmente por debajo de las 100 ppbv, mientras que en la estratósfera baja pueden alcanzar y superar las 1000 ppbv. Este acoplamiento se da a través de los procesos de intercambio entre estratósfera y tropósfera, los cuales pueden alterar la abundancia de estas especies tanto en la tropósfera como en la estratósfera, y que a su vez alteran el balance radiativo atmosférico (Gettelman *et al.*, 2011). Así, se hace necesario mejorar la comprensión y caracterización de los procesos que regulan la abundancia de ozono en la tropósfera libre, media y alta, de estas regiones.

También hay que considerar que en el hemisferio sur se han realizado escasos estudios sobre el ozono en la tropósfera media y alta, y los procesos que lo controlan, en comparación a lo ocurrido en el hemisferio norte. Entre ellos destacan los estudios en torno a latitudes subtropicales del Pacífico sur oriental realizados por Rondanelli *et al.* (2002), Anet *et al.* (2017), Gallardo *et al.* (2016), Seguel *et al.* (2018) y Daskalakis *et al.* (2022). En estos estudios se observó un ciclo estacional en la abundancia de ozono en la tropósfera libre, tanto baja como media y alta, cuyo máximo ocurre en primavera austral, lo cual se ha atribuido al aumento del flujo de ozono hacia la tropósfera y a la ocurrencia de quema de biomasa durante esta época. Dentro de éstos resaltan los estudios en la estación de Cerro Tololo (30,172°S, 70,799°O), Chile, la cual ha sido descrita como una estación receptora de aire rico en ozono proveniente del desarrollo de intrusiones de aire estratosférico (Anet *et al.*, 2017; Rondanelli *et al.*, 2002). Otros estudios también han encontrado evidencias de intercambios entre estratósfera y tropósfera en el hemisferio sur y su impacto en la composición química de tropósfera en latitudes medias (Greenslade *et al.*, 2017; Rolf *et al.*, 2015). Estudios globales también han permitido analizar el impacto de los intercambios entre estratósfera y tropósfera en la composición atmosférica del hemisferio sur, como por ejemplo el trabajo de Škerlak *et al.* (2014).

Por su parte, en la ciudad de Ushuaia (54,85°S, 68,31°O), en el extremo sur de Sudamérica, está instalada una estación de monitoreo la cual ha registrado ozono superficial (desde 1994 hasta la actualidad) y perfiles verticales de ozono (entre 2008 y 2019) para evaluar las tendencias de ozono en una atmósfera remota, junto con estudiar el impacto del agujero de ozono en esta región. Los registros de ozono superficial de la estación muestran un máximo anual en invierno y un mínimo en verano (Adame *et al.*, 2019), los cuales son consistente con otras localidades en la zona sub-antártica y antártica (Adame *et al.*, 2019; Nadzir *et al.*, 2018). En el trabajo de Adame *et al.* (2019) se sugirió que el comportamiento observado se debe a la influencia de la capa límite marina en la región, donde domina la destrucción fotoquímica neta de ozono. Además se sugiere que lo ocurrido en superficie es representativo en el perfil vertical de ozono desde la tropósfera baja hasta la tropósfera media (hasta 5km), donde se observa el mismo ciclo anual que en superficie (Adame *et al.*, 2019).

Mientras tanto, en la tropósfera media y alta de Ushuaia, sobre los 5 km, se observó un incremento de ozono en primavera respecto al invierno, atribuido posiblemente al incremento

del flujo de ozono desde la estratósfera (Adame *et al.*, 2019). En el trabajo de Ohyama *et al.* (2018) se analizó la variabilidad de los perfiles verticales de razón de mezcla de ozono en Ushuaia asociada a la formación de estructuras laminares de ozono. En este trabajo se encontró que entre los 5 y 15 km de altitud, la ocurrencia de estas estructuras laminares y la variabilidad de ozono asociada a estas estructuras se debe principalmente a la propagación horizontal de ondas de Rossby, y en menor medida, al desarrollo de ondas de gravedad en la región. Además, identificaron un máximo de la variabilidad de ozono, asociado a las estructuras laminares, durante invierno en la tropósfera alta.

Es en este contexto en que se lleva a cabo la campaña SouthTRAC, desarrollada entre septiembre y noviembre de 2019. Ésta tuvo por objetivo investigar los procesos atmosféricos tanto dinámicos como químicos en la tropósfera superior y la estratósfera baja en torno a la región sur de Sudamérica, mediante el uso de observaciones atmosféricas, tanto meteorológicas como químicas, realizadas desde la aeronave HALO (Jesswein *et al.*, 2021; Johansson *et al.*, 2022; Rapp *et al.*, 2021). La campaña utilizó como base de operaciones a la ciudad de Río Grande (53,782°S, 67,75°O), Argentina, desde donde la aeronave realizaba sus vuelos. Dentro de los parámetros químicos medidos durante la campaña, y que son utilizados durante este trabajo, se encuentran ozono, monóxido de nitrógeno, dióxido de nitrógeno, ácido nítrico, óxidos de nitrógeno reactivos totales, monóxido de carbono, metano, vapor de agua y dióxido de carbono.

Por otra parte, durante el periodo de SouthTRAC, entre fines de agosto y noviembre de 2019, tuvo lugar el desarrollo de un calentamiento súbito estratosférico en la estratósfera antártica (Lim *et al.*, 2020, 2021). Este fenómeno meteorológico generó una disminución en el tamaño del agujero de ozono, es decir, un incremento en la abundancia de ozono dentro del vórtice, un incremento de la temperatura en la estratósfera, un debilitamiento del vórtice polar y de la corriente en chorro polar (Lim *et al.*, 2020, 2021). Además, se registró la propagación de diferentes impactos desde la estratósfera hacia tropósfera, como por ejemplo, el debilitamiento de la corriente en chorro subpolar en la tropósfera, el cual fue notado principalmente hacia noviembre, que corresponde al tiempo de propagación hacia la superficie (Lim *et al.*, 2021). Por otra parte, durante el calentamiento súbito estratosférico ocurrido en el Ártico en el invierno de 2020-2021, se registró un incremento de ozono superficial en latitudes altas del hemisferio norte, el que fue asociado al fortalecimiento del transporte estratosférico de ozono (Xia *et al.*, 2023). De esta forma, dada la ubicación de Ushuaia, cerca del borde del vórtice polar antártico, incluso quedando dentro del vórtice en algunas ocasiones, es necesario evaluar el potencial impacto que pudo generar el desarrollo del calentamiento súbito antártico de 2019 en la abundancia de ozono y trazas atmosféricas en la tropósfera de la región de estudio.

De esta manera, en este trabajo se estudia la abundancia de ozono en la tropósfera media y alta de latitudes medias del hemisferio sur, específicamente en la región en torno a Ushuaia, y los mecanismos que la controlan: los procesos fotoquímicos y los procesos de intercambios entre estratósfera y tropósfera. Para ello, se combinan una amplia variedad de observaciones *in situ* y remotas obtenidas durante la campaña SouthTRAC durante primavera de 2019. El uso de los registros de los ozonosondeos de Ushuaia entre 2008 y 2019 permitirán contextualizar climatológicamente la razón de mezcla de ozono en la tropósfera, hasta 15 km de altitud. Para complementar la caracterización química de la región, se utilizan los datos de la campaña ATom (Thompson *et al.*, 2022), tomando solo los datos medidos en octubre de 2017, y que, al

igual que SouthTRAC, realizó mediciones meteorológicas y químicas mediante una aeronave instrumentada. ATom utilizó, durante su paso por esta región, la ciudad de Punta Arenas (53,005°S, 70,849°O), Chile, como base de operaciones para los vuelos. Además, se realiza el análisis tanto dinámico como químico de un evento de intercambio entre la estratósfera y la tropósfera que se desarrolló durante SouthTRAC y que tuvo un impacto observable en la composición química de la atmósfera. Para este caso de estudio, se complementa con el perfil vertical de ozono registrado en la estación Marambio (64,23 °S, 56,62 °O), y con los registros de ozono superficial de la estación de Cerro Tololo, para tratar de identificar alguna conexión entre latitudes subtropicales y el intercambio ocurrido en latitudes medias, en torno a Ushuaia y Río Grande.

El trabajo presentado a continuación comienza con las secciones 1.2 y 1.3, donde se plantean los objetivos e hipótesis del trabajo, respectivamente. En el capítulo 2 se presenta un breve marco teórico, en el cual se describen los principales procesos químicos y dinámicos que regulan la abundancia de ozono en la atmósfera, tropósfera y estratósfera. El capítulo 3 describe las bases de datos utilizadas, los instrumentos y técnicas de medición utilizadas, y la metodología con la que se procesan los datos. En el capítulo 4 se presentan los resultados obtenidos: partiendo con una caracterización de las condiciones típicas de ozono en Ushuaia, en donde se analiza en detalle el periodo de primavera y los procesos que regulan ozono en la tropósfera media y alta; luego continúa con la caracterización de las trazas atmosféricas durante el periodo de SouthTRAC y aquellas obtenidas durante la campaña ATom; después continúa con la evaluación del impacto de los procesos de mezcla en torno a la tropopausa; luego, se evalúa el potencial impacto del calentamiento súbito estratosférico de 2019 en los niveles de ozono de la región de estudio; y finalmente, se presenta el análisis del caso de intercambio entre estratósfera y tropósfera ocurrido entre el 8 y el 13 de septiembre de 2019. En el capítulo 5 se realiza la discusión del trabajo, en donde se discuten los resultados, las limitaciones de los análisis realizados y se proponen recomendaciones y propuestas de trabajo a futuro. Finalmente, en el capítulo 5 se presentan las conclusiones del trabajo. Al final del trabajo se agregan las referencias utilizadas durante el trabajo y los anexos.

## 1.2. Objetivos

### Objetivo general

Estudiar el impacto de los procesos dinámicos que transportan ozono desde la estratósfera hacia la tropósfera, en donde se acoplan con los procesos de fotoquímicos que dominan en la tropósfera media y alta de latitudes medias de la región sur de Sudamérica durante la campaña SouthTRAC entre el 9 de septiembre y el 15 de noviembre de 2019.

### Objetivos específicos

- Describir y caracterizar los perfiles de ozono y sus precursores en la tropósfera media y alta durante SouthTRAC en la región de estudio.
- Caracterizar el ozono en la zona de intercambio entre estratósfera y tropósfera de acuerdo con los procesos químicos y dinámicos que lo regulan durante SouthTRAC.
- Determinar el impacto de las intrusiones de ozono estratosférico en la tropósfera media

y alta durante SouthTRAC.

### **1.3. Hipótesis**

Las intrusiones de aire estratosférico que ocurren en la zona subantártica provocan incrementos significativos en los niveles de ozono troposférico, tanto en la tropósfera media y alta, como en zona subtropicales debido al transporte de gran alcance asociado al paso de bajas segregadas.

# Capítulo 2

## Marco teórico

A continuación, se describen brevemente los procesos químicos que regulan la producción y destrucción de ozono en la tropósfera y estratósfera. A pesar de que este trabajo se enfoca en el ozono troposférico, es necesario describir los procesos químicos que dominan la formación de ozono en la estratósfera y en la tropósfera debido al fuerte acoplamiento químico y dinámico entre la tropósfera alta y la estratósfera baja, debido a la ocurrencia de los procesos de intercambio entre estratósfera y tropósfera. Por esta misma razón, también se incluye una breve descripción de los procesos de intercambio entre estratósfera y tropósfera.

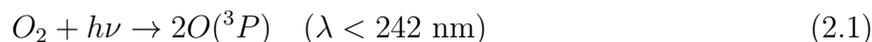
### 2.1. Transformación químicas

#### 2.1.1. Ozono estratosférico

El ozono estratosférico representa el  $\sim 90\%$  de la masa de ozono de la atmósfera (Seinfeld & Pandis, 2016). En esta región, éste se forma a partir del ciclo de Chapman (Chapman, 1930) y es destruido catalíticamente a través de ciclos que involucran radicales de hidrógeno (Bates & Nicolet, 1950), óxidos de nitrógeno (Crutzen, 1970; Johnston, 1971) y compuestos halogenados reactivos que contienen cloro y bromo (Molina & Molina, 1987; Molina & Rowland, 1974; Rowland & Molina, 1975). A continuación, se describen brevemente estos procesos.

#### Ciclo de Chapman

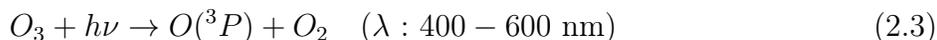
En la estratósfera, en presencia de mayor de radiación ultravioleta (UV) respecto a la tropósfera, el ozono ( $O_3$ ) es formado a través del ciclo de Chapman (Chapman, 1930). Este ciclo parte con la fotólisis del oxígeno molecular ( $O_2$ ) para producir oxígeno atómico en estado fundamental ( $O(^3P)$ ):



Luego, el  $O(^3P)$  producido, reacciona con  $O_2$  para producir  $O_3$ :



Donde M representa cualquier molécula que sea capaz de captar la energía excedente del átomo de O(<sup>3</sup>P), generalmente oxígeno molecular o nitrógeno molecular (N<sub>2</sub>). El O<sub>3</sub> formado tiene una alta capacidad para absorber nuevamente radiación UV, fotolizándose a O<sub>2</sub> a través de dos vías:



El átomo de oxígeno excitado (O(<sup>1</sup>D)) formado en la reacción 2.4 es capaz de producir rápidamente un átomo de O(<sup>3</sup>P):



Finalmente, el O<sub>3</sub> es destruido al reaccionar con O(<sup>3</sup>P) y volver a formar O<sub>2</sub>:



Estas reacciones forman el ciclo de Chapman. Se denomina la familia de oxígenos impares como O<sub>x</sub>=O(<sup>3</sup>P)+O<sub>3</sub>. Debido a los bajos tiempos de reacción de las reacciones 2.2, 2.3, 2.4 y 2.5 en la estratósfera, bajo los 50 km (entre menos de 1s y ~10 min), se establece un estado *pseudo* estacionario entre estas reacciones, dando lugar a una rápida interconversión entre O(<sup>3</sup>P) y O<sub>3</sub>. De esta forma, la producción y destrucción de O<sub>3</sub> en el ciclo de Chapman quedan determinadas principalmente por las reacciones 2.1 y 2.6, respectivamente, que tienen velocidades de reacción más lentas que las otras reacciones, especialmente la última. La velocidad de estas reacciones varía con la altitud, debido a que con el aumento de la altitud disminuye la concentración de moléculas de aire, oxígeno y nitrógeno molecular, y aumenta la radiación UV. Así, el ciclo de Chapman indica que el máximo de producción de ozono se encuentra a ~40 km de altitud en el ecuador, que es donde se maximiza la fotólisis de O<sub>2</sub> (reacción 2.1) debido a la mayor disponibilidad de radiación UV y a que la concentración de moléculas de oxígeno no es lo suficientemente baja. Además, la destrucción de O<sub>3</sub> (reacción 2.6) se maximiza hacia la estratósfera alta, sobre 40 km, debido a una mayor abundancia de átomos O(<sup>3</sup>P), sin embargo, ésta es más lenta que la formación de O<sub>3</sub> en la estratósfera.

### Ciclo catalítico de OH<sub>x</sub>

En la estratósfera, los radicales hidroxilo (OH) e hidroperoxilo (HO<sub>2</sub>) contribuyen a la destrucción catalítica de ozono (Bates & Nicolet, 1950). Estos radicales se producen en la estratósfera a partir de las reacciones de vapor de agua (H<sub>2</sub>O) y metano (CH<sub>4</sub>) con un átomo de O(<sup>1</sup>D):



Luego, el radical OH consume  $O_3$  para producir  $HO_2$ :



Luego, el radical  $HO_2$  puede consumir  $O(^3P)$  y  $O_3$  para regenerar OH:



Estas reacciones establecen una rápida interconversión entre OH y  $HO_2$ , mientras  $O_3$  es destruido. A la suma de OH y  $HO_2$  se denomina familia de radicales de óxido de hidrógeno, es decir,  $HO_x = OH + HO_2$ . Este ciclo catalítico de remoción de  $O_3$  es dominante en la estratósfera baja, bajo 25 km, y en la estratósfera alta, sobre 40 km. En la estratósfera baja domina la reacción 2.11 por sobre la reacción 2.10 para reconvertir  $HO_2$  a OH, mientras que en la estratósfera alta, la reconversión ocurre preferentemente a través de la reacción 2.10.

### Ciclo catalítico de óxidos de nitrógeno

Otro ciclo catalítico que contribuye a la destrucción de ozono en la estratósfera corresponde a la reacción de ozono con óxidos de nitrógeno ( $NO_x$ ), es decir, monóxido de nitrógeno (NO) y dióxido de nitrógeno ( $NO_2$ ) (Crutzen, 1970; Johnston, 1971). La mayor fuente de  $NO_x$  en la estratósfera es el óxido nitroso ( $N_2O$ ), el cual proviene principalmente desde la tropósfera e ingresa a través de la tropopausa tropical. El  $N_2O$  es mayormente destruido vía fotólisis (cerca de un 90 %), mientras que el resto de  $N_2O$  reacciona con  $O(^1D)$  para formar monóxido de nitrógeno (NO) o para formar  $N_2$  y  $O_2$ :



La reacción 2.13 constituye la principal fuente estratosférica de  $NO_x$ . Luego, tanto  $O_3$  como  $O(^3P)$  pueden ser destruidos a través del siguiente ciclo catalítico al reaccionar con NO y con  $NO_2$  (Crutzen, 1970):



También el  $\text{NO}_2$  puede consumir  $\text{O}_3$  para formar el radical nitrato ( $\text{NO}_3$ ), el cual se considera un reservorio de  $\text{NO}_x$  y que se describen más adelante. Además, el  $\text{NO}_3$  puede ser fotolizado, dirigiendo otro ciclo catalítico que destruye ozono:

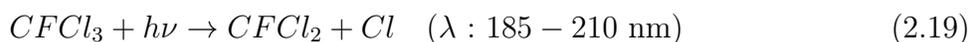


De esta manera, la destrucción de  $\text{O}_3$  en presencia de  $\text{NO}_x$  ofrece dos ciclos catalíticos: el primero asociado a las reacciones 2.15 y 2.16, y el segundo debido a las reacciones 2.15, 2.17 y 2.18. A pesar de esto, el primer ciclo es más importante que el segundo en la destrucción de ozono. El ciclo catalítico de  $\text{NO}_x$  es dominante en la estratósfera media, entre 25 y 40 km de altitud, por sobre los demás ciclos catalíticos.

### Ciclo catalíticos de compuestos de cloro y bromo

El último de ciclo catalítico de importancia para la destrucción de ozono en la estratósfera se debe a la presencia de los compuestos halogenados reactivos, que contienen cloro y/o bromo (Molina & Molina, 1987; Molina & Rowland, 1974; Rowland & Molina, 1975). Dado que las trazas atmosféricas que participan en este ciclo catalítico no son el tema principal de este trabajo, se describirán solo algunas de las reacciones más importantes en las que participan, a modo de ejemplo.

Dentro de los compuestos halogenados que participan en la catálisis de la remoción de ozono se encuentran los clorofluorocarbonos (CFCs). Estos son de origen antropogénico y son la principal fuente de halógenos reactivos en la estratósfera. Los CFCs son fotolizados en presencia de radiación UV, liberando átomos de cloro (Cl). Por ejemplo, el  $\text{CFCl}_3$  (CFC-11) libera un átomo de Cl al ser fotolizado:



Luego,  $\text{CFCl}_2$  puede continuar fotolizándose liberando Cl. Debido a las longitudes de onda en que se disocian los CFCs, éstos son altamente fotolizados entre 25 y 30 km de altitud. El átomo de Cl liberado destruye  $\text{O}_3$  y posteriormente  $\text{O}(^3\text{P})$ :



La reacción 2.20 recicla el átomo de Cl a través de la formación de monóxido de cloro (ClO), el cual continúa destruyendo  $\text{O}_3$  mediante la remoción de  $\text{O}(^3\text{P})$  hasta ser removido de la estratósfera o hasta ser convertido en un reservorio.

La presencia de compuestos que contienen cloro permiten la ocurrencia de ciclos catalíticos acoplados, como por ejemplo, con  $\text{HO}_x$  o con compuestos que contienen bromo. De esta manera, los ciclos catalíticos asociados a cloros reactivos permiten remover del orden de  $10^5$

moléculas de  $O_3$  antes de que el átomo de Cl sea removido temporal o permanentemente. De manera, similar a los ciclos catalíticos del cloro, el ciclo del bromo (Br) y el monóxido de bromo (BrO) destruye  $O_3$  pero de forma más efectiva, siendo cerca de 60 veces más efectivo que el ciclo del cloro.

La remoción catalítica de ozono por acción de compuestos halogenados constituyen un importante sumidero de ozono en la estratósfera alta y en la estratósfera baja.

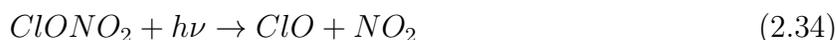
### Ciclo terminales

Las especies químicas que destruyen ozono catalíticamente en la estratósfera pueden ser removidas de los ciclos de reacción debido al transporte hacia la tropósfera o a la conversión de éstas a especies químicas más estables, llamadas reservorios. Aquí se presentan algunas de las reacciones que convierte agentes destructores  $O_3$  (mencionados anteriormente) a reservorios:



Donde a partir de estas reacciones, se forma vapor de agua, ácido nítrico ( $HNO_3$ ), nitrato, pentóxido de dinitrógeno ( $N_2O_5$ ), ácido clorhídrico ( $HCl$ ), ácido hipocloroso ( $HOCl$ ) y nitrato de cloro ( $ClONO_2$ ). De gran importancia son las reacciones en que se acomplan  $NO_x$  con  $HO_x$  (por ejemplo, la reacción 2.23) y  $NO_x$  con compuestos halogenados (por ejemplo, la reacción 2.29), debido a la capacidad que tienen los  $NO_x$  de amortiguar la capacidad destructora de  $O_3$  de los otros ciclos catalíticos.

No obstante, estos reservorios pueden ser temporales, ya que pueden experimentar reacciones que liberen especies destructoras de  $O_3$  devuelta a la estratósfera:



## Agotamiento de ozono estratosférico

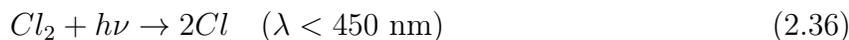
Las reacciones químicas homogéneas en fase gaseosa de los ciclos catalíticos descritos anteriormente no logran reproducir completamente el agotamiento de ozono estratosférico. En cambio, la ocurrencia de reacciones químicas heterogéneas, es decir, reacciones que involucran especies químicas en distintos estados (sólido y gas o, líquido y gas, por ejemplo), facilitan el agotamiento de ozono en la estratósfera baja a través de los ciclos catalíticos. El desarrollo del agujero de ozono es explicado en parte por el desarrollo de la química heterogénea (Solomon *et al.*, 1986). El agujero de ozono ocurre en la estratósfera antártica durante la primavera austral, desde septiembre a octubre, entre 12 y 24 km de altitud. El agujero de ozono se desarrolla bajo dos condiciones: bajas temperaturas, que permiten la formación de nubes polares estratosféricas, donde las reacciones de cloro y bromo se aceleran debido a reacciones heterogéneas; y a la presencia de radiación solar (Solomon, 1999). A continuación se describen brevemente los procesos que llevan a la ocurrencia de este fenómeno.

Durante el invierno austral, la estratósfera polar se enfría radiativamente debido a la ausencia de radiación solar en esta época del año, lo cual intensifica la corriente en chorro estratosférica y fortalece el vórtice polar antártico (desde la tropopausa, cerca 10 km, hasta la estratopausa, cerca de 50 km). Luego, el vórtice polar continúa enfriándose a lo largo del invierno, causado por el enfriamiento radiativo y a la escasa mezcla con aire más cálido proveniente de latitudes medias. Esto último se debe a la presencia de la corriente en chorro estratosférica, la cual actúa como una barrera dinámica que inhibe la mezcla de aire y energía hacia el interior del vórtice polar. De esta forma, el vórtice polar alcanza temperaturas bajo 195 K, entre 10 y 25 km de altitud, lo que facilita la formación de nubes polares estratosféricas. Estas nubes pueden estar compuestas por partículas de agua, ácido nítrico y ácido sulfúrico en estado líquido y/o sólido. Las nubes polares estratosféricas facilitan el desarrollo de reacciones químicas heterogéneas al disponer de superficies que permiten la conversión de moléculas de reservorios de halógenos a moléculas reactivas de forma más eficiente que en reacciones homogéneas.

Por ejemplo, en el caso del cloro, se convierte HCl y ClONO<sub>2</sub> a Cl<sub>2</sub> y ClO. Primero, las moléculas de HCl son adsorbidas por las partículas de nubes, pasando del estado gaseoso a sólido (HCl(s)). Luego, estas moléculas de HCl(s) interactúan de forma más eficiente (más rápida) con ClONO<sub>2</sub>, en comparación a si estuviesen en estado gaseoso, para formar rápidamente Cl<sub>2</sub>:



La reacción 2.35 es la reacción heterogénea más importante para convertir reservorios estables de cloro a especies activas. El proceso de conversión ocurre durante todo el invierno, convirtiendo los reservorios de halógenos a especies reactivas. Luego, cuando la radiación solar alcanza la estratósfera polar al comienzo de la primavera en septiembre, las especies de cloro reactivas comienzan su fotólisis, para luego dar paso a la destrucción catalítica de O<sub>3</sub> a través de los ciclos descritos anteriormente:





Es así como, al comienzo de primavera, entre septiembre y octubre, en presencia de nubes polares estratosféricas y en presencia de radiación solar, se favorece la destrucción catalítica de ozono al interior del vórtice polar.

Simultáneamente a la formación de nubes estratosféricas polares y al desarrollo de las reacciones heterogéneas, el  $HNO_3$  es capturado y formado en estado sólido. Cuando las partículas de nubes alcanzan tamaños suficientemente grandes, éstas pueden precipitar hacia la tropósfera. De esta manera, tanto  $HNO_3$  como  $H_2O$  son removidos de la estratósfera. Estos procesos son conocidos como desnitrificación y deshidratación, respectivamente. Al remover  $NO_x$  de la estratósfera en forma de  $HNO_3$ , principalmente por la formación de nubes estratosféricas polares, disminuye la capacidad de captación de moléculas reactivas de cloro y bromo para producir reservorios,  $ClONO_2$  y  $BrONO_2$ , quedando mayor cantidad de cloro y bromo reactivo disponible para destruir  $O_3$ . Por lo tanto, la desnitrificación también contribuye a la destrucción de  $O_3$ .

El proceso catalítico de destrucción de  $O_3$  termina hacia octubre, cuando la radiación solar ha calentado lo suficiente (por sobre 195 K) la estratósfera como para debilitar la corriente en chorro y el vórtice polar, permitiendo la mezcla de aire cálido y rico en ozono desde las latitudes medias hacia la estratósfera polar. Al mismo tiempo, al aumentar la temperatura al interior del vórtice polar se detiene la formación de las nubes polares estratosféricas, inhibiendo la ocurrencia de reacciones heterogéneas. Con el rompimiento del vórtice polar y sin nubes polares estratosféricas, los niveles de  $O_3$  aumentan, mientras que las especies de halógenos reactivas son convertidas a reservorios.

### 2.1.2. Ozono troposférico

El ozono troposférico, a diferencia del estratosférico, se produce a partir de la fotólisis de dióxido de nitrógeno en presencia de la oxidación de compuestos orgánicos volátiles, monóxido de carbono y metano.

#### Rol de los óxidos de nitrógeno

Debido a que gran parte de la radiación UV de alta energía ha sido absorbida por la capa de ozono en la estratósfera, la producción de  $O_3$  en la tropósfera inicia con la fotólisis de  $NO_2$  en presencia de radiación visible para formar un átomo de oxígeno  $O(^3P)$  (Crutzen, 1970):



Luego, el átomo de  $O(^3P)$  reacciona con  $O_2$  para formar  $O_3$ :



Luego, el  $O_3$  es destruido en presencia de  $NO$ , formando  $NO_2$ :



De esta manera, se establece un ciclo nulo en el que  $O_3$  es formado y destruido continuamente debido a la rápida interconversión de  $O(^3P)$  a  $O_3$  y viceversa.

### Oxidación de monóxido de carbono, metano y compuestos orgánicos volátiles

En presencia de niveles suficientes de  $NO_x$  (Monks, 2005), la oxidación de compuestos orgánicos volátiles (COVs), monóxido de carbono (CO) y metano ( $CH_4$ ), permite la formación de  $O_3$ . La oxidación de COVs, CO y  $CH_4$  resulta de la reacción de estas especies con el radical OH. Este radical se forma en la tropósfera a partir de la fotólisis de  $O_3$  en presencia de vapor de agua ( $H_2O$ ):



Luego, el radical OH inicia la oxidación de estos compuestos. A continuación se describe la oxidación, de forma general, de los hidrocarburos ( $CH_4$  y COVs), sin embargo, la oxidación de CO es similar. Dada la reacción de un hidrocarburo (RH) con OH, se tiene que:



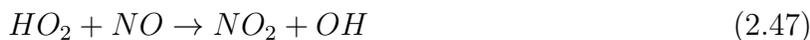
Luego, el radical hidroperóxilo orgánico ( $RO_2$ ) reacciona con NO para formar  $NO_2$ :



El radical RO reacciona con  $O_2$  para formar radical  $HO_2$ :



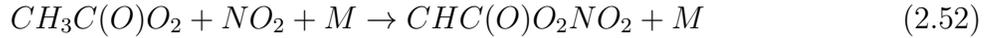
Luego, el radical  $HO_2$  reacciona con NO para producir OH:



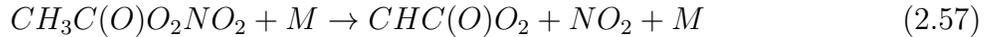
De esta forma, las reacciones 2.45 y 2.47 forman  $NO_2$  sin destruir  $O_3$  a través de la reacción 2.40. Mientras tanto, los radicales OH y  $HO_2$  son reciclados a través de estos ciclos, permitiendo que la oxidación de los compuestos continúe (COVs, CO y  $CH_4$ ).

## Reacciones de término

Las principales reacciones de término del ciclo de producción de  $O_3$ , es decir, aquellas reacciones que remueven precursores de  $O_3$ , como  $HO_2$ ,  $OH$ ,  $NO_x$  y COVs, para formar especies que actúan como reservorios son:



Varias especies son formadas, entre ellas el hidroperóxido ( $H_2O_2$ ), los hidroperóxidos orgánicos (ROOH), ácido nítrico ( $HNO_3$ ), ácido nitroso (HONO) y peroxiacetilnitrato (PAN,  $CHC(O)O_2NO_2$ ). La última especie, el PAN, se forma a partir de la reacción de  $NO_2$  con el radical peroxiacetil ( $CH_3C(O)O_2$ ). Estos reservorios pueden volver a liberar estos precursores a la tropósfera a través de las siguientes reacciones:



## 2.2. Intercambios entre estratósfera y tropósfera

Los intercambios entre estratósfera y tropósfera (*stratosphere-troposphere exchange*, *STE*, en inglés) corresponden a los procesos de transporte en que aire estratosférico es transportado hacia la tropósfera, o viceversa. Estos intercambios suelen transportar diversas especies químicas, entre ellas, ozono (Danielsen, 1968; Holton *et al.*, 1995). Los eventos de transporte desde la estratósfera hacia tropósfera pueden aumentar la concentración de ozono en la tropósfera alta y media, pudiendo, en algunos casos, alcanzar la superficie y elevar la concentración de ozono significativamente hasta alcanzar niveles tóxicos (Lin *et al.*, 2015).

Para entender los intercambios entre estratósfera y tropósfera y cómo estos impactan la tropósfera libre de la región de estudio de este trabajo, es necesario describir algunos aspectos relevantes de la región de la atmósfera en donde estos procesos se desarrollan. Destaca el hecho de que la tropósfera y la estratósfera tienen grandes diferencias termodinámicas, dinámicas y químicas, sin embargo, están fuertemente acopladas en torno a la tropopausa, abarcando desde la tropósfera alta hasta la estratósfera baja (Gettelman *et al.*, 2011). usualmente esta región de la atmósfera se denomina como tropósfera alta y estratósfera baja (*Upper Troposphere-Lower Stratosphere*, *UTLS*).

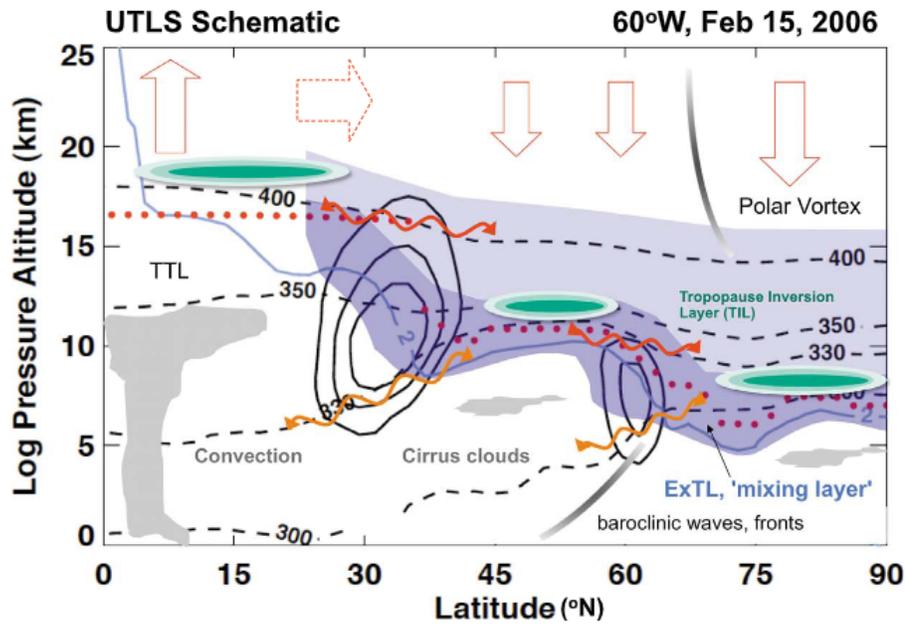


Figura 2.1: Esquema de los aspectos del intercambio entre estratósfera y tropósfera en el hemisferio norte en 60°O el 15 de febrero 2006. Contornos de viento (línea sólida negra cada 10 m/s), iséntropas (líneas negras segmentadas), tropopausa termal (puntos rojos) y nivel de vorticidad potencial de 2 PVU (línea azul). Se ilustra esquemáticamente la región de la tropósfera alta y estratósfera baja extratropical (sombreado azul claro), la capa de tropopausa extra-tropical (sombreado azul oscuro), nubes y frentes (sombreado gris), contornos de estabilidad estática en la capa de inversión de la tropopausa (sombreado verde), intercambios cuasi-isentrópicos (flechas rojas onduladas), intercambios no isentrópicos (flechas anaranjadas onduladas) y la Circulación de Brewer-Dobson (rama profunda en flecha con contorno sólido rojo, y rama somera como flecha de contorno segmentado rojo). Obtenido de Gettelman *et al.* (2011).

En este trabajo, se estudian los intercambios en latitudes medias del hemisferio sur, por lo cual, es de especial interés la región de la tropósfera alta y estratósfera baja extra-tropical. Esta región presenta características diferentes a la ubicada en la zona tropical, debido a los procesos físicos dominantes de cada región: en los trópicos domina el balance radiativo-convectivo y en los extra-trópicos la dinámica de las ondas baroclínicas. La figura 2.1 esquematiza las principales características de la tropósfera alta y estratósfera baja extra-tropical y los mecanismos de transporte que la impactan. Solo algunas de estas características se describen acá (para más detalles revisar (Gettelman *et al.*, 2011)). La tropósfera alta y estratósfera baja extratropical se extiende desde la tropósfera alta (5 km bajo la tropopausa media) hasta la estratósfera baja (hasta la iséntropa de 440 K). Se delimita por la corriente en chorro subtropical en su límite tropical y en latitudes polares se encuentra bajo el vórtice polar durante invierno y primavera. Esta región muestra un fuerte acoplamiento entre la tropósfera alta y la estratósfera baja a través de los procesos de intercambio entre estratósfera y tropósfera, otorgándole características químicas y dinámicas de la tropósfera y la estratósfera al aire de la región.

Los flujos de los intercambios entre estratósfera y tropósfera son regulados, a escala global, por la circulación de Brewer-Dobson (Holton *et al.*, 1995). Esta circulación atmosférica se

caracteriza por tener un flujo medio de aire troposférico que asciende en latitudes tropicales, ingresando a la estratósfera a través de la tropopausa tropical, para luego transportar este flujo hacia los subtrópicos y los polos, y finalmente hacia abajo, tal como se esquematiza en la figura 2.1. Esta circulación permite el transporte y distribución de diferentes trazas atmosféricas en la estratósfera. Por ejemplo, explica las altas concentraciones de ozono en la estratósfera polar respecto a la estratósfera tropical, que es donde el ozono se forma principalmente en la estratósfera. Cuando el ozono se forma en la estratósfera tropical, este aire es transportado hacia los polos mediante la circulación de Brewer-Dobson, impidiendo su acumulación en la estratósfera tropical pero favoreciendo su acumulación en la estratósfera polar.

El transporte desde la tropopausa tropical hacia los extra-trópicos es realizado a través de dos rutas: la rama profunda (*deep branch*); y la rama somera (*shallow branch*). La rama profunda transporta el aire tropical hacia altitudes mayores, hacia la estratósfera media y alta, y luego hacia el subtrópico y el polo del hemisferio que se encuentra invierno, donde estos flujos son transportados hacia abajo. Mientras que la rama somera transporta aire directamente desde los trópicos hacia los subtrópicos en la estratósfera baja. La estacionalidad observada en la intensidad y dirección de la circulación de estas ramas (Butchart, 2014), es el principal mecanismo que regula la estacionalidad de la abundancia de las especies químicas en la estratósfera, especialmente en la estratósfera baja.

Por otra parte, a escalas espaciales y temporales menores que la escala global (e.g., sinóptica o mesoescala), los intercambios entre estratósfera y tropósfera han sido asociados al desarrollo de los sistemas monzónicos, plegamientos de la tropopausa (*tropopause folds*), bajas segregadas, sistemas frontales, procesos convectivos y procesos de mezcla turbulenta (Danielsen, 1968; Gettelman *et al.*, 2011; Holton *et al.*, 1995). Dos casos de estudios fueron analizados en el trabajo de Seguel *et al.* (2018), donde el paso de un sistema frontal y una baja segregada por la zona central de Chile provocaron incrementos significativos en las razones de mezcla de ozono en la tropósfera. Procesos similares han sido identificados en Cerro Tololo (30,172°S, 70,799°O) (Rondanelli *et al.*, 2002) y en Rapa Nui (27°S, 109°O) (Gallardo *et al.*, 2016).

# Capítulo 3

## Base de datos y Metodología

### 3.1. Zona de estudio

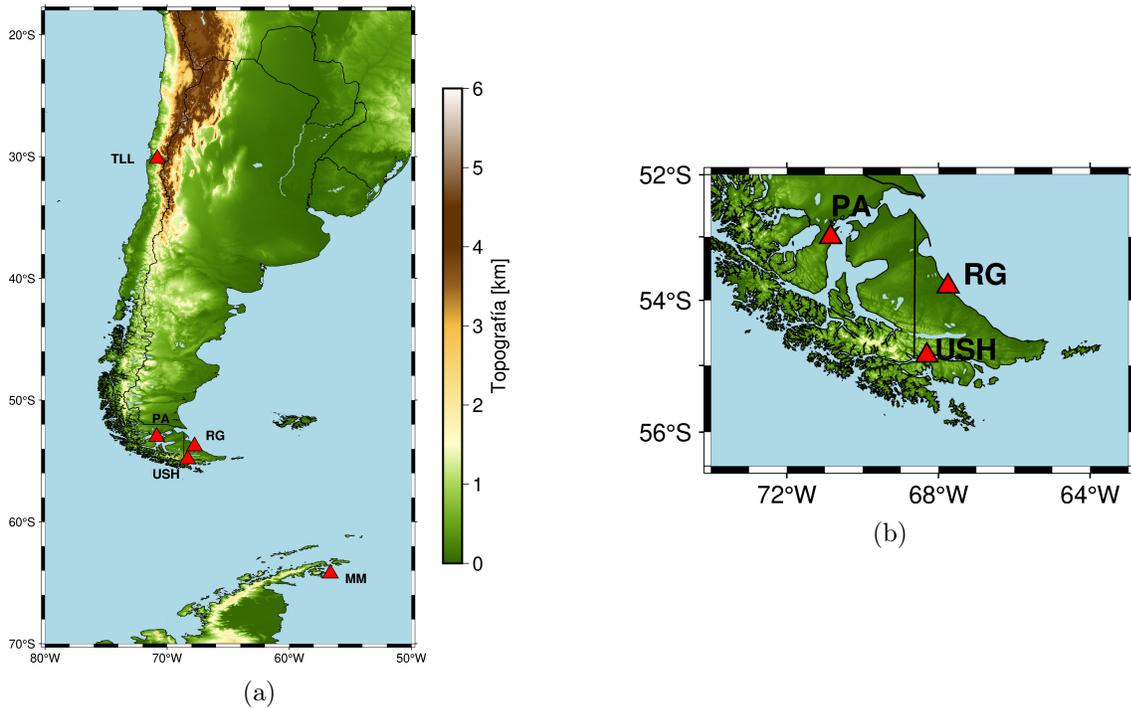


Figura 3.1: Zona de estudio. En (a) se indican las ubicaciones de Cerro Tololo (TLL), Punta Arenas (PA), Ushuaia (USH), Río Grande (RG) y Marambio (MM). (b) Ubicación de USH y RG. En (b) la escala de colores es la misma a la usada en (a).

La zona de estudio abarca desde la región sur de Sudamérica hasta la península Antártica, mostrada en la figura 3.1. En esta región destaca la Cordillera de Los Andes, con alturas que pueden sobrepasar los 6 km de altitud al norte de 35°S, mientras que, hacia el sur, su altitud disminuye hasta casi desaparecer, con altitudes menores a 1 km de altitud. En Cerro Tololo (30,172°S 70,799°O, 2200 m s.n.m.), ubicado en la ladera oeste de Los Andes, se encuentra instalada una estación del programa GAW (*Global Atmosphere Watch*) que mide ozono superficial desde 1995. Las ciudades de Punta Arenas, Ushuaia y Río Grande,

mostradas en la figura 3.1a (y con detalle en la figura 3.1b, se encuentran en la ladera a sotavento de la cordillera. Río Grande (53,782°S, 67,75°O, 0 m s.n.m.) fue utilizada como base de operaciones durante SouthTRAC, mientras que Punta Arenas (53,005°S, 70,849°O, 3 m s.n.m.) fue utilizada como base durante ATom. Desde Ushuaia (54,85 °S 68,31 °O, 18 m s.n.m.), estación del programa GAW, han sido lanzadas ozonosondas desde 2008. Por último, la base Marambio (64,233 °S, 56,623 °O, 198 m s.n.m.), estación GAW, desde la cual también son lanzadas ozonosondas de forma regular, se encuentra en la isla Marambio, al este de la península Antártica. A continuación, se describen en detalle la importancia de estas ubicaciones y las mediciones realizadas en ellas y sus entornos.

## 3.2. Campaña SouthTRAC

El proyecto de investigación "*Transport and Composition of the Southern Hemisphere Upper Troposphere and Lower Stratosphere*" (SouthTRAC, Transporte y composición de la troposfera superior y de la estratósfera inferior en el Hemisferio Sur) tiene como objetivo investigar el papel de los procesos atmosféricos tanto dinámicos como químicos en la tropósfera superior y la estratosfera inferior, así como en la atmósfera media del hemisferio sur, mediante el uso de observaciones atmosféricas realizadas desde la Aeronave Alemana de Investigación de Gran Altitud y Largo Alcance HALO (*High Altitude and LOng range*), la cual ha sido utilizada en otras campañas de medición, como POLSTRACC (Oelhaf *et al.*, 2019). HALO llevó a bordo un total de 13 instrumentos de medición, capaces de medir diversos parámetros meteorológicos y diferentes especies químicas, realizando mediciones *in situ* y remotas desde la aeronave.

Esta campaña se desarrolló en dos etapas: la primera entre el 6 de septiembre y el 9 de octubre de 2019; y la segunda entre el 2 y el 16 de noviembre de 2019. En total se realizaron 28 vuelos con HALO en toda la campaña, contando los vuelos de prueba. Los vuelos de interés para este estudio son 18, contando ambas etapas, y corresponden a aquellos que se realizaron entre Patagonia (Chile y Argentina) y la península Antártica. Durante estos vuelos, la ciudad de Río Grande, Argentina, fue usada como base para el aterrizaje y despegue de HALO. La tabla A.1 resume los vuelos utilizados en este trabajo.

Para realizar la caracterización química de la tropósfera media y alta de la zona, primero, se calcularon los promedios de 1 s de los registros cuya frecuencia de muestreo es mayor a 1 Hz. Luego, se extrajeron los perfiles verticales durante el ascenso/descenso desde/hacia Río Grande, mostrados en la figura 3.2. En total se extrajeron 29 perfiles verticales durante el periodo de estudio. Hay que recalcar que estos perfiles verticales corresponden a perfiles *pseudo* verticales, debido a que la aeronave HALO no asciende o desciende exactamente vertical sobre Ushuaia, sino que tiene un ángulo de inclinación durante su ascenso o descenso durante su despegue y aterrizaje.

### 3.2.1. Instrumentos SouthTRAC

Los instrumentos de medición de SouthTRAC que son utilizados en este estudio son detallados a continuación:

- BAHAMAS (*Basic HALO MeAsurement and Sensor System*): es un equipo que reco-

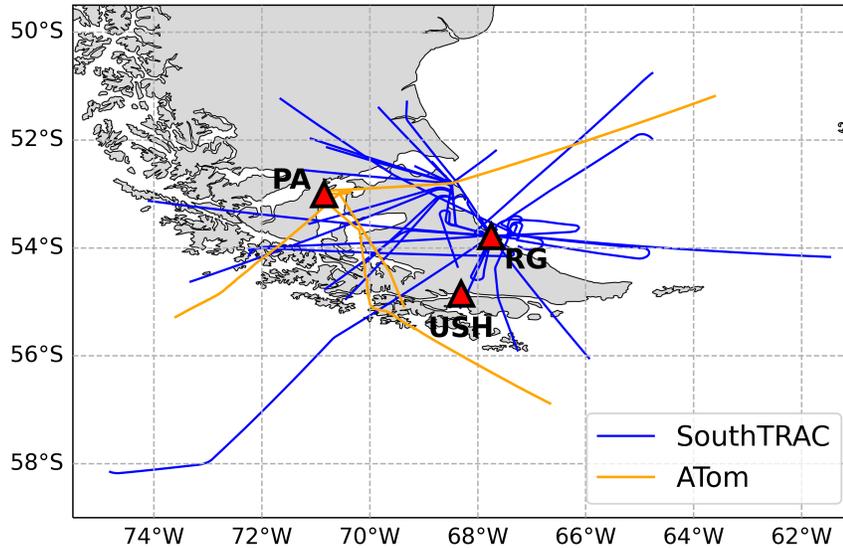


Figura 3.2: Ruta de vuelos durante ascenso y descenso durante misiones SouthTRAC y ATom.

pila datos de navegación de HALO, como su ubicación geográfica, altitud y velocidad de vuelo. Por otra parte, mide de forma *in situ* parámetros meteorológicos tales como presión, temperatura, humedad relativa, viento y velocidad vertical (Giez *et al.*, 2017; Krautstrunk & Giez, 2012). El sensor SHARC (*Sophisticated Hygrometer for Atmospheric ResearCh*), que forma parte de BAHAMAS, es un higrómetro láser de diodo sintonizable que mide vapor de agua (Kaufmann *et al.*, 2018), a través de la espectroscopía de absorción, utilizando la línea de absorción de  $1.37 \mu\text{m}$  del vapor de agua.

- FAIRO (*Fast AIRborne Ozone monitor*): es un instrumento de medición *in situ* que mide ozono mediante la combinación de dos técnicas: fotometría UV, que asegura una alta exactitud en las mediciones, con la detección mediante quimiluminiscencia, que provee precisión y alta frecuencia de muestreo (Zahn *et al.*, 2012). La fotometría UV mide la absorción de luz por ozono en la banda de Hartley ( $\lambda = 250\text{-}260 \text{ nm}$ ), usando como fuente una emisión constante de luz UV-LED. La detección por quimiluminiscencia detecta la luz emitida por ozono, en el rango  $\lambda = 450\text{-}500 \text{ nm}$ , cuando éste reacciona con un tinte orgánico dispuesto sobre una superficie al interior del instrumento. En este caso se utilizó un tinte de cumarina para la quimiluminiscencia. Para este trabajo se utilizan los registros de ozono medidos mediante quimiluminiscencia debido a su mayor frecuencia de muestreo (4,8 Hz) respecto a la fotometría UV (0,25 Hz).
- AENEAS (*AtmosphERIC NitrogEn oxides mEAsuring System*): es un instrumento de medición *in situ* que mide de forma simultánea óxido nítrico (NO) y óxidos de nitrógeno reactivos totales ( $\text{NO}_y$ ). La técnica de medición se basa en la quimiluminiscencia a través de dos canales: en uno se mide NO y en el otro  $\text{NO}_y$ , los cuales son previamente convertidos completamente a NO (Stratmann *et al.*, 2016; Ziereis *et al.*, 2000). Los  $\text{NO}_y$  son convertidos catalíticamente a NO en un tubo de oro mantenido a  $300 \text{ }^\circ\text{C}$  y en presencia de hidrógeno que actúa como reductor. Luego, se mide la luz emitida en el infrarrojo cercano, por la reacción entre NO y  $\text{O}_3$ .

- AIMS (*Airborne chemical Ionization Mass Spectrometer*): es un espectrómetro de masa de ionización química utilizado para medir *in situ* ácido clorhídrico (HCl), ácido nítrico (HNO<sub>3</sub>) y nitrato de cloro (ClONO<sub>2</sub>) (Jurkat *et al.*, 2016, 2017). Estos gases primero son ionizados selectivamente mediante la mezcla de la muestra de aire con una muestra de iones de pentafluorosulfuro (SF<sub>5</sub><sup>-</sup>). Luego, los aniones resultantes de la transferencia de un anión de fluor (F<sup>-1</sup>) a las especies objetivo (HFCl<sup>-</sup>, HFNO<sub>3</sub><sup>-</sup>, FClONO<sub>2</sub><sup>-</sup>), son detectados a través de un espectrómetro de masa. En este trabajo solo se utilizan los registros de HNO<sub>3</sub>.
- UMAQS (*University of Mainz Airborne Quatum Cascade laser Spectrometer*): es un instrumento de medición *in situ* de metano (CH<sub>4</sub>), monóxido de carbono (CO), óxido nitroso (N<sub>2</sub>O) y dióxido de carbono (CO<sub>2</sub>). Se basa en la espectroscopía de absorción directa utilizando un láser de cascada cuántica de onda continua con una velocidad de barrido de 2 kHz. (Müller *et al.*, 2015). En este trabajo se utilizan los registros de CH<sub>4</sub>, CO y CO<sub>2</sub>.
- GLORIA (*Gimballed Limb Observer for Radiance Imaging of the Atmosphere*): este instrumento combina un espectrómetro por transformada de Fourier o espectrómetro de Michelson, con un detector de imágenes, permitiendo la observación simultánea de 128x48 espectros atmosféricos (Friedl-Vallon *et al.*, 2014; Ungermann *et al.*, 2015). Éste permite obtener de forma remota perfiles bidimensionales, horizontal y vertical, para diversos parámetros, entre ellos temperatura, y razones de mezcla de diferentes gases, tales como O<sub>3</sub>, H<sub>2</sub>O, HNO<sub>3</sub>, PAN, entre otros (Riese *et al.*, 2014). Estos perfiles son registrados desde la altitud de vuelo de HALO hasta aproximadamente 6 km bajo esa altitud o hasta sobre el tope de las nubes, las cuales impiden la medición de las variables. GLORIA puede ser operado en dos modos de medición: el modo químico, que cuenta con mejor resolución espectral, permitiendo una mejor detección y análisis de trazas atmosféricas, pero con menor frecuencia de muestreo, reduciendo la resolución horizontal de las mediciones; y el modo dinámico, el cual posee peor resolución espectral pero con mejor resolución temporal, mejorando su resolución horizontal, lo que permite un mejor análisis de los procesos dinámicos de la atmósfera (Friedl-Vallon *et al.*, 2014). En este trabajo se utilizan las mediciones de temperatura, O<sub>3</sub>, H<sub>2</sub>O y HNO<sub>3</sub> obtenidas del modo dinámico de recuperación de mediciones.
- Mini-DOAS (*Miniaturized Differential Optical Absorption Spectroscopy*): es un espectrómetro óptico de 6 canales que mide la luz del cielo en el rango ultravioleta/visible/infrarroja, la cual es detectada en dirección limbo y nadir (Hüneke *et al.*, 2017). Luego, las mediciones obtenidas son analizadas a través de la técnica DOAS (*Differential Optical Absorption Spectroscopy*). Este instrumento mide la razón de mezcla de NO<sub>2</sub>, HCHO y otras especies. En este trabajo se utilizan los registros de NO<sub>2</sub>.

### 3.3. Campaña ATom

La campaña de investigación *Atmospheric Tomography Mission* (ATom, Misión de tomografía atmosférica) fue diseñada para investigar el impacto de las actividades humanas en la contaminación del aire y en las concentraciones de gases de efecto invernadero presentes en la atmósfera, especialmente en zonas remotas. Para esto se utilizó la aeronave NASA DC-8, la cual realizó mediciones de diversos parámetros químicos y meteorológicos en diferentes partes del mundo, a lo largo de las 4 estaciones del año entre 2016 y 2018 (ATom-1, ATom-2,

ATom-3 y ATom-4). Las mediciones fueron tomadas entre 0.2 y 13 km de altitud a lo largo de las distintas rutas de vuelo.

Para este estudio se eligieron los vuelos de ATom que pasaron por Punta Arenas, Chile, y que fueron realizados durante ATom-3, ya que ésta se realizó durante primavera. La cercanía entre Punta Arenas y Ushuaia permite tener un punto de comparación con las mediciones durante SouthTRAC. Además, se requiere que los vuelos sean durante primavera para compararlos con las mediciones realizadas durante SouthTRAC. Los vuelos utilizados son los realizados durante los días 11, 14 y 17 de octubre de 2017 (revisar tabla B.1 para ver detalles de los vuelos).

Al igual que los datos de SouthTRAC, para tener la caracterización química en la tropósfera media y alta, se extrajeron las mediciones durante los ascensos/descensos de la aeronave desde/hacia Punta Arenas (ver figura 3.2). En total se extrajeron 4 perfiles verticales. Los datos son descargados desde <https://doi.org/10.3334/ornlidaac/1925> (Wofsy *et al.*, 2021). El formato de los datos se encuentra con una frecuencia de muestreo de 1 Hz.

Dentro de los registros obtenidos durante ATom-3, se ocupan los siguientes instrumentos:

- ATHOS (*Airborne Tropospheric Hydrogen Oxides Sensor*): este instrumento mide el radical hidroxilo (OH) e hidroperóxilo ( $\text{OH}_2$ ) mediante fluorescencia inducida por láser (Brune *et al.*, 2020). El aire fluye a través del instrumento y pasa por dos ejes detectores, donde en cada uno, un láser con longitud de onda de 308 [nm] atraviesa la muestra y es absorbido por OH, emitiendo fluorescencia y siendo detectada por el instrumento. El láser alterna, en un ciclo, desde una longitud de onda de absorción del OH a una fuera de esta banda. La diferencia en la señal producida durante este ciclo es proporcional al OH en la muestra.

Para disminuir la potencial interferencia producida en la medición cuando el ambiente presenta altas concentraciones de alquenos y aromáticos, se añade hexafluoropropileno ( $\text{C}_3\text{F}_6$ ) a la muestra de aire, antes de ingresar al instrumento, para remover el OH del ambiente antes de ser detectado por el instrumento. Este proceso es realizado cíclicamente, es decir, se miden muestras de aire con y sin  $\text{C}_3\text{F}_6$ . De esta manera, la medición de OH es la diferencia entre la medición sin  $\text{C}_3\text{F}_6$  y con  $\text{C}_3\text{F}_6$ .

EL  $\text{HO}_2$  es medido añadiendo NO a la muestra de aire entre ambos ejes detectores, lo cual transforma el  $\text{HO}_2$  de la muestra a OH. Así, la diferencia en la señal entre ambos ejes, producto de la conversión del  $\text{HO}_2$ , es proporcional a la cantidad de  $\text{HO}_2$  presente en la muestra.

- OH *Reactivity* (OHR): es un instrumento que mide la reactividad OH (Thames *et al.*, 2020). Éste ha sido sincronizado con ATHOS para medir simultáneamente. Esta técnica consiste en añadir cantidades controladas de OH a la muestra de aire a distintas distancias del eje detector de OH, similar al implementado en ATHOS. Luego, la reactividad OH se calcula midiendo el decaimiento de las concentraciones de OH desde el punto de inyección a la muestra hasta el eje detector.
- NOAA NOyO3: instrumento de medición *in situ* de NO,  $\text{NO}_2$ ,  $\text{NO}_y$  y  $\text{O}_3$ . Consta de cuatro canales y emplea la quimiluminiscencia para medir estas especies simultáneamente. En cada canal se detectan los fotones emitidos de la reacción entre NO y  $\text{O}_3$ . Un canal mide directamente NO; el segundo canal cuenta con un convertidor UV-LED

para fotodisociar  $\text{NO}_2$  a  $\text{NO}$ ; el tercer canal cuenta con un catalizador de oro a altas temperaturas para reducir las especies  $\text{NO}_y$  a  $\text{NO}$ ; y en el cuarto canal se mide  $\text{O}_3$ . En los primeros 3 canales se añade  $\text{O}_3$  a las muestras para provocar la reacción con  $\text{NO}$ , mientras que en el último canal se añade  $\text{NO}$ . En este trabajo solo se utilizan los registros de  $\text{NO}$ ,  $\text{NO}_2$  y  $\text{O}_3$ .

- QCLS (*Harvard Quantum Cascade Laser System*): es un instrumento usado para la medición *in situ* y simultánea de  $\text{N}_2\text{O}$ ,  $\text{CH}_4$  y  $\text{CO}$  (Gonzalez *et al.*, 2021). La técnica empleada por el instrumento es la espectroscopía de absorción mediante el uso de dos fuentes de láser de cascada cuántica usando una velocidad de barrido 3,8 kHz. Solo se utilizan los registros de  $\text{CH}_4$  en este estudio.
- MMS (*Meteorological Measurement System*): este instrumento mide de forma *in situ* temperatura, vector viento en tres dimensiones, presión, parámetros de turbulencia y parámetros de navegación de la aeronave, como posición, altitud y velocidad de vuelo. Éste destaca por su alta precisión y resolución temporal.

### 3.4. Ozonosondeos y su procesamiento

Ozonosondeos han sido lanzados regularmente desde la estación GAW de Ushuaia, Argentina, desde 2008 hasta la actualidad, para medir perfiles verticales de ozono. Estos ozonosondeos utilizan celdas de concentración electroquímicas para medir ozono. Temperatura, humedad, presión y viento son medidos mediante una radiosonda Vaisala (RS92 o RS41) acoplado al sondeo. Las mediciones de los ozonosondeos entre 2008 y 2019 fueron obtenidas desde la base de datos de *World Ozone and Ultraviolet Radiation Data Centre*, WOUDC (<https://woudc.org/>).

Los ozonosondeos fueron preprocesados previo a su análisis para detectar mediciones de ozono anómalas y así removerlas de la base de datos para evitar resultados sesgados por estas mediciones. Este procedimiento está basado en la metodología descrita por Gallardo *et al.* (2016). Éste consistió en la inspección visual de cada perfil, de forma individual, para detectar mediciones anómalas. Las mediciones anómalas pueden ser registros fuera del rango de medición del instrumento o registros que presenten discontinuidades considerables en los valores de ozono a lo largo del perfil y que no puedan ser explicadas a través de la inspección de las demás variables. Si el perfil presenta muchas mediciones anómalas a diferentes alturas entre la superficie y el tope del perfil medido, es eliminado todo el perfil. También se descartan los perfiles en que no se registró ozono durante el lanzamiento del ozonosondeo. Si el perfil presenta pocas mediciones anómalas, concentradas en una capa atmosférica desde unos cientos de metros a unos pocos kilómetros, solo esta capa es removida del perfil. También, si las mediciones anómalas se concentran en el extremo superior del perfil, por ejemplo, sobre los 15 km, solo se eliminan los registros sobre esa altitud. Una vez eliminado los registros anómalos, los perfiles válidos son interpolados linealmente entre 0 y 35 km de altitud cada 50 m, tal como se realizó en Ohyama *et al.* (2018).

Entre 2008 y 2019 fueron lanzados 227 ozonosondeos desde Ushuaia. Luego de aplicar el preprocesamiento descrito antes, 225 sondeos se consideraron válidos, mostrados en la figura 3.3. La mayor cantidad de sondeos lanzados (ver figura 3.3a) se tiene en primavera, con 136 sondeos, mientras que invierno, otoño y verano se cuenta con 46, 25 y 18 sondeos, respecti-

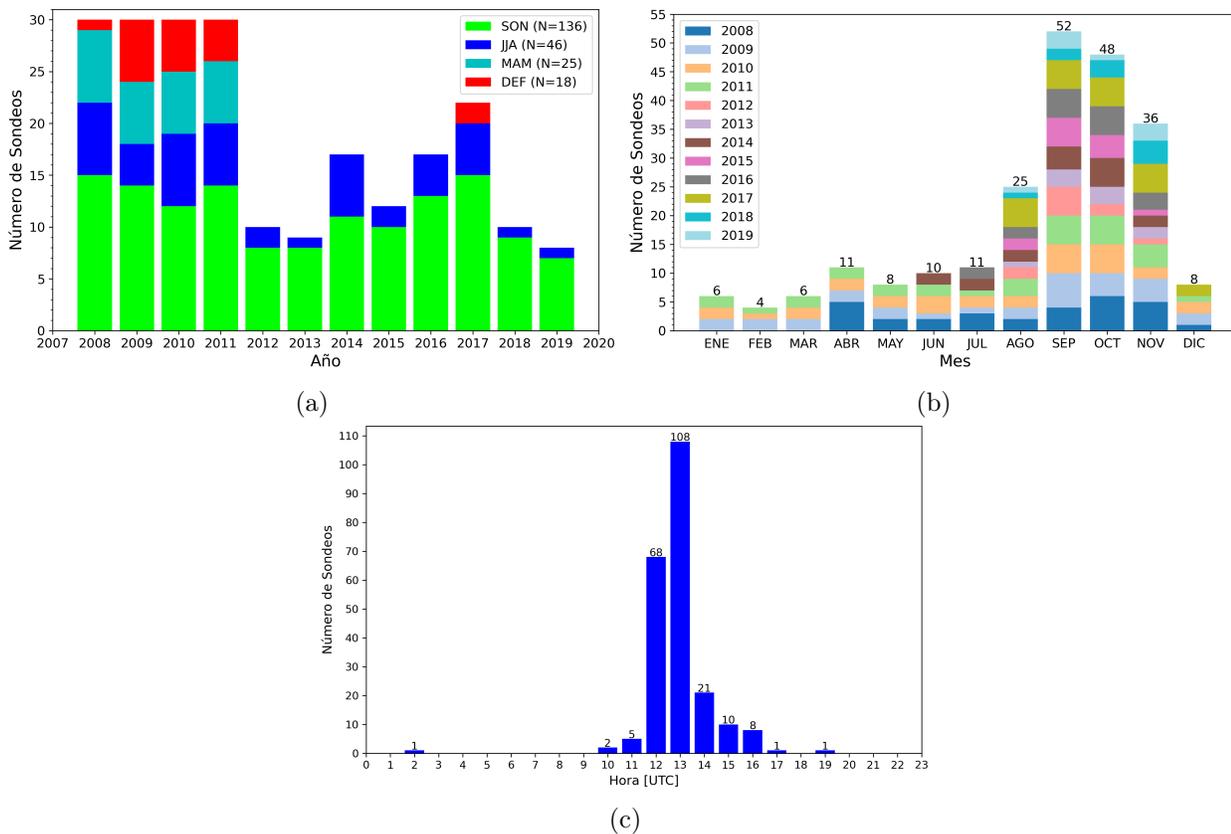


Figura 3.3: (a) Número de ozonosondeos validados en este trabajo lanzados entre 2008 y 2019. El proceso de validación se describe en el texto. En colores se indica la cantidad de sondeos lanzados por estación en cada año: primavera (SON: septiembre, octubre y noviembre), invierno (JJA: junio, julio y agosto), otoño (MAM: marzo, abril y mayo) y verano (DEF: diciembre, enero y febrero). Además, se indica el total de sondeos por estación en todo el periodo (N). (b) Número de sondeos validados en este trabajo lanzados por mes. En colores se indica el número de sondeos lanzados por año para cada mes. (c) Número de sondeos validados en este trabajo por hora de lanzamiento en UTC. Cada hora de lanzamiento indicada en el eje x cuenta los sondeos lanzados entre 0 y 59 minutos de la hora indicada, por ejemplo, las 13 horas considera todos los sondeos lanzados entre las 13:00 y las 13:59.

vamente. Esto, ya que, a partir de 2012, los lanzamientos se realizaron casi en su totalidad durante primavera, mientras que en invierno se lanzaron considerablemente menos sondeos, concentrados principalmente durante agosto. Además, se cuenta con 52, 48 y 36 sondeos disponibles en septiembre, octubre y noviembre, respectivamente, en el periodo completo (ver figura 3.3b), mientras que los demás meses tienen disponibles entre 4 y 25 sondeos. Dada la cantidad de sondeos disponibles y de su distribución de lanzamiento a lo largo de los años, se espera que la época de primavera cuente con estadísticas más robustas respecto a las demás estaciones del año. Por otra parte, los sondeos son lanzados principalmente entre las 12 y 15 UTC, con un total de 207 sondeos correspondiente al 92 % aproximadamente del total de sondeos válidos.

Un primer análisis realizado a los perfiles de ozono de Ushuaia corresponde al análisis estacional de las razones de mezcla. Posteriormente, se aplica un agrupamiento *k-means* (MacQueen, 1967) a los perfiles verticales de razón de mezcla de ozono para determinar patrones distintivos. Este agrupamiento se aplica solamente a los sondeos lanzados durante

primavera (septiembre, octubre y primavera) y considerando los registros entre 5 y 15 km de altitud. Se elige este rango de alturas para estudiar la tropósfera media y alta. Se consideraron sólo 133 perfiles de ozono, descartando aquellos que no fueron lanzados en primavera y que tienen datos faltantes entre 5 y 15 km de altitud. Para más detalles revisar la sección de anexos A.3.

Luego, se comparan las mediciones de ozono en Ushuaia con los registros obtenidos durante SouthTRAC y ATom-3. Se espera que lo obtenido durante las campañas de mediciones sean representativos del periodo de primavera en Ushuaia debido a que en general, las rutas de los ascensos y descensos de las aeronaves se encuentran a una distancia aproximada de 500 km de Ushuaia (a una distancia  $\pm 4,5^\circ$  de latitud y/o  $\pm 8^\circ$  de longitud, ver figura 3.2), distancia que ha mostrado correlaciones espaciales robustas dentro de la tropósfera (Liu *et al.*, 2009) y que ya ha sido utilizada en trabajos previos para comparar sitios de lanzamiento de ozonosondeos con mediciones hechas por aeronaves (Bourgeois *et al.*, 2020).

Además de los datos de ozonosondeos de Ushuaia, se cuenta con los ozonosondeos lanzados desde la base Marambio, Argentina. Estos utilizan la misma metodología de medición y son descargados de la misma base de datos. Para este trabajo, solamente se utilizan los datos de un ozonosondeo de Marambio, correspondiente al caso de estudio de intercambio entre estratósfera y tropósfera identificado más adelante (ver sección 4.2).

### 3.5. Ozono superficial en Cerro Tololo

La estación de monitoreo de Cerro Tololo está ubicada en la región de Coquimbo, Chile, en Cerro Tololo a 2200 m s.n.m. (ver figura 3.1a). Esta estación ha registrado ozono superficial desde 1995 hasta la actualidad, formando parte del programa GAW. La estación midió ozono mediante un analizador TECO 49-003 hasta 2013, el cual fue cambiado a un modelo TE49c a partir de ese año (Anet *et al.*, 2017). Ambos instrumentos están basados en la medición de ozono a través de absorción UV. Para este estudio se observa el periodo entre septiembre y noviembre de 2019, periodo de desarrollo de la campaña SouthTRAC, para detectar incrementos en las razones de mezcla de ozono que puedan estar asociados a episodios de intrusiones estratosféricas que alcanzan la superficie, tal como han sido observadas por Rondanelli *et al.* (2002), y que puedan ser comparados con las mediciones obtenidos durante SouthTRAC.

### 3.6. ERA5 y HYSPLIT

El reanálisis meteorológico ERA5, provisto por el ECMWF (*European Centre for Medium-Range Weather Forecasts*), descrito por Hersbach *et al.* (2020), cuenta con resolución temporal horaria y resolución horizontal de  $0,25^\circ \times 0,25^\circ$ . Para este trabajo, se utilizan variables meteorológicas disponibles en dos tipos de niveles verticales: niveles de presión, 37 niveles entre 1000 y 1 hPa, y niveles isentrópicos, 16 entre 265 y 850 K (Hersbach *et al.*, 2020).

Para este trabajo se utilizaron las siguientes variables en niveles isobáricos: temperatura, altura geopotencial, vorticidad potencial, viento zonal, razón de mezcla de ozono y de vapor de agua. En niveles isentrópicos se utilizaron las siguientes variables: vorticidad potencial,

función corriente de Montgomery y presión. Con las últimas dos variables se derivó la altura geopotencial en niveles isentrópicos.

Hysplit (*Hybrid Single-Particle Lagrangian Integrated Trajectory*) es un modelo lagrangiano que permite simular las trayectorias de las parcelas de aire utilizando los campos meteorológicos obtenidos de modelos meteorológicos (Stein *et al.*, 2015). En este estudio las trayectorias serán calculadas usando los campos meteorológicos obtenidos de ERA5, disponibles en niveles verticales de presión, para los eventos de intrusiones estratosféricas detectados durante el periodo de estudio.

### 3.7. Estimación de la altura de tropopausa

La tropopausa se define como el límite entre la tropósfera y la estratósfera. Las diferencias termodinámicas, dinámicas y químicas entre la tropósfera y la estratósfera han llevado a la elaboración de varias definiciones de tropopausa para estimar su altitud, en base a estas diferencias (Gettelman *et al.*, 2011). De acuerdo con el fenómeno que se quiere estudiar, dependerá la elección de la definición de tropopausa dado que éstas pueden entregar interpretaciones diferentes. Por ejemplo, investigaciones han encontrado dependencia de los flujos de intercambios entre la estratósfera y tropósfera respecto a la definición de tropopausa. Las tres definiciones de tropopausas utilizadas en este trabajo son tropopausa termal, tropopausa química y tropopausa dinámica. A continuación se describen brevemente estas definiciones.

La primera, la tropopausa termal (WMO, 1957), se define como el nivel o altura más baja en que el *lapse rate* es menor a  $2\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{km}$ , donde además el *lapse rate* promedio entre este nivel y 2 km sobre éste sea menor a  $2\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{km}$ . La búsqueda de este nivel se realiza entre 5 y 22 km de altitud para evitar la detección de inversiones térmicas más someras como tropopausas.

La segunda definición corresponde a la tropopausa química u ozonopausa. Dado que gran parte de la masa de ozono se encuentra en la estratósfera, éste es usado como trazador estratosférico. Se identifica la ozonopausa como el nivel en que se alcanza los 100 ppbv de ozono (Gallardo *et al.*, 2016).

Por último, se estima la tropopausa dinámica, que utiliza la vorticidad potencial de Ertel como trazador estratosférico (Holton *et al.*, 1995), similar a la ozonopausa. Se usa el nivel de -2 PVU para los extratropicos del hemisferio sur, como lo han utilizado diversos autores Holton *et al.* (1995); Škerlak *et al.* (2014). Para identificarla se utiliza la vorticidad potencial obtenida de ERA5.

### 3.8. Evaluación de los procesos de mezcla

Los procesos de mezcla de aire entre la tropósfera y estratósfera también pueden alterar la abundancia de diferentes trazas atmosféricas en torno a la tropopausa, y por consiguiente, los niveles de ozono en la tropósfera alta. Para evaluar como afectan los procesos de mezcla a la composición química de la tropósfera alta, se analiza la correlación de una traza estratosférica (mayor fuente, abundancia y variabilidad en la estratósfera) con una traza troposférica (mayor fuente, abundancia y variabilidad en la tropósfera) a partir de una serie de muestras

en torno a la tropopausa (Hoor *et al.*, 2002; Pan *et al.*, 2004). En la figura 3.4 se muestra un esquema de cómo debería la correlación entre una traza estratosférica con una troposférica. Este tipo de análisis permite identificar parcelas de aire troposféricas y estratosféricas según los niveles de trazas atmosféricas que la componen, es decir, se asocian las parcelas de aire al reservorio troposférico o al reservorio estratosférico (figura 3.4). Además, permite la identificación de parcelas de aire que han experimentado procesos de mezcla entre aire estratosférico y aire troposférico, ya que estas parcelas presentan niveles mixtos de trazas atmosféricas estratosféricas y troposféricas (Gettelman *et al.*, 2011; Hoor *et al.*, 2002; Pan *et al.*, 2004). Usualmente se ha utilizado ozono como traza estratosférica y monóxido de carbono o vapor de agua como trazas troposféricas para la realización de estos análisis (Gettelman *et al.*, 2011). En este trabajo se utiliza ozono, vapor de agua y monóxido de carbono para este análisis.

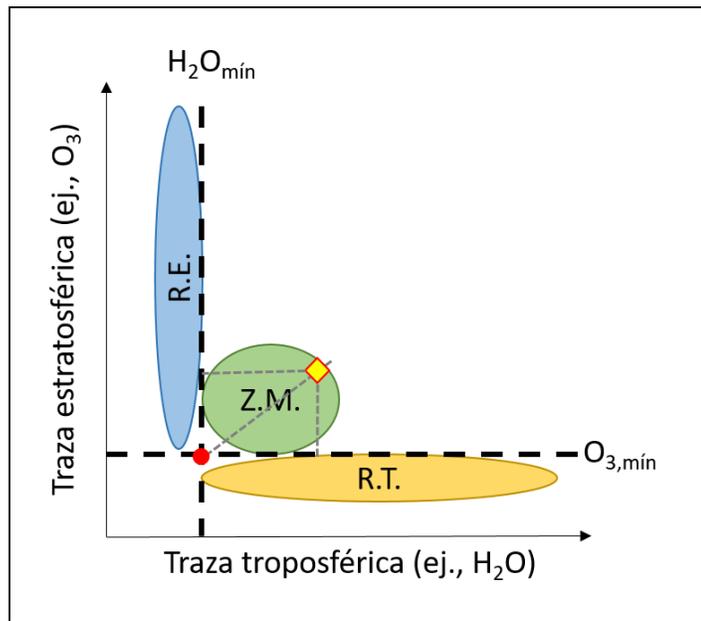


Figura 3.4: Esquema de gráfico de correlación entre traza una estratosférica (por ejemplo ozono) y una traza troposférica (por ejemplo, vapor de agua). Se representan el reservorio troposférico (R.T., en anaranjado), estratosférico (R.E., en azul) y la zona de mezcla (Z.M., en verde). Las líneas punteadas verticales negras esquematizan los límites que definen a los reservorios: el troposférico por  $O_{3,min}$ , y el estratosférico por  $H_2O_{mín}$ . El diamante amarillo representa una parcela de aire presente en la zona de mezcla. Las líneas segmentadas grises indican la distancia en el espacio traza-traza de la parcela de aire de la mezcla al reservorio estratosférico y al troposférico, y la distancia a la intersección entre los límites que definen los reservorios (círculo rojo).

Para analizar el impacto de los procesos de mezcla y su distribución en la vertical, se calculan dos indicadores que cuantifican el grado de mezcla de las parcelas de aire que presentan una composición química mixta entre la tropósfera y la estratósfera. Estos indicadores se obtienen a partir de los gráficos de correlación descritos anteriormente. En este caso, se utilizan las mediciones de vapor de agua y ozono de todos los perfiles de ascenso y descenso de SouthTRAC en Río Grande para calcular estos indicadores. El primer indicador, definido por Kunz *et al.* (2009), considera la distancia de cada muestra de la mezcla a los reservorios estratosféricos y troposféricos, y la distancia de la muestra al punto de intersección entre los límites que definen los reservorios (ver figura 3.4, donde se esquematizan estas distancias y

el punto de intersección). La distancia de la muestra a cada reservorio representa cuánto se aleja el aire mezclado en términos de los niveles de las trazas a los reservorios. Mientras que la distancia al punto de intersección, representa el fuerza de la mezcla del intercambio entre estratósfera y tropósfera. Este indicador,  $f_{mezcla,1}(x, y)$ , se calcula como:

$$f_{mezcla,1}(x, y) = f_{WH}(x, y) \cdot f_0(x, y) \quad (3.1)$$

$$f_{WH}(x, y) = \begin{cases} \frac{y}{x} & , y < x \\ \frac{x}{y} & , x < y \end{cases} \quad , \quad f_0(x, y) = x + y$$

De esta forma,  $f_{WH}(x, y)$  mide la distancia a los reservorios y  $f_0(x, y)$  mide la distancia a la intersección entre los límites que definen los reservorios. Las variables  $x$  e  $y$  corresponden a las coordenadas adimensionales normalizadas derivadas de las mediciones de vapor de agua y ozono, respectivamente, calculadas como:

$$x = \frac{\log(H_2O) - \log(H_2O_{min})}{\log(H_2O_{max}) - \log(H_2O_{min})} \quad , \quad y = \frac{O_3 - O_{3,min}}{O_{3,max} - O_{3,min}}$$

Donde  $H_2O_{max}$  y  $O_{3,max}$  son los máximos registrados de vapor de agua y ozono, respectivamente, y  $H_2O_{min}$  y  $O_{3,min}$  corresponden a los niveles límites utilizados para definir los reservorios estratosféricos y troposféricos, respectivamente.  $H_2O_{min}$  y  $O_{3,min}$  son determinados visualmente a partir del gráfico de dispersión entre  $H_2O$  y  $O_3$ . Las variables  $x$  e  $y$  fueron modificadas de lo descrito por Kunz *et al.* (2009) para que quedaran iguales a las definidas por Schäfler *et al.* (2021). Una vez calculado  $f_{mezcla,1}(x, y)$ , estos valores se normalizan por su máximo,  $f_{mezcla,1}^{max}$ , para que  $f_{mezcla,1}(x, y)$  varíe entre 0 y 1. De esta forma, valores cercanos a 1 indica muestras bien mezcladas, mientras que valores cercanos a 0 indican poco grado de mezcla. Parcelas de aire pertenecientes al reservorio estratosférico o al troposférico, es decir, que se consideran parcelas sin mezcla, tienen  $f_{mezcla,1}(x, y) = 0$ .

El segundo indicador del grado de mezcla, corresponde al definido por Schäfler *et al.* (2021), el cual está basa en el definido por Kunz *et al.* (2009) pero con una modificación, no considera la distancia de la muestra de la mezcla al punto de intersección entre los límites de los reservorios. El segundo indicador,  $f_{mezcla,2}(x, y)$ , se calcula como:

$$f_{mezcla,2}(x, y) = \begin{cases} 1 - \frac{1}{2} \cdot \frac{y}{x} & , y < x \\ \frac{1}{2} \cdot \frac{x}{y} & , x < y \end{cases} \quad (3.2)$$

Donde las variables  $x$  e  $y$  corresponden las variables adimensionales normalizadas definidas para  $f_{mezcla,1}(x, y)$ . A diferencia de  $f_{mezcla,1}(x, y)$ , valores de  $f_{mezcla,2}(x, y)$  cercanos a 0,5 indican un alto grado de mezcla, mientras que valores cercanos 0 o 1 indican poca mezcla. Una parcela de aire troposférica y una parcela de aire estratosférica tienen un valor de  $f_{mezcla,2}(x, y)$  igual a 0 y 1, respectivamente, ya que se consideran como parcelas que no han sido mezcladas.

# Capítulo 4

## Resultados

### 4.1. Caracterización química

En esta sección se realiza una caracterización de la composición química en torno a Ushuaia y Río Grande con énfasis en el periodo de primavera (septiembre, octubre y noviembre). Para esto se parte con una descripción del ciclo anual del perfil vertical de la razón de mezcla de ozono en Ushuaia, donde se identifica cómo es el periodo de primavera en términos de ozono. Luego, se agrupan los perfiles de ozono de primavera para identificar estructuras de ozono distinguibles y a partir de este agrupamiento, se calculan los compuestos sinópticos de variables meteorológicas para identificar la circulación atmosférica asociada a cada grupo. Luego, se describen los perfiles de trazas atmosféricas obtenidas durante SouthTRAC. Sumado a esto, se presentan los perfiles de algunas trazas atmosféricas medidas durante ATom-3 para complementar con los registros de SouthTRAC. También se analiza el impacto de los procesos de mezcla, en torno a la tropopausa, en la composición química de la tropósfera alta. Finalmente, se analiza el potencial impacto del calentamiento súbito estratosférico antártico ocurrido durante primavera de 2019 sobre la abundancia de ozono en la región.

#### 4.1.1. Climatología de ozono en Ushuaia

Para estudiar la evolución anual del perfil vertical de razón de mezcla de ozono en Ushuaia, se calculó su ciclo anual a partir de los ozonosondeos válidos (figura 4.1a). Debido a la frecuencia irregular de lanzamiento de los ozonosondeos y a la cantidad de datos faltantes entre 2008 y 2019 (ver figura 3.3), se calcula el ciclo anual del perfil vertical de razón de mezcla de ozono a partir de los datos de ERA5 (figura 4.1b) considerando todos los días entre 2008 y 2019 a las 13:00 para el punto de grilla más cercano a Ushuaia ( $54,75^{\circ}\text{S}$ ,  $68,25^{\circ}\text{O}$ ). También se incluyen las alturas de las tropopausas utilizando las tres definiciones indicadas anteriormente. Para el ciclo anual obtenido por ozonosondeos, la tropopausa termal y ozonopausa se calculan utilizando los perfiles de temperatura y ozono de los ozonosondeos, mientras que la tropopausa dinámica se calculó usando los perfiles verticales de vorticidad potencial obtenido de ERA5 para el punto de grilla más cercano a Ushuaia a la hora de lanzamiento de cada sondeo. Para el ciclo calculado con ERA5, se consideran los perfiles verticales de temperatura, razón de mezcla de ozono, vorticidad potencial y geopotencial a las

13:00. Además de estas figuras, en la figura 4.2 se muestran los perfiles verticales individuales de las razones de mezcla de ozono en Ushuaia para las cuatro estaciones del año obtenidos de los ozonosondeos, lo cual complementa el análisis del ciclo anual para observar la variabilidad de los valores de razón de mezcla ozono por altura y estación.

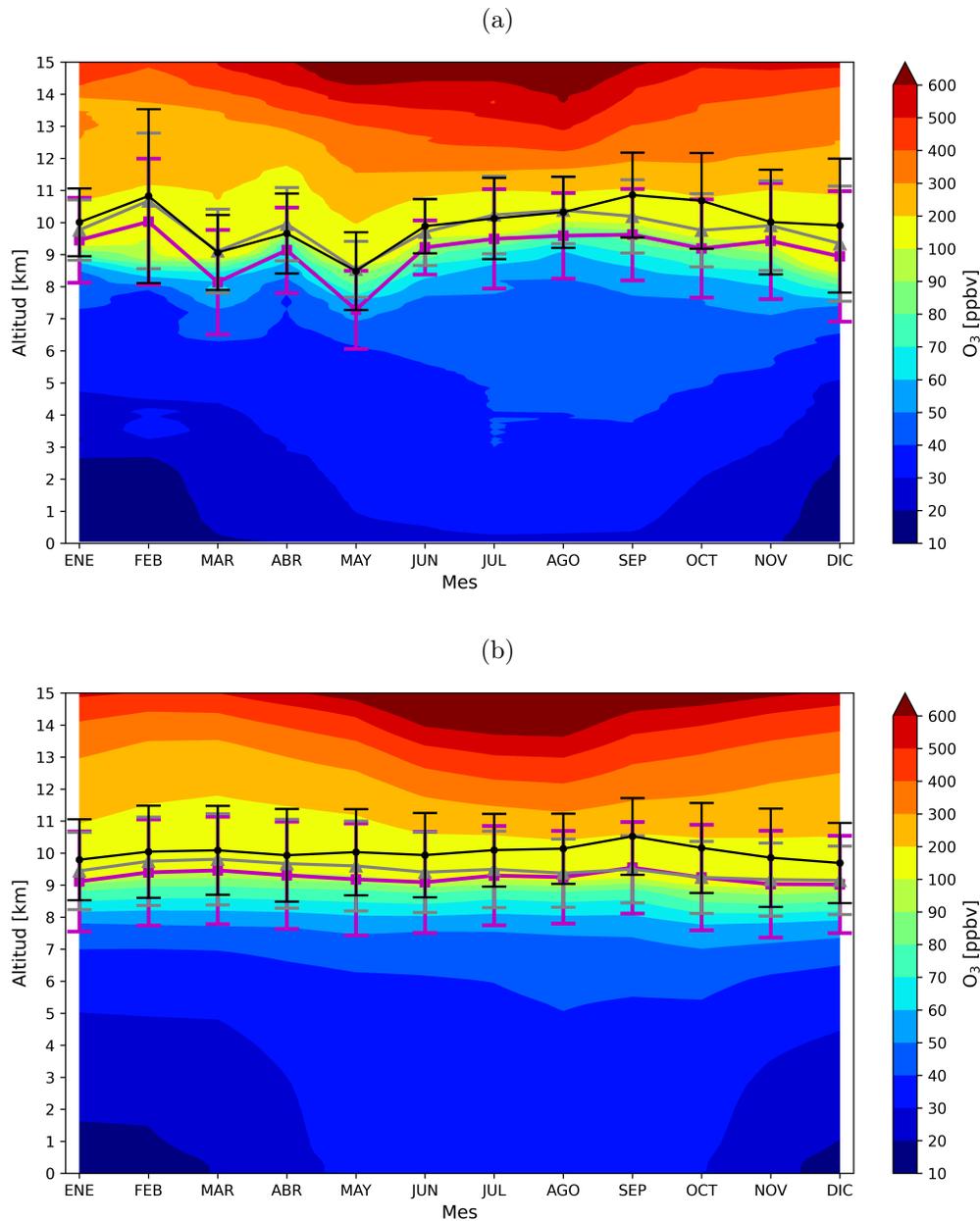


Figura 4.1: Ciclo anual del perfil vertical de razón de mezcla de ozono en Ushuaia entre 2008 y 2019 calculado a partir de los ozonosondeos de Ushuaia (a) y calculado a partir de ERA5 (b). Perfiles mostrados desde la superficie hasta 15 km de altitud. Se indican los ciclos anuales de la tropopausa termal (círculos con líneas negras), ozonopausa (triángulo con línea gris) y dinámica (cuadrados con línea magenta) obtenidas desde los perfiles individuales. Además, se indica la desviación estándar mensual de cada tropopausa como barras de error. Notar que la escala de color no es lineal.

La altura de la tropopausa observada a partir de las observaciones (figuras 4.1a y 4.2),

para las tres definiciones, muestra un ciclo anual poco marcado, siendo destacado por la alta variabilidad de ésta durante todos los meses (cerca de 2 km de desviación estándar). A lo largo del año la tropopausa termal varía entre 6 y 15 km, la ozonopausa entre 7 y 14 km, y la tropopausa dinámica entre 5 y 13 km. A pesar del poco marcado ciclo anual, se observan dos máximos de la tropopausa, uno hacia invierno y primavera (entre 9 y 11 km), y el otro durante febrero (cerca de 11 km). Por otra parte, el mínimo de la tropopausa se aprecia entre marzo y mayo, con valores entre 7 y 9,5 km. Destaca el hecho de que la tropopausa dinámica presenta menores altitudes que la termal y la ozonopausa durante todo el año.

La amplitud del ciclo anual observado de la tropopausa, y sus extremos, pudo verse afectado por la baja cantidad de sondeos lanzados durante verano y otoño. De esta manera, por ejemplo, a pesar de observar un máximo de la tropopausa durante febrero, este resultado es poco robusto debido a la baja cantidad de sondeos durante febrero entre 2008 y 2019 (solamente 4 sondeos). Al observar el ciclo anual de la tropopausa obtenido con ERA5 (figura 4.1b) y compararlo con el observado por los sondeos (figura 4.1a), se aprecia un ciclo anual menos marcado que el observado por los ozonosondeos, con un máximo en septiembre. De esta manera, es posible afirmar que la tropopausa en Ushuaia no tiene un ciclo anual marcado. En el anexo A.5. se realiza una validación de la altura de la tropopausa calculada a partir de ERA5, la que corrobora la capacidad de reproducir adecuadamente la tropopausa mediante ERA5, y por lo tanto, ERA5 es capaz de complementar el ciclo anual calculado a partir de las observaciones.

Al comparar el ciclo anual del perfil vertical de razón de mezcla de ozono observado por los ozonosondeos (figura 4.1a) y el obtenido de ERA5 (figura 4.1b), se observa que en general, ERA5 logra reproducir adecuadamente el comportamiento del ciclo desde la superficie hasta los 15 km. Bajo los 6 km tiende a subestimar levemente los niveles de ozono, debido a que ERA5 no cuenta con un mecanismo químico para ozono en la tropósfera, mientras que en la tropósfera alta y en la estratósfera sí cuenta con una mejor simulación de los procesos químicos estratosféricos del ozono (Hersbach *et al.*, 2020). En el anexo A.5. se realiza una validación de los perfiles verticales de razón de mezcla de ozono, la que indica que en general ERA5 reproduce adecuadamente los niveles de ozono de Ushuaia sobre los 6 km, mientras que en la tropósfera baja disminuye su capacidad.

Dicho esto, el ciclo anual del perfil vertical de razón de mezcla de ozono (figura 4.1) permite identificar algunas capas de la atmósfera entre la superficie y 15 km con ciclos anuales distinguibles y diferentes. Entre la superficie y 5 km de altitud, los niveles de ozono son máximos hacia el invierno (30 ppbv en superficie y 50 ppbv en 5 km) y mínimas hacia el verano (10 ppbv en superficie y 30 ppbv en 5 km). Además, la figura 4.2 muestra, en general, una variabilidad de las razones de mezcla entre 20 y 70 ppbv entre la superficie y 6 km de altitud, observándose una menor variabilidad durante invierno, cuando es más constante la razón de mezcla a lo largo del perfil.

El ciclo anual observado en la tropósfera baja es consistente con un régimen de destrucción de ozono debido al incremento de la radiación solar en verano, al incremento de vapor de agua (ver figura F.1a) y a los bajos niveles de óxidos de nitrógeno. Mientras que en invierno, la disminución de la radiación solar y disminución de vapor de agua inhibe la destrucción fotoquímica de ozono. Además, el incremento de la convección durante verano, debido al

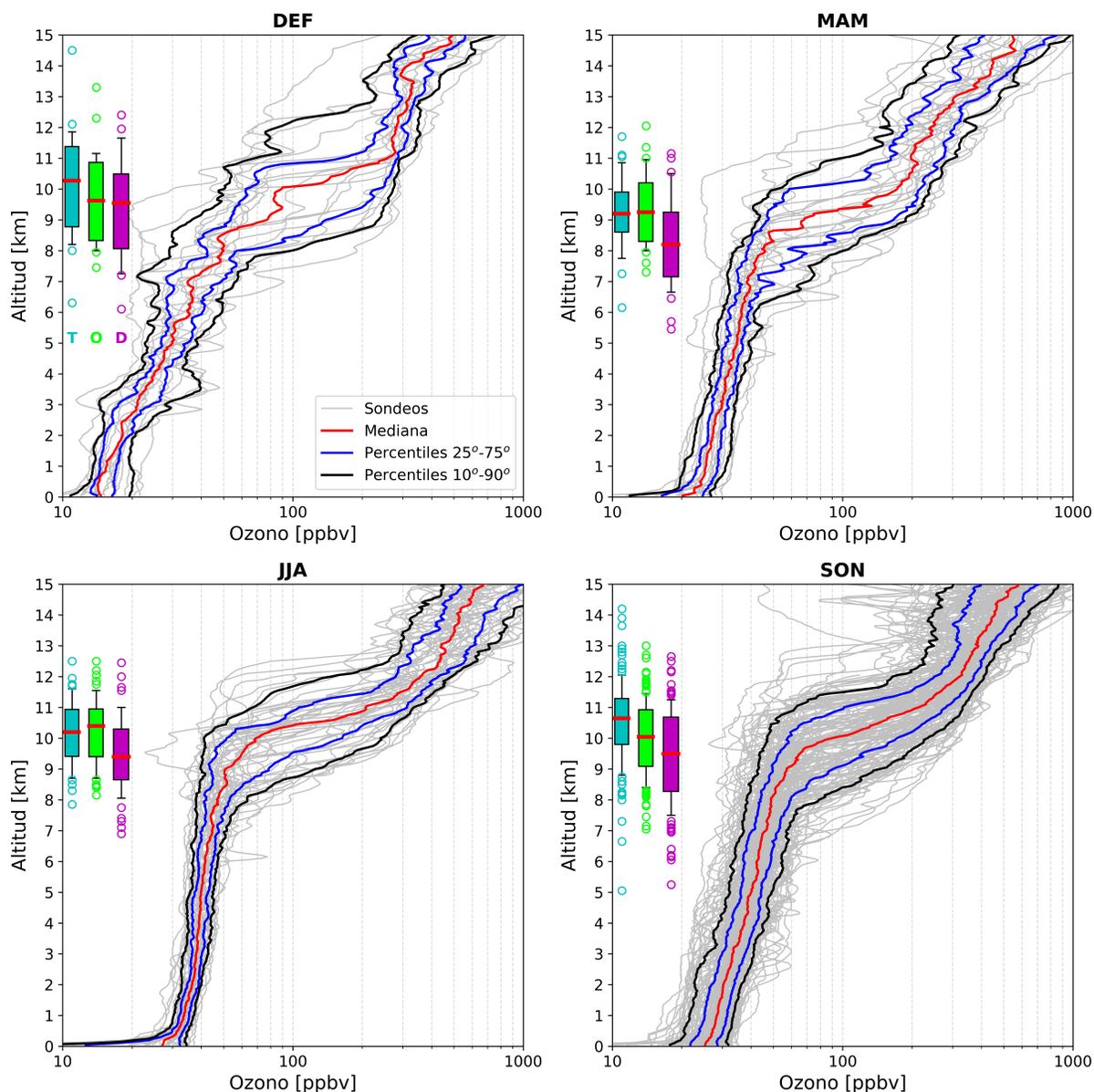


Figura 4.2: Climatología y distribución de los perfiles verticales de ozono en Ushuaia durante diciembre-enero-febrero (DEF), marzo-abril-mayo (MAM), junio-julio-agosto (JJA) y septiembre-octubre-noviembre (SON). La mediana de los perfiles por estación se indica por la curva roja. Las curvas azules y negras indican los percentiles 25-75 y 10-90, respectivamente, de cada estación. Los sondeos de cada estación son mostrados en gris. Los gráficos de caja muestran la distribución de la altura de la tropopausa termal (T, cian), ozonopausa (O, verde), y tropopausa dinámica (D, magenta). Las tropopausas bajo (sobre) el percentil 10 (90) de las distribuciones son marcadas con círculos.

incremento de la radiación que alcanza la superficie, permite que el aire pobre en ozono de la capa límite sea mezclado verticalmente hasta los 5 km de altitud. Durante el invierno, menor radiación genera menos convección y por lo tanto menos mezcla vertical, limitando la mezcla de aire de la capa límite hacia arriba.

Entre 5 km y la tropopausa, se observa un máximo de ozono entre invierno y primavera,

al mismo tiempo en que la tropopausa es máxima. Este máximo puede ser asociado principalmente al incremento del ozono transportado desde la estratósfera debido al incremento de la actividad baroclínica durante esta época del año. La actividad baroclínica se relaciona con el desarrollo de bajas de segregadas y sistemas frontales durante esta época, fenómenos asociados al desarrollo de intercambios entre la estratósfera y la tropósfera. Hacia el verano, por otra parte, ocurre una disminución de los niveles de ozono bajo 7 km, mientras que en torno a 8 km ocurre un incremento de ozono. La disminución entre 5 y 7 km puede deberse a la disminución del transporte desde la estratósfera durante verano asociada a una disminución en la actividad baroclínica. El incremento sobre 8 km puede ser asociado al incremento de la mezcla turbulenta durante verano debido al posicionamiento de la corriente en chorro hacia la ubicación de Ushuaia, tal como se observa en la figura ???. En menor medida, el régimen de destrucción fotoquímica (descrito anteriormente), asociada a bajos niveles de óxidos de nitrógeno, también podría contribuir al ciclo descrito sobre los 5 km de altitud, aumentando aún más la acumulación de ozono durante invierno y primavera y contribuyendo a la disminución bajo los 7 km durante verano.

En esta misma zona, en la figura 4.2 se observa que entre 7 y 12 km los valores de ozono presentan la mayor variabilidad entre la superficie y 15 km de altitud, variando entre 20 y 400 ppbv durante todo el año. A su vez, en esta zona se ubica la tropopausa y es donde ésta presenta la mayor parte de su variabilidad, bajo sus tres definiciones. Debido a todo esto, esta zona se define como la zona de intercambio entre la estratósfera y tropósfera, es decir, donde ocurren los procesos de transporte bidireccional de masas de aire.

En la estratósfera baja, entre la tropopausa y 15 km de altitud, se observa el máximo de ozono hacia el invierno, principalmente sobre los 13 km, mientras que el mínimo se tiene hacia el verano. Las razones de mezcla en esta región varían entre 300 y 1000 ppbv. Debido a la ubicación geográfica de Ushuaia, cerca del borde del vórtice polar antártico durante invierno y primavera (Ohyama *et al.* (2018) ha encontrado influencia del vórtice polar a estas altitudes), el máximo anual se puede deber al incremento de ozono durante invierno en la estratósfera baja causado por la circulación de Brewer-Dobson y a la existencia del vórtice polar antártico. Luego, al comienzo de la primavera, el ozono estratosférico es destruido, principalmente al interior del vórtice polar, reduciendo la abundancia de ozono en Ushuaia.

Ahora, destacando lo que ocurre normalmente en la tropósfera durante primavera, las figuras 4.1a y 4.2 indican que este periodo del año corresponde a un periodo de transición en la tropósfera baja, incluso hasta los 7 km de altitud, ya que ocurre una disminución en la razón de mezcla de ozono hacia el verano asociado al régimen de destrucción fotoquímico. Mientras que en la tropósfera media y alta, entre 5 km y la tropopausa, acoplado el régimen de destrucción, se tiene el máximo transporte de ozono desde la estratósfera, dada por un mayor actividad baroclínica en invierno y primavera.

#### 4.1.2. Agrupamiento de perfiles de ozono durante primavera

En esta sección se muestran los grupos obtenidos del agrupamiento *k-means* aplicado sobre los perfiles verticales de razón de mezcla de ozono lanzados durante primavera en Ushuaia. Los grupos obtenidos se muestran en la figura 4.3.

El grupo G1 corresponde al 39,8 % de los perfiles de primavera y muestra valores de ozono

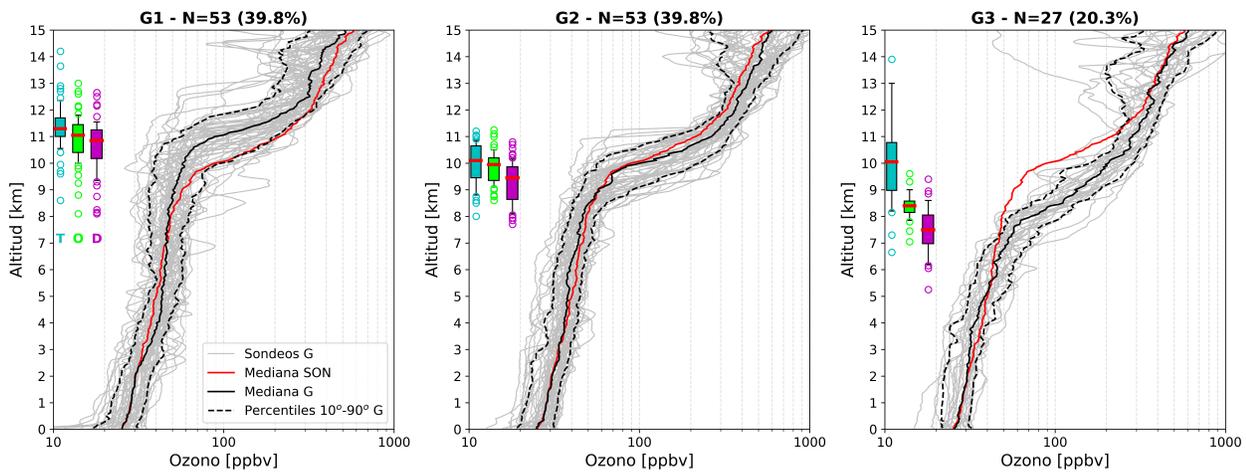


Figura 4.3: Clasificación de los perfiles verticales de ozono durante primavera en Ushuaia. La curva negra sólida indica la mediana de cada grupo. Las curvas negras segmentadas indican los percentiles 10-90 de cada grupo. Los sondeos de cada grupo son mostrados en gris. La curva roja sólida indica la mediana de los perfiles durante SON. Los gráficos de caja muestran la distribución de la altura de la tropopausa termal (T, cian), ozonopausa (O, verde), y tropopausa dinámica (D, magenta). Los *outliers* de los gráficos de caja corresponden a alturas bajo (sobre) el percentil 10 (90).

más bajos que la climatología sobre 9 km, específicamente entre 10 y 12 km, donde el promedio de primavera se encuentra en torno al percentil 90 del grupo. A 11 km la mediana de G1 está en  $\sim 80$  ppbv, mientras que la climatología presenta un valor de  $\sim 200$  ppbv. Bajo los 9 km, el grupo no presenta diferencias significativas respecto al promedio estacional. Respecto a la tropopausa, este grupo presenta las medianas más altas de entre los tres grupos para las tres definiciones de tropopausas, con variaciones entre 8 y 14 km de altitud para la tropopausa termal, y entre 8 y 13 km para la ozonopausa y la tropopausa dinámica.

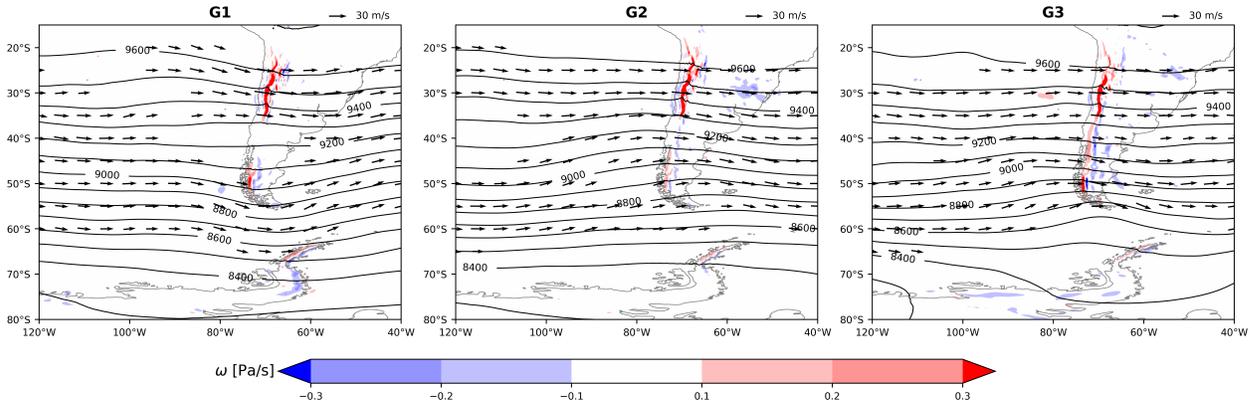
El grupo G2, al igual que G1, corresponde al 39,8% de los perfiles del periodo. Éste presenta valores de razón de mezcla similares a la climatología en todo el perfil. Para este grupo las altitudes de la tropopausa varían entre 8 y 11 km.

Mientras tanto, el grupo G3 es el grupo menos numeroso, correspondiendo al 20,3% de los perfiles del periodo. Éste presenta razones de mezcla de ozono más altas respecto a la climatología entre 7 y 12 km, donde el promedio de primavera se encuentra por debajo del percentil 10 del grupo. Por ejemplo, a 9 km, la mediana de G3 es de  $\sim 120$  ppbv y la climatología es de  $\sim 50$  ppbv. Bajo los 7 km, este grupo no presenta valores significativamente distintos a los del promedio estacional. Respecto a las tropopausas, la termal presenta una gran variación entre 6 y 14 km, la ozonopausa varía entre 7 y 10 km, y la dinámica entre 6 y  $\sim 9,5$  km. En este grupo destaca el hecho de que las distribuciones de la tropopausa dinámica y de la ozonopausa muestren medianas muy inferiores a la de la tropopausa termal, en comparación a lo mostrado con los otros grupos.

Para caracterizar la circulación sinóptica asociada a cada uno de los grupos de perfiles verticales de razón de mezcla ozono se calculan los compuestos de variables atmosféricas a escala sinóptica, mostrados en la figura 4.4. La figura 4.4a muestra los compuestos de altura geopotencial, viento y velocidad vertical en 300 hPa. La figura 4.4b muestra los compuestos

de altura geopotencial, viento y vorticidad potencial en 315 K.

(a)



(b)

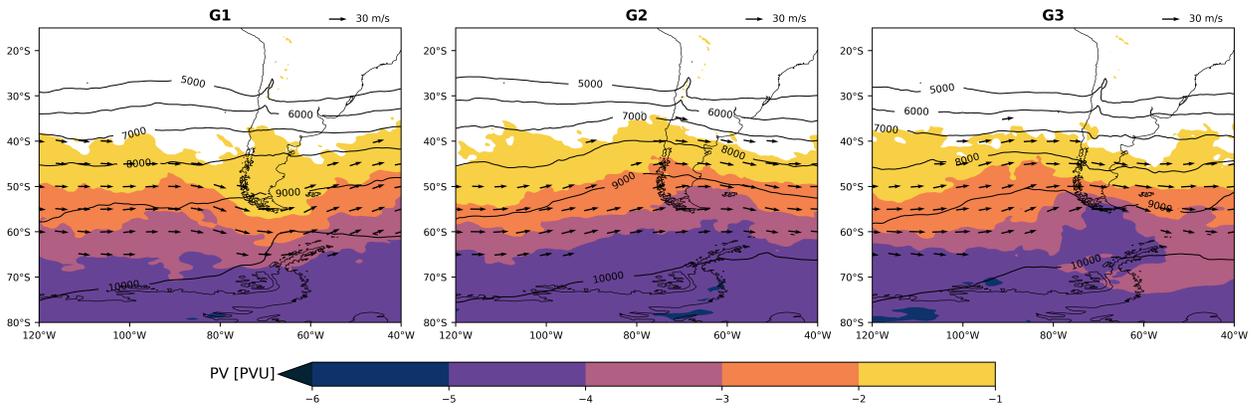


Figura 4.4: Mapa de compuestos sinópticos para los grupos obtenidos del agrupamiento de los perfiles verticales de ozonosondeos de Ushuaia durante primavera. (a) Compuesto para el nivel isobárico de 300 hPa y (b) compuesto para el nivel isentrópico de 315 K. En (a) se muestra la altura geopotencial en metros (contornos negros), viento horizontal (vectores negros) y velocidad vertical ( $\omega$ , contornos coloreados). En (b) se muestra la altura geopotencial en metros (contornos negros), viento horizontal (vectores negros) y vorticidad potencial (PV, contornos coloreados). Contornos de vorticidad potencial mayor a -1 PVU se muestran en blanco. En la esquina superior derecha se muestra el vector de referencia para el vector viento. Para ambos tipos de compuestos, vectores de viento con magnitud menor a 20 m/s no son mostrados.

A partir de los compuestos en 300 hPa (figura 4.4a), la altura geopotencial y el viento muestran el posicionamiento de una dorsal en altura con su eje sobre Ushuaia para el grupo G1. Para el grupo G2 se observa una vaguada en altura pero con su eje posicionado levemente al este de Ushuaia. Para el grupo G3, al igual que el grupo G2, se observa una vaguada en altura sobre Ushuaia pero con su eje sobre Ushuaia, a diferencia de lo que se observa en el grupo G2. Además, el grupo G3 muestra una dorsal sobre la península Antártica. En ninguno de los tres grupos el campo de velocidad vertical muestra magnitudes mayores a 0,1 Pa/s

sobre Ushuaia.

A partir del análisis a 315 K (figura 4.4b), se observa que para el grupo G1 la vorticidad potencial muestra una dorsal con eje sobre Ushuaia, mientras que el viento da cuenta de transporte de aire con baja vorticidad potencial, en magnitud, hacia esta ubicación y hacia arriba en la prevaguada, al oeste del eje de la dorsal. El grupo G2 muestra una vaguada en altura pero con su eje al este de Ushuaia, quedando Ushuaia ubicada bajo la predorsal. Por otra parte, el viento del grupo G2 no muestra transporte hacia arriba o hacia abajo de parcelas de aire, ya que los vectores viento son casi paralelo a las curvas de altura geopotencial. Y para el grupo G3 se observa una vaguada en altura con su eje sobre Ushuaia. También muestra valores más altos de vorticidad potencial, en magnitud, que el grupo G2 sobre Ushuaia. Al mismo tiempo, este grupo presenta un filamento de aire con relativa baja vorticidad potencial a  $60^{\circ}\text{O}$  entre  $65^{\circ}\text{S}$  y  $74^{\circ}\text{S}$ , posicionado al sureste del eje de la vaguada. Este patrón de vorticidad potencial indica el desarrollo de un quiebre de onda de Rossby ciclónico en el grupo G3. Además, el viento del grupo G3 indica transporte de aire con mayor magnitud de vorticidad potencial hacia abajo en el flanco oeste de la vaguada, al oeste de Ushuaia.

Los análisis isobáricos a 300 hPa e isentrópico a 315 K son consistentes entre sí y con los niveles de razón de mezcla de ozono de los grupos obtenidos para primavera en Ushuaia. Para el grupo G1, los bajos niveles de ozono entre 10 y 12 km respecto a la climatología de primavera y una tropopausa más elevada se explican por el paso de una condición de dorsal, donde aire troposférico y de latitudes más bajas, de bajos valores de vorticidad y empobrecido de ozono, es transportado hacia Ushuaia y es elevado a altitudes mayores. El grupo G2, donde la condición de los niveles de ozono es similar a la condición climatológica, se explica por el paso de una vaguada en altura, quedando Ushuaia al oeste del eje de la vaguada, en la predorsal. De esta manera, el grupo G2 se encuentra en la transición del grupo G3 al G1, en términos de niveles de ozono y de condición sinóptica. Por último, para el grupo G3, que muestra los niveles más altos de ozono tan abajo como 7 km de altitud, se asocia con el desarrollo de un quiebre de onda de Rossby ciclónico, donde se observa una vaguada con eje sobre Ushuaia y una dorsal sobre la península Antártica. Por esta razón, aire estratosférico polar, indicado por masas de aire con niveles más altos de vorticidad potencial (en magnitud), es transportado hacia esta región y hacia la tropósfera durante la condición sinóptica del grupo G3, elevando los niveles de ozono y haciendo descender la tropopausa dinámica.

### 4.1.3. Trazas atmosféricas medidas por SouthTRAC

Los perfiles verticales de diferentes trazas atmosféricas registradas durante SouthTRAC por HALO en su ascenso/descenso desde/hacia Río Grande se muestran en las figuras 4.5 y 4.6. Cabe mencionar que las mediciones obtenidas van desde la superficie hasta justo sobre los 14 km de altitud.

Primero se observa, en la figura 4.5a, que las razones de mezcla de  $\text{O}_3$  bajo los 8 km varían entre 20 y 60 ppbv, con su mediana aumentando desde 30 ppbv en 1 km hasta 50 ppbv a los 8 km. También se observa que la zona de mayor variabilidad se encuentra entre 8 y 12 km, con valores entre 30 y 300 ppbv. Sobre los 12 km se registran valores entre 300 y 800 ppbv, a excepción de un caso que presenta valores bajo los 200 ppbv. Los valores encontrados

a lo largo del perfil son consistentes con los observados regularmente durante primavera en Ushuaia (figura 4.2).

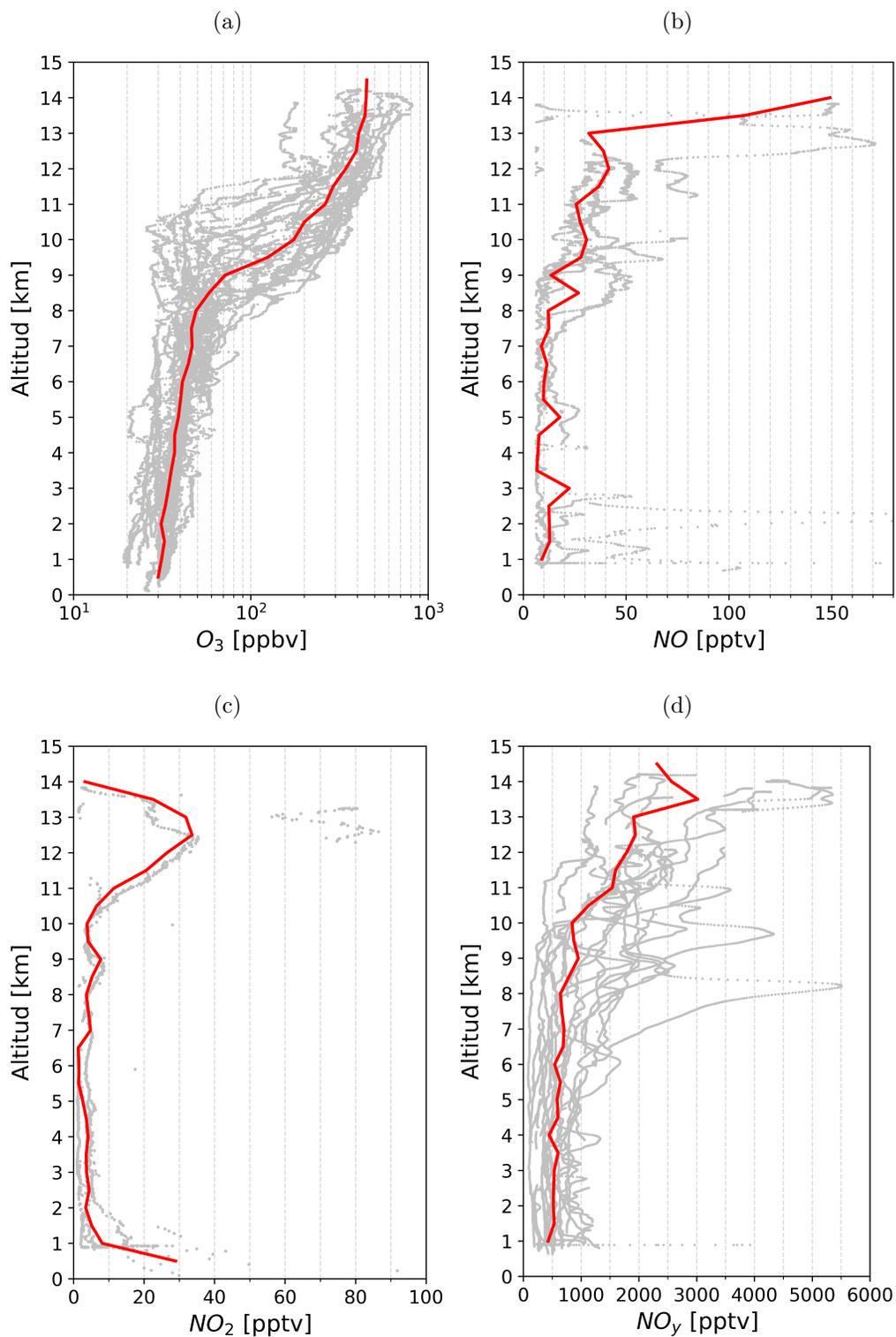


Figura 4.5: Perfiles verticales de razón de mezcla de trazas atmosféricas durante SouthTRAC. (a)  $O_3$ , (b) NO, (c)  $NO_2$  y (d)  $NO_y$ . Los puntos grises corresponden a las mediciones. La curva roja sólida muestra la mediana de las mediciones agrupadas cada 500 m.

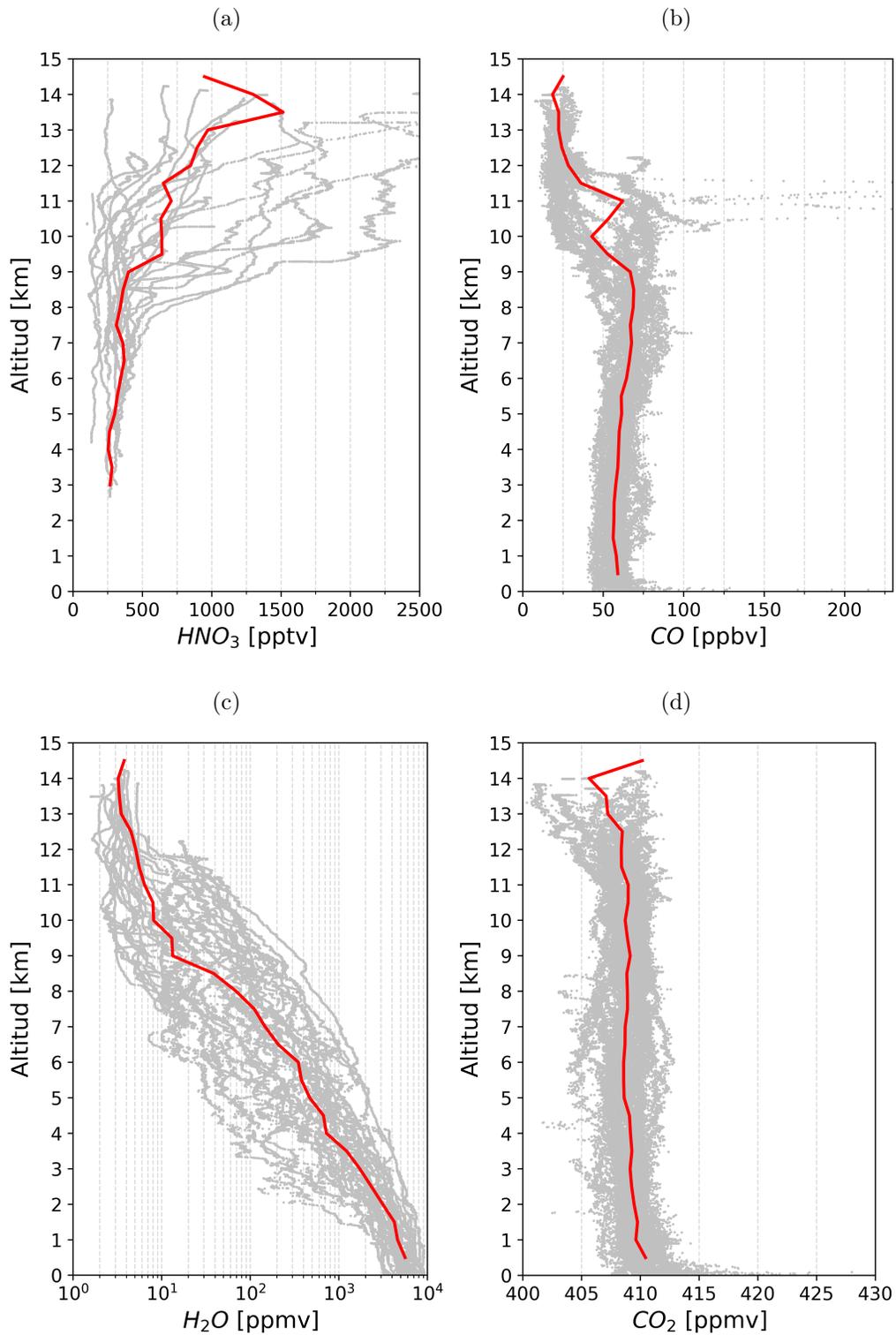


Figura 4.6: Perfiles verticales de razón de mezcla trazas atmosféricas durante SouthTRAC. (a)  $HNO_3$ , (b) CO, (c)  $H_2O$  y (d)  $CO_2$ . Los puntos grises corresponden a las mediciones. La curva roja sólida muestra la mediana de las mediciones agrupadas cada 500 m.

Se observa que las razones de mezcla de NO se encuentran, en general, bajo los 50 pptv desde la superficie hasta los 9 km (ver figura 4.5b). Bajo los 3 km se observan valores más altos de NO, con un evento alcanzando los 540 pptv a 1 km (no mostrado en la figura 4.5b). Sobre 8 km, los valores tienden a aumentar con la altura, variando entre 20 y 70 pptv entre 8 y 12 km, y alcanzando 170 pptv a 13 km. Por otra parte, las razones de mezcla de NO<sub>2</sub> se encuentran bajo los 20 pptv desde la superficie hasta 10 km, salvo bajo los 2 km, donde las razones de mezcla incrementan sobre las 40 pptv (ver figura 4.5c). Sobre 10 km los valores aumentan hasta 30 pptv o incluso hasta 80 pptv. Sobre los 10 km, se observan un incremento de NO<sub>2</sub>, con valores de hasta 80 pptv. Cabe mencionar que se cuenta con escasos perfiles medidos para ambas especies debido a las limitaciones propias de los métodos y/o instrumentos de medición utilizados durante la campaña. No obstante, los perfiles de NO<sub>x</sub> dan indicios de una baja influencia de emisiones antropogénicas, tal como se ha observado en la tropósfera alta de otras regiones (Stratmann *et al.*, 2016), donde se tienen bajas emisiones en superficie y un menor tráfico aéreo. Por ejemplo, en una atmósfera urbana como la de Santiago, se registran valores horarios del orden de entre 10 a 500 ppbv (valores obtenidos de SINCA, <https://sinca.mma.gob.cl/>), los cuales permiten la formación de O<sub>3</sub> en horas del día (ver por ejemplo (Seguel *et al.*, 2020)).

A partir de los perfiles de NO<sub>y</sub>, mostrados en la figura 4.5d, en general se observan razones de mezcla menores a 1000 pptv bajo los 5 km. Sobre los 5 km las razones de mezcla aumentan con la altura, siendo este incremento mayor sobre los 10 km. Se observan valores máximos de hasta 5500 pptv en 8 y 13,5 km. Niveles similares de NO<sub>y</sub> han sido observados en otras regiones con bajo impacto de masas de aire contaminadas (Stratmann *et al.*, 2016). Los perfiles de HNO<sub>3</sub> muestran razones de mezcla entre 250 y 500 pptv entre 4 y 8 km de altitud. Sobre los 8 km se encuentran valores de razón de mezcla que varían desde 250 pptv hasta los 2500 pptv, incluso llegando a 4500 pptv en 13,5 km (no mostrado en figura 4.6a). No se cuenta con observaciones de NO<sub>y</sub> bajo los 4 km durante la SouthTRAC.

Para los perfiles de CO mostrados en la figura 4.6b, se observan valores de razón de mezcla varían entre 40 y 100 ppbv desde la superficie hasta los 9 km, siendo casi constante a lo largo del perfil. Sobre 9 km se observan 2 ramas de comportamiento, una con valores similares a los identificados bajo 9 km, y otra cuyos valores disminuyen respecto al caso anterior y varían en torno a 25 ppbv. Los valores encontrados durante SouthTRAC son menores a los encontrados en otras regiones. Por ejemplo, en varias zonas extratropicales del hemisferio norte, los niveles de CO en la tropósfera media y alta sobrepasan los 100 ppbv debido a un mayor impacto de la contaminación antropogénica y de incendios forestales (Cohen *et al.*, 2018; Petetin *et al.*, 2018). Cabe destacar que durante el vuelo ST25 (25 de noviembre de 2019) se detectaron niveles de CO de hasta 380 ppbv entre 10,5 y 12 km de altitud (no mostrado en figura 4.6b).

Las razones de mezcla de H<sub>2</sub>O disminuyen considerablemente con la altura, desde 6000 ppmv en superficie hasta bajo los 10 ppmv sobre 10 km (ver figura 4.6c). Bajo los 2 km, los valores varían entre 2000 y 10000 ppmv. Entre 2 y 12 km los valores varían varios ordenes de magnitud a diferentes alturas, como ocurre a 5 km, donde se observan valores entre 20 y 2000 ppmv. Sobre los 12 km se observan valores bajo los 10 ppmv. Los valores en los perfiles son similares a los encontrados regularmente en Ushuaia (ver figura F.2), sin embargo, sobre 5 km de altitud es difícil tener una buena comparación debido a la medición de masas de aire en Ushuaia con valores de humedad relativa bajo 5 %, que corresponde a valores bajo el

nivel de incertidumbre de las radiosondas usadas en Ushuaia (Jensen *et al.*, 2016), y debido a la posible contaminación por agua líquida de los sensores de las ozonondas al pasar por nubes (los perfiles de humedad no fueron filtrados para este trabajo).

Por último, al observar las razones de mezcla de CO<sub>2</sub> en la figura 4.6d, se da cuenta que la mediana de las observaciones es casi constante desde la superficie hasta 12 km, con 410 ppmv cerca de la superficie hasta 408 ppmv en 12 km. Muy cerca de la superficie se registran valores mayores a los 410 ppmv, mientras que entre 1 y 12 km se observa una variabilidad entre 405 y 413 ppmv. Sobre los 12 se tiene una variación de CO<sub>2</sub> entre 400 y 410 ppmv. Estos valores son consistentes con el carácter de gas bien mezclado en la atmósfera, especialmente en la tropósfera, por lo que sus valores son concordantes a lo observado en otras regiones del mundo. En sitios del hemisferio sur, como Ushuaia, Rapa Nui, Cape Grim (Australia) y Samoa Americana se registraron valores entre 408 y 410 ppmv de CO<sub>2</sub> superficial entre septiembre y octubre de 2019 (valores obtenidos de <https://gml.noaa.gov>, Lan *et al.* (2022)). La disminución sobre 12 km se asocia a condiciones estratosféricas, donde éste se acumula más lento que en la tropósfera debido al tiempo que le toma ingresar a ella y ser distribuido por la circulación de Brewer-Dobson.

Los valores de NO<sub>y</sub> dan cuenta una gran concentración de diferentes especies que contienen nitrógeno en la región, excluyendo a los NO<sub>x</sub>, que exhiben valores del orden de entre 10 y 50 pptv. Una de estas especies es el HNO<sub>3</sub>, que en algunos casos representa un gran porcentaje del total de NO<sub>y</sub> medido. Sin embargo, otras especies que contienen nitrógeno y que no fueron medidas durante SouthTRAC parecieran estar presentes en esta región en proporciones importantes de los NO<sub>y</sub>, las cuales podrían actuar como reservorios de precursores de ozono.

El comportamiento de los perfiles de HNO<sub>3</sub> y NO<sub>y</sub> es acorde con una mayor acumulación de éste en la estratósfera, donde hay mayor formación de éste. Por el contrario, los perfiles de CO<sub>2</sub>, CO y H<sub>2</sub>O son consistentes con su origen troposférico, donde estos son principalmente emitidos. Así, en la zona de alta variabilidad de O<sub>3</sub>, entre 8 y 12 km, también se observa una alta variabilidad de estas especies, a excepción del CO<sub>2</sub>, cuya disminución es observable sobre los 12 km.

#### 4.1.4. Niveles de trazas atmosféricas en ATom-3

En esta sección se describen las mediciones de las trazas atmosféricas registradas en ATom-3, durante los ascensos/descensos desde/hacia Punta Arenas. Esto permite obtener una mejor caracterización de la composición química en la región de estudio para comparar con las mediciones de SouthTRAC. Cabe mencionar que los datos mostrados a continuación corresponden solamente a tres vuelos, de donde se extraen cuatro perfiles verticales de ascenso y descenso de la aeronave. Las figuras 4.7 y 4.8 muestran los perfiles verticales de OH, HO<sub>2</sub>, OH<sub>R</sub>, CH<sub>4</sub>, NO y NO<sub>2</sub>.

Como se observa en la figura 4.7a, la concentración de OH entre la superficie y 10 km se encuentra mayormente bajo las  $1 \times 10^6$  molec/cm<sup>3</sup>, especialmente sobre los 5 km, con excepciones que alcanzan las  $1,5 \times 10^6$  molec/cm<sup>3</sup>. Las concentraciones de HO<sub>2</sub> se encuentran bajo las  $1,2 \times 10^8$  molec/cm<sup>3</sup> bajo los 6 km, mientras que sobre esta altitud, los valores se encuentran bajo  $9 \times 10^7$  molec/cm<sup>3</sup> (ver figura 4.7b).

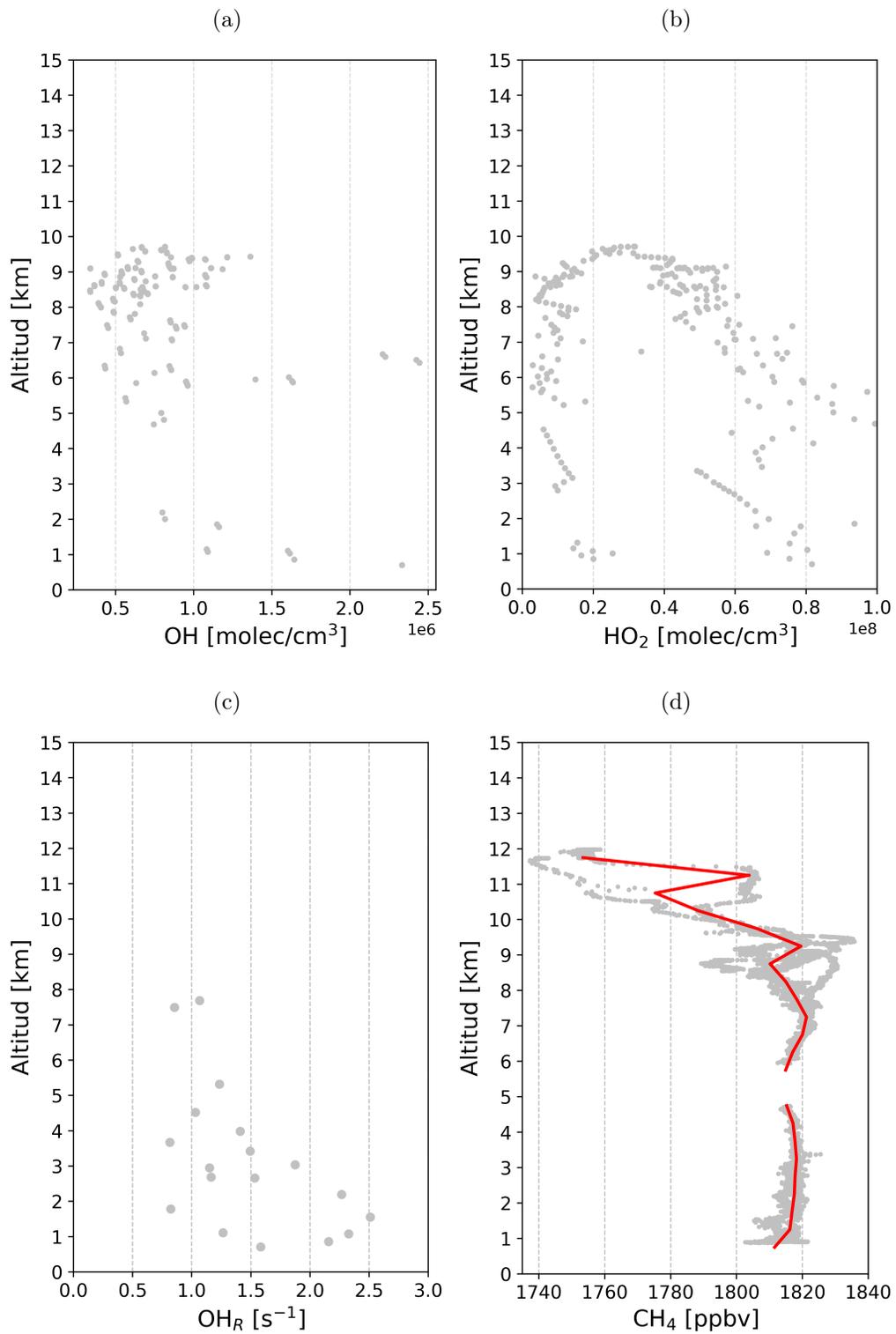


Figura 4.7: Perfiles verticales de trazas atmosféricas durante ATom-3. Concentración de (a) OH, (b)  $\text{HO}_2$ , valores de (c)  $\text{OH}_R$  y razón de mezcla de (d)  $\text{CH}_4$ . Los puntos grises corresponden a las mediciones. La curva roja sólida muestra la mediana de las mediciones agrupadas cada 500 m para el  $\text{CH}_4$ .

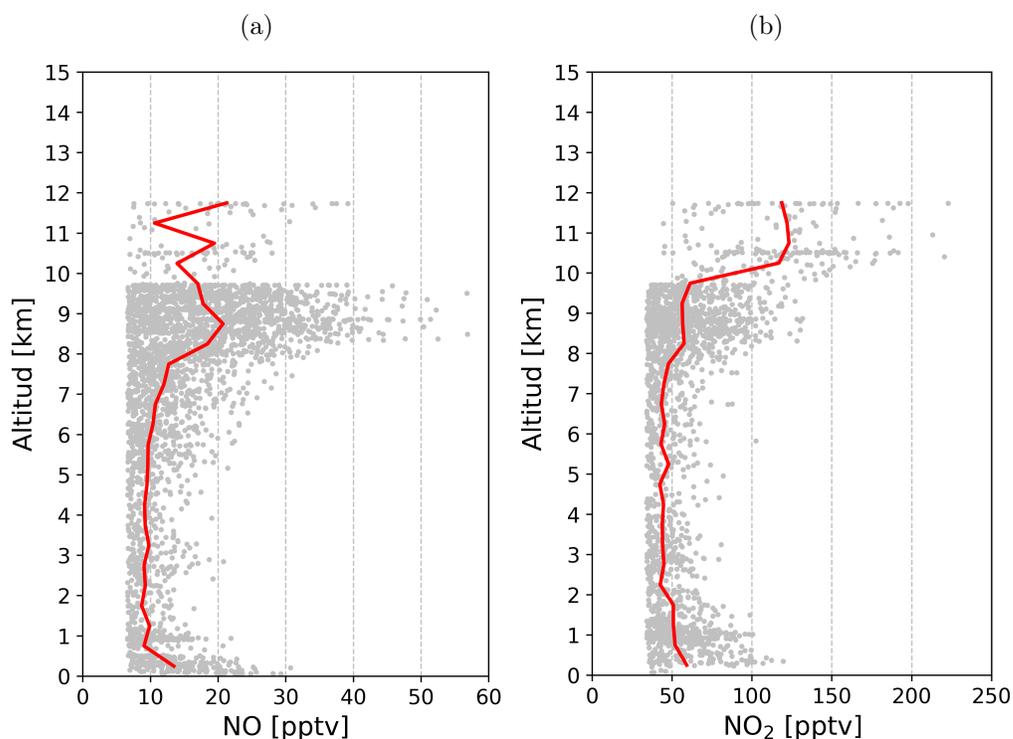


Figura 4.8: Perfiles verticales de trazas atmosféricas durante ATom-3. Razón de mezcla de (a) NO y (b) NO<sub>2</sub>. Los puntos grises corresponden a las mediciones. La curva roja sólida muestra la mediana de las mediciones agrupadas cada 500 m.

La reactividad OH (figura 4.7c) muestra un descenso en sus valores con la altura, con valores sobre  $1 \text{ s}^{-1}$  bajo los 5 km, en general. Sobre esta altitud, sin embargo, la mayoría de las mediciones se encuentran bajo el límite de detección del instrumento, de  $0,8 \text{ s}^{-1}$ , lo cual queda en evidencia con la menor cantidad de observaciones mostradas sobre 5 km. Los valores de reactividad OH cerca de la superficie indican tiempos de vida del OH del orden de entre 0,4 y 1 s. Por otra parte, al disminuir la reactividad con la altura, se incrementa el tiempo de vida del radical OH, por lo que se esperaría obtener tiempos mayores a 1 s, sin embargo, al encontrarse bajo el límite de detección, no es posible conocer el tiempo de vida del OH en la tropósfera media y alta. No obstante, dado que se espera encontrar valores de reactividad OH menores a  $0,8 \text{ s}^{-1}$  en la tropósfera media y alta, es posible inferir tiempos de vida mayores a 1 s para el OH en esta región.

La razón de mezcla CH<sub>4</sub> es casi constante, entre 1815 y 1820 ppbv desde la superficie hasta los 8 km (figura 4.7d). Sobre los 8 km y hasta los 10 km, se observan variaciones en la razón de mezcla entre 1790 y 1840 ppbv. Sobre los 10 km, los valores de CH<sub>4</sub> muestran un descenso con la altura, alcanzando los 1740 ppbv en 12 km. Las observaciones en la tropósfera libre son consistentes con mediciones realizadas en varios sitios alrededor del mundo, incluyendo Ushuaia. En algunos sitios del hemisferio sur, como por ejemplo en Cape Grim (Australia), Samoa Americana y Ushuaia (en superficie), se registraron entre 1807 y 1821 ppbv de CH<sub>4</sub> superficial durante octubre de 2017 (valores obtenidos de <https://gml.noaa.gov>, Lan *et al.* (2022)). Todo esto consistente con el carácter de gas bien mezclado del metano en la tropósfera, debido a su tiempo de vida de 9 años en la atmósfera (Szopa *et al.*, 2021), donde éste

consumido lentamente por la reacción con radical OH, con una constante de reacción que varía aproximadamente entre  $4 \times 10^{-15}$  y  $6 \times 10^{-16}$  desde la superficie hasta 10 km de altitud. Por otra parte, en la estratósfera el metano disminuye respecto a la tropósfera debido al incremento de su destrucción fotoquímica, principalmente asociada a la destrucción por su reacción con  $O(^1D)$ .

Mientras tanto las razones de mezcla de NO y  $NO_2$  (ver figura 4.8) indican valores bajo 60 y 250 pptv en todo el perfil, respectivamente. Bajo 1 km, los perfiles muestran una disminución con la altura. Sobre este nivel, los valores son casi constantes con la altura hasta 7 km, donde comienzan a aumentar nuevamente, con excepción del NO, cuyos valores comienzan a disminuir sobre los 9,5 km. Estos valores complementan lo observado durante SouthTRAC, ya que refuerza la idea de que la tropósfera libre en esta región es poco influenciada por emisiones de  $NO_x$ . No obstante, entre 8 y 12 km se observa una influencia estratosférica que incrementaría los niveles de  $NO_x$  en la tropósfera alta.

#### 4.1.5. Procesos de mezcla en torno a la tropósfera alta y estratósfera baja durante SouthTRAC

A continuación se evalúa el impacto que tienen los procesos de mezcla, en torno a la tropopausa, en la composición química de la tropósfera alta. Los gráficos de dispersión entre razón de mezcla de ozono y vapor de agua, y entre razón de mezcla de ozono y monóxido de carbono, mostrados en la figura 4.9, permiten observar cómo se distribuyen las masas de aire acorde a los niveles de trazas estratosféricas y troposféricas, tal como se indica en la sección 3.8.

La figura 4.9 muestra el reservorio troposférico y el reservorio estratosférico durante todo el periodo de SouthTRAC, es decir, parcelas de aire con niveles troposféricos y estratosféricos de cada una estas especies. El reservorio troposférico se caracteriza por presentar niveles de  $O_3$  bajo los 80 ppbv (línea negra horizontal punteada). Mientras que, el reservorio estratosférico presenta niveles de  $H_2O$  bajo 6 ppmv, y de CO bajo 40 ppbv (línea negra vertical punteada). Las condiciones químicas estratosféricas se observan a niveles tan bajos como 8 u 9 km, mientras que condiciones troposféricas alcanzan hasta 11 km de altitud.

Además se identifican parcelas de aire con una composición mixta de  $O_3$ ,  $H_2O$  y CO, ya que estas parcelas se encuentran entre los reservorios estratosféricos y troposféricos, es decir, presentan niveles de  $O_3$ ,  $H_2O$  y CO mayores a 80 ppbv, 6 ppmv y 40 ppbv, respectivamente. Esto indica la ocurrencia de mezcla entre masas de aire de la tropósfera alta y de la estratósfera baja. Estas parcelas de aire muestran variaciones de  $O_3$  entre 80 y 300 ppbv, de  $H_2O$  entre 6 y 100 ppmv y de CO sobre 40 ppbv hasta los 380 ppbv (no mostrado). Estas parcelas se encuentran entre 6 y 13 km de altitud. De esta manera, las parcelas de aire con composición mixta establecen una transición más suave desde la tropósfera hacia la estratósfera, en comparación a si no hubiera mezcla. Esta zona de transición se encuentra ubicada en la zona de intercambio observada en los perfiles de las trazas atmosféricas encontradas en las secciones anteriores.

Cabe destacar que las parcelas de aire con valores de CO mayores a 200 ppbv (no mostrado en la figura 4.9), corresponden al evento de contaminación del vuelo ST25 (revisar figura 4.6b).

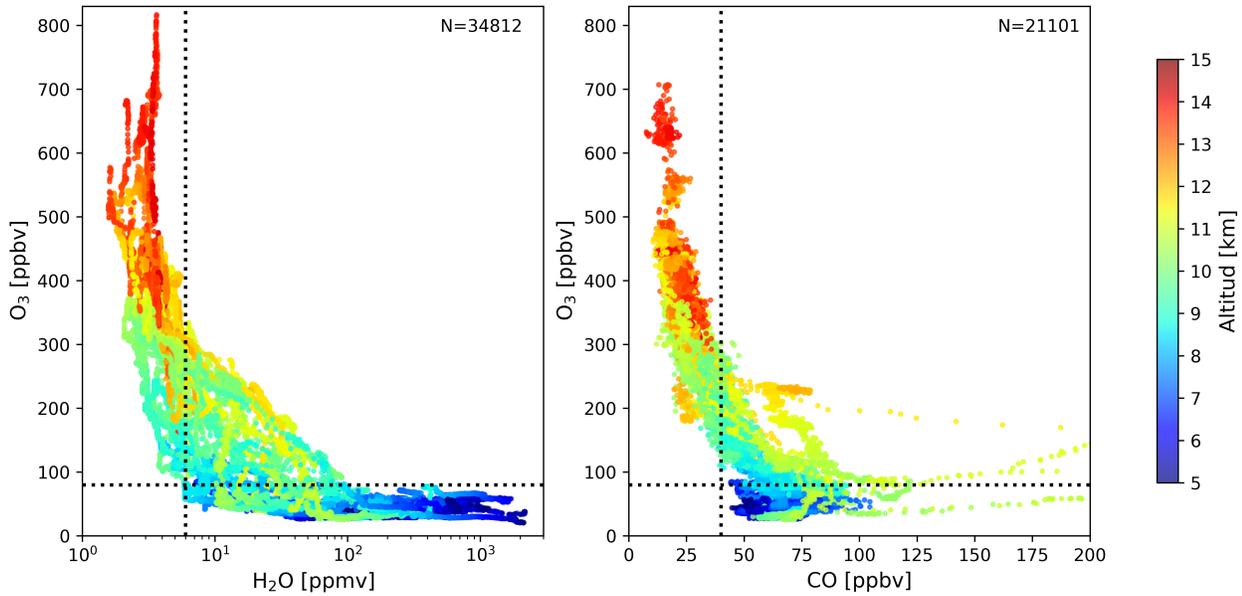


Figura 4.9: Gráfico de dispersión entre razón de mezcla de  $O_3$  y  $H_2O$  (panel izquierdo) y entre razón de mezcla de  $O_3$  y  $CO$  (panel derecho). Considera solo mediciones entre 5 y 15 km de altitud. Considera todos los perfiles de ascenso y descenso de SouthTRAC desde y hacia Río Grande. La cantidad de puntos medidos utilizados en los gráficos se muestra en el extremo superior derecho de cada gráfico. La línea punteada negra horizontal indica el nivel de 80 ppbv de  $O_3$ . La línea punteada negra vertical en el panel izquierdo y en el derecho indican los niveles de 6 ppmv y 40 ppbv de  $H_2O$  y  $CO$ , respectivamente. Valores mayores a 200 ppbv de  $CO$  correspondientes al vuelo ST25 (durante incendios forestales de Australia de 2019) no mostrados.

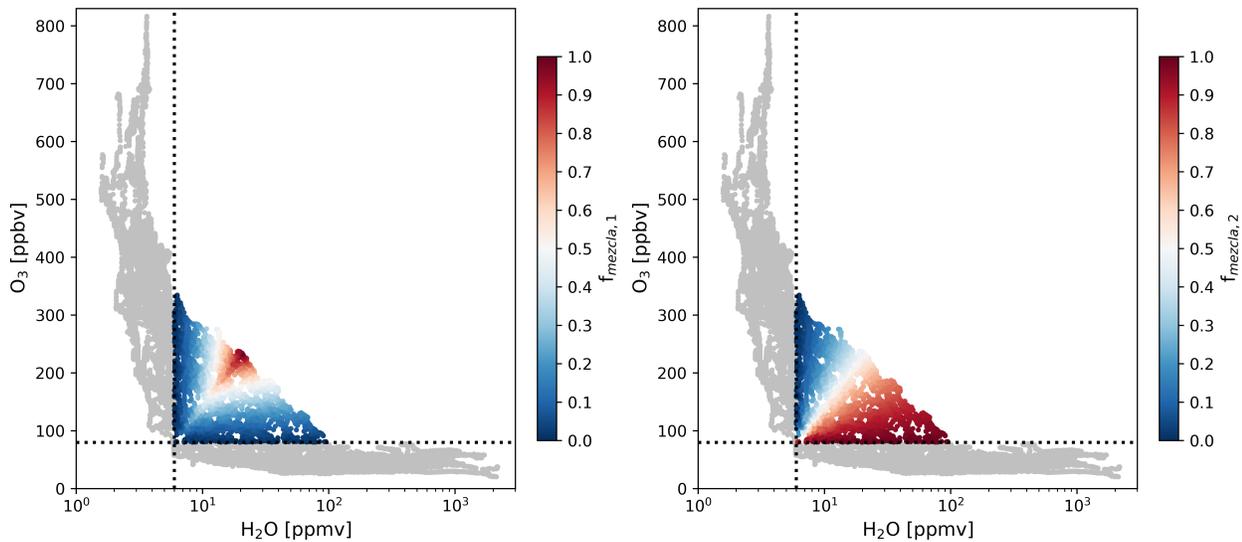


Figura 4.10: Gráfico de dispersión entre razón de mezcla de  $O_3$  y  $H_2O$  con indicadores del grado de mezcla  $f_{mezcla,1}$  (panel izquierdo) y  $f_{mezcla,2}$  (panel derecho). En colores se muestra el valor de cada indicador. En color gris se muestran las muestras pertenecientes al reservorio troposférico o al estratosférico según cada indicador. Considera las mismas muestras que el panel izquierdo de la figura 4.9. La línea punteada negra horizontal y vertical indican los niveles de 80 ppbv y 6 ppmv de  $O_3$  y  $H_2O$ , respectivamente.

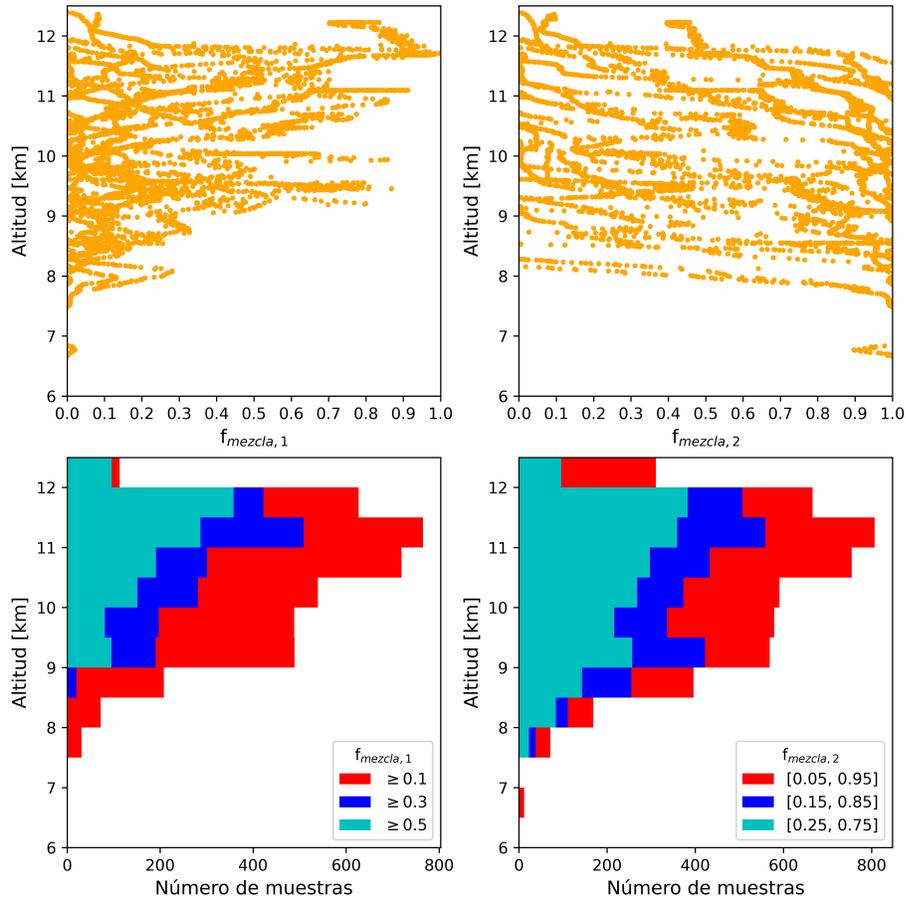


Figura 4.11: Gráfico de distribución vertical de las muestras durante SouthTRAC según su grado de mezcla utilizando los indicadores  $f_{mezcla,1}$  y  $f_{mezcla,2}$ . Los paneles superior grafican la dispersión vertical de las muestras según el grado de mezcla estimado por los indicadores  $f_{mezcla,1}$  (panel superior izquierdo) y  $f_{mezcla,2}$  (panel superior derecho). Los paneles inferiores grafican los histogramas de las distribución de las muestras para distintos rangos de grados de mezcla, indicados en la leyenda, para  $f_{mezcla,1}$  (panel inferior izquierdo) y  $f_{mezcla,2}$  (panel inferior derecho). Los histogramas están agrupados en intervalos de 500 m.

Este evento representa un ejemplo de intercambio entre estratósfera y tropósfera, donde aire troposférico alcanzó la estratósfera baja, lo cual se demuestra con los altos niveles de ozono observados en esas parcelas.

Ahora, para cuantificar el impacto de los procesos de mezcla, en la figura 4.10 se muestra el gráfico de correlación entre la razón de mezcla de  $H_2O$  y  $O_3$ , en conjunto con los indicadores del grado de mezcla  $f_{mezcla,1}(x, y)$  (ecuación 3.1) y  $f_{mezcla,2}(x, y)$  (ecuación 3.2). Estos gráficos muestran lo esperado para sus valores. Por una parte, el valor de  $f_{mezcla,1}(x, y)$  indica mayor grado de mezcla (cercano a 1) mientras más alejada, en términos de niveles de razón de mezcla de  $O_3$  y de  $H_2O$ , están las parcelas de los reservorios y de la intersección entre los niveles límites de  $O_3$  y  $H_2O$  que definen los reservorios de la tropósfera y la estratósfera, respectivamente. Mientras que por otra parte,  $f_{mezcla,2}(x, y)$  muestra altos grados mezcla (cercanos a 0,5) si las parcelas están alejadas de los reservorios.

La figura 4.11 muestra la distribución vertical de los indicadores del grado de mezcla

(paneles superiores),  $f_{mezcla,1}(x, y)$  y  $f_{mezcla,2}(x, y)$ , y los histogramas de la distribución vertical filtradas para diferentes rangos de grados de mezcla según el indicador (paneles inferiores). Los rangos para los filtros se encuentran en la leyenda de cada gráfico. Primero se observa que la mayor parte de las parcelas de aire que presentan algún grado de mezcla, sobre 0,1 para  $f_{mezcla,1}(x, y)$  y entre 0,05 y 0,95 para  $f_{mezcla,2}(x, y)$ , se concentran entre 7,5 y 12,5 km de altitud, según ambos indicadores. Según  $f_{mezcla,1}(x, y)$ , se tienen parcelas de aire que superan el valor 0,8 en varias ocasiones entre 9 y 12 km, alcanzando el máximo cerca de los 12 km. Por otra parte, según  $f_{mezcla,2}(x, y)$ , parcelas de aire con alto grado de mezcla, valores cercanos a 0,5, están presentes entre 8 y 12 km.

Luego, a partir de los histogramas se observa que, en general, a mayor grado de mezcla (paneles inferiores de la figura 4.11), tanto  $f_{mezcla,1}(x, y)$  como  $f_{mezcla,2}(x, y)$ , las parcelas de aire se ubican mayormente entre 9 y 12 km de altitud. No obstante, según  $f_{mezcla,2}(x, y)$ , la distribución de las parcelas respecto a la altitud tiende a ser más homogénea, a diferencia de lo obtenido por  $f_{mezcla,1}(x, y)$ , que muestra mayor presencia de parcelas con mayor grado de mezcla entre 10,5 y 12 km. Por lo tanto, se tiene que aunque existan procesos de mezcla entre aire estratosférico y troposférico sobre los 6 km, la mezcla tiende a ser más importante entre 9 y 12 km.

#### 4.1.6. Análisis del impacto del calentamiento súbito estratosférico de 2019

En esta sección se evalúa el potencial impacto que pudo ocasionar el desarrollo del calentamiento súbito estratosférico antártico de 2019 (Lim *et al.*, 2020, 2021) sobre la abundancia de ozono en la tropósfera media y alta de la región de estudio. De acuerdo a lo descrito en la literatura (Lim *et al.*, 2020, 2021), el calentamiento súbito estratosférico de 2019 provocó un menor agotamiento de ozono al interior del vórtice polar, un aumento en la temperatura al interior del vórtice y un debilitamiento de la corriente en chorro polar estratosférica que delimita al vórtice. Estos efectos se propagaron hacia la estratósfera baja y la tropósfera (Lim *et al.*, 2021). De esta manera, la estratósfera polar tenía disponible aire menos agotado en ozono y de mayor temperatura, respecto a lo que se observa regularmente año a año, que podría haber sido transportado hacia la zona de estudio en latitudes medias.

Para evaluar el potencial impacto del calentamiento súbito estratosférico se comparan los perfiles verticales de razón de mezcla de ozono, temperatura y viento zonal, registrados durante la primavera de 2019, medidos tanto por los ozonosondeos de Ushuaia como por HALO durante SouthTRAC, con los perfiles registrados entre 2008 y 2018 en Ushuaia, que se considera el periodo de referencia en esta sección. Estas variables ya han sido utilizadas en trabajos previos para analizar el impacto de los calentamientos súbitos estratosféricos en la atmósfera, tanto en sus propiedades químicas, dinámicas y termodinámicas (Lim *et al.*, 2021). Las figuras 4.12, 4.13 y 4.14 muestran la distribución de los perfiles verticales de razón de mezcla de ozono, temperatura y viento zonal para septiembre y noviembre.

La razón de mezcla de ozono desde la superficie hasta 8 km de altitud durante septiembre muestra que los niveles registrados durante SouthTRAC, tanto lo medido por HALO como los sondeos de Ushuaia, se encuentran dentro la variabilidad observada entre 2008 y 2018. Sobre los 8 km se observa que en septiembre, tanto la mediana como los valores máximos

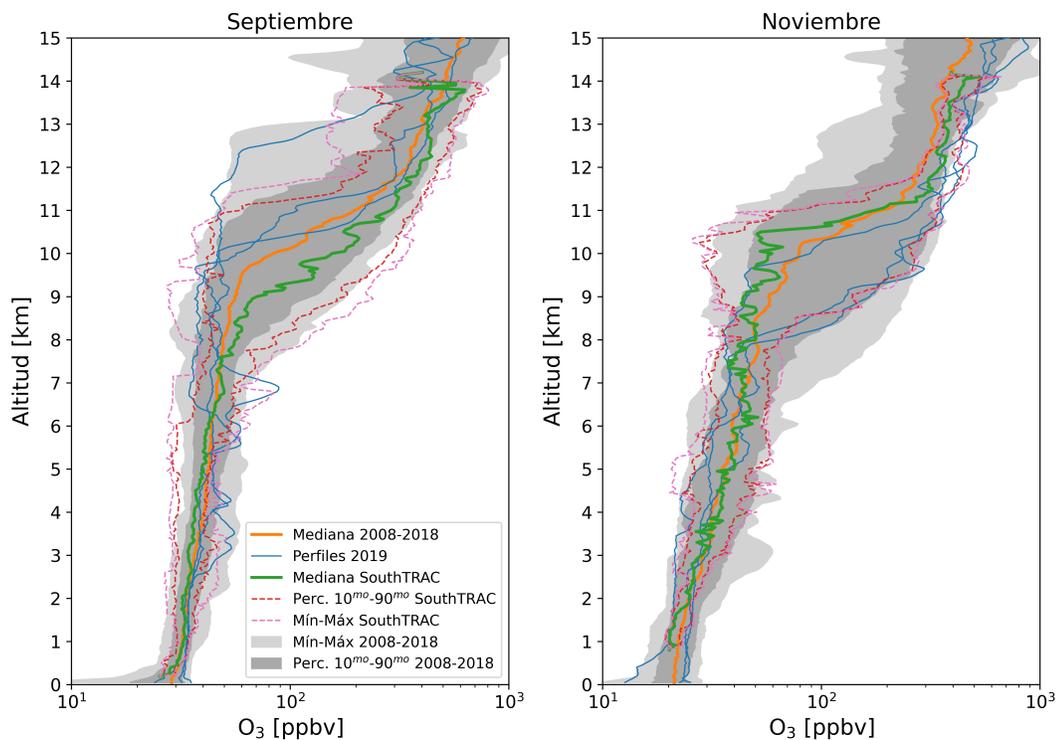


Figura 4.12: Comparación de los perfiles verticales de distribución por nivel vertical de razón de mezcla de ozono durante los meses de septiembre y noviembre de 2008 a 2019, entre Ushuaia con las mediciones realizadas durante SouthTRAC en primavera de 2019. En el panel izquierdo se muestran la distribución por nivel vertical de razón de mezcla de septiembre y en el derecho se muestran los perfiles de noviembre. Los perfiles verticales de distribución se calculan para los ozonosondeos lanzados desde Ushuaia en el periodo 2008-2018 y para los perfiles verticales obtenidos de los perfiles de ascenso y descenso de HALO. Los perfiles verticales de los sondeos de Ushuaia lanzados en 2019 se muestran individualmente. Los perfiles verticales de la distribución se calculan cada 100 m.

de los registros de HALO son mayores en comparación al periodo 2008-2018, sin embargo, los perfiles individuales de Ushuaia muestran lo contrario (valores más bajos de lo normal). En noviembre se observa que la distribución registrada por SouthTRAC no presenta cambios significativos respecto al periodo de referencia, a excepción de lo que se observa entre 11 y 12 km, donde se observan valores más altos. Por otra parte, los perfiles individuales de Ushuaia registraron altos valores de razón de mezcla sobre los 8 km en noviembre.

Para los perfiles verticales de temperatura se observa un comportamiento similar a lo visto para ozono en septiembre. Bajo los 9 km, la distribución de temperatura durante septiembre de 2019 muestra valores dentro de la variabilidad normal. Sobre los 9 km, la temperatura registrada por HALO es mayor al periodo de referencia, con medianas y valores máximos en torno al percentil 90 de 2008-2018, sin embargo, los perfiles de Ushuaia de 2019 muestran valores más bien bajos respecto a SouthTRAC. Durante noviembre de 2019, en general se observa que las distribuciones de temperatura tanto de SouthTRAC como de los perfiles individuales de Ushuaia se encuentran dentro de la variabilidad de 2008-2018, sin embargo, los perfiles individuales muestran valores más altos de lo normal.

El viento zonal observado durante 2019, tanto en septiembre como en noviembre, muestra

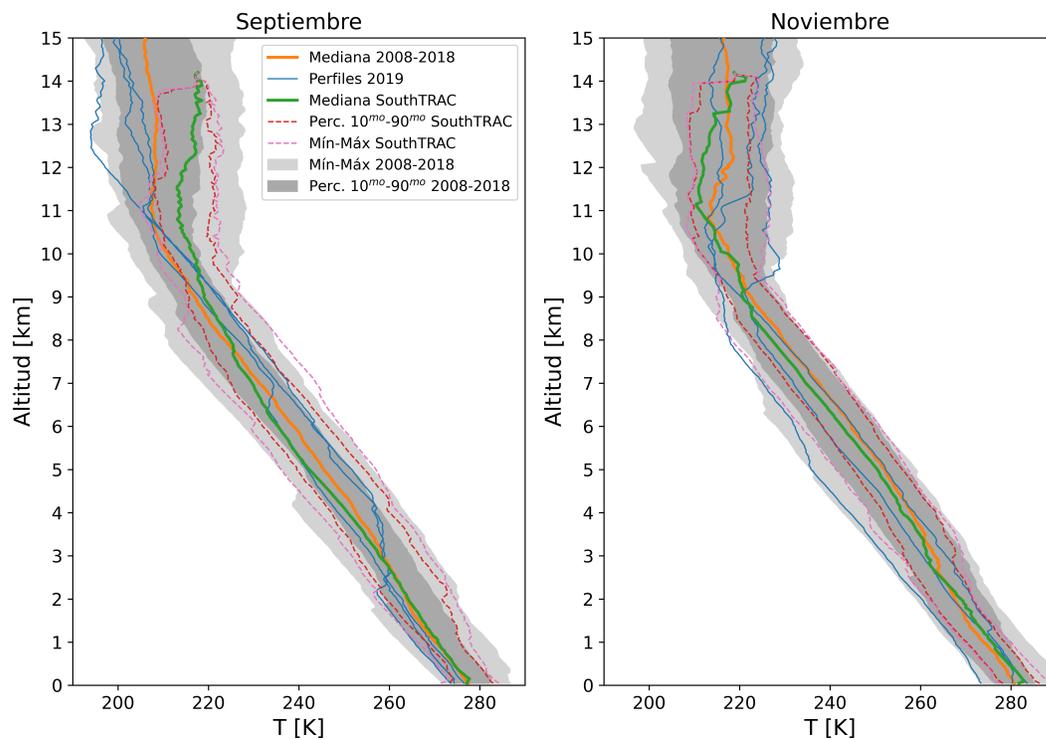


Figura 4.13: Similar a la figura 4.12, pero se comparan los perfiles verticales de temperatura.

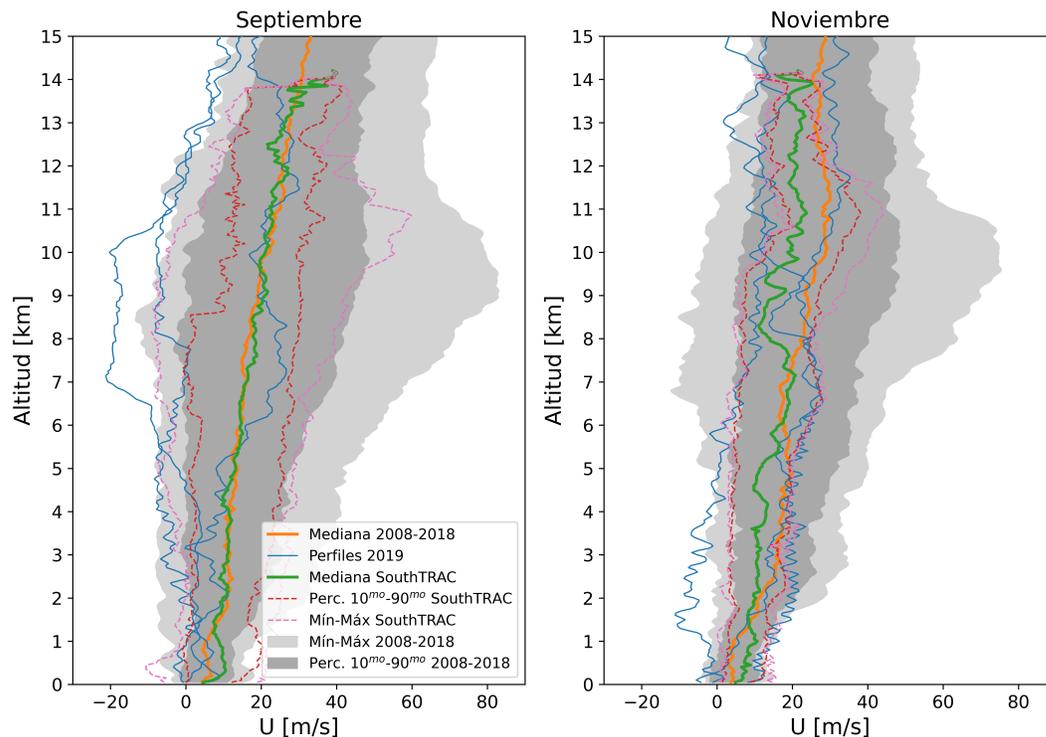


Figura 4.14: Similar a la figura 4.12, pero se comparan los perfiles verticales de viento zonal.

magnitudes menores al periodo 2008-2018 en casi todo el perfil. En septiembre, dos de los perfiles individuales de Ushuaia muestran valores mínimos menores al periodo de referencia. Durante noviembre la distribución de los valores de viento es más acotada en torno a valores

bajos, es decir, muestra magnitudes menos intensas al periodo de referencia. Esto también se observa en los perfiles individuales.

Las mediciones *in situ* de SouthTRAC comprueban los impactos en la tropósfera alta descritos por Lim *et al.* (2021), y que fueron calculados a partir de modelos atmosféricos. Las anomalías positivas de ozono y temperatura observadas durante septiembre sobre los 8 km de altitud son consistentes con el transporte de parcelas de aire desde la estratósfera polar antártica durante 2019 hacia la zona de estudio en latitudes medias, sin embargo, no se observan cambios apreciables durante noviembre. Mientras tanto, el debilitamiento del viento zonal durante toda la campaña es consistente con la corriente en chorro debilitada durante el calentamiento súbito.

## 4.2. Caso de intercambio entre estratósfera y tropósfera

En la siguiente sección se realiza el análisis de un caso de intercambio entre estratósfera y tropósfera ocurrido entre el 8 y el 13 de septiembre de 2019 en la zona de estudio. Este evento es elegido debido a los registros obtenidos durante este periodo: mediciones durante el vuelo ST07 de SouthTRAC el 9 de septiembre, y el registro de ozono superficial en Cerro Tololo, el cual muestra un incremento en las razones de mezcla de ozono, tal como se muestra en la figura 4.24 y que se describe más adelante. Además, se cuenta con los ozonosondeos lanzados durante el 9 de septiembre desde Ushuaia y Marambio.

### 4.2.1. Condición sinóptica

La condición sinóptica durante el evento de intercambio entre estratósfera y tropósfera queda descrita en la figura 4.15. Esta condición corresponde desarrollo de una baja segregada producto de un quiebre de onda de Rossby anticlónico (Ndarana & Waugh, 2010) ocurrido entre el 8 y 13 de septiembre de 2019. La ocurrencia de intrusiones estratosféricas en Cerro Tololo ya ha sido relacionada al desarrollo de bajas segregadas (Rondanelli *et al.*, 2002), mientras que otros trabajos han asociado las intrusiones estratosféricas ocurridas en otras regiones del mundo al desarrollo de quiebres de ondas de Rossby (Jing *et al.*, 2020). En la figura 4.15 se muestra la vorticidad potencial, altura geopotencial y viento en el nivel isentrópico de 315 K, obtenido del reanálisis ERA5, entre el 8 y el 13 de septiembre a las 12 UTC cada 24 horas.

Desde el 8 al 9 de septiembre se observa el desarrollo de una vaguada en altura de gran extensión latitudinal que se propaga desde latitudes altas hasta los 30 °S, con una orientación noroeste-sureste. Durante el día 9 se observa un filamento de alta vorticidad potencial (alto  $|PV|$ ) que se propaga con la vaguada hacia latitudes subtropicales. Por otra parte, se aprecia un filamento de baja vorticidad potencial (bajo  $|PV|$ ) con dirección hacia el polo entre 55 °S y 70 °W, hacia al este de la península Antártica.

El 10 de septiembre se observa un aumento en la orientación noroeste-sureste de la vaguada, lo cual genera la segregación de una baja presión en altura, denotada por el núcleo de alta vorticidad potencial separada del flujo de la corriente en chorro subpolar. El 11 se observa que la baja se ha deformado y ya ha pasado mayormente hacia al este de Los Andes. Hacia los días 12 y 13, la baja segregada ya ha sido advectada completamente hacia el este

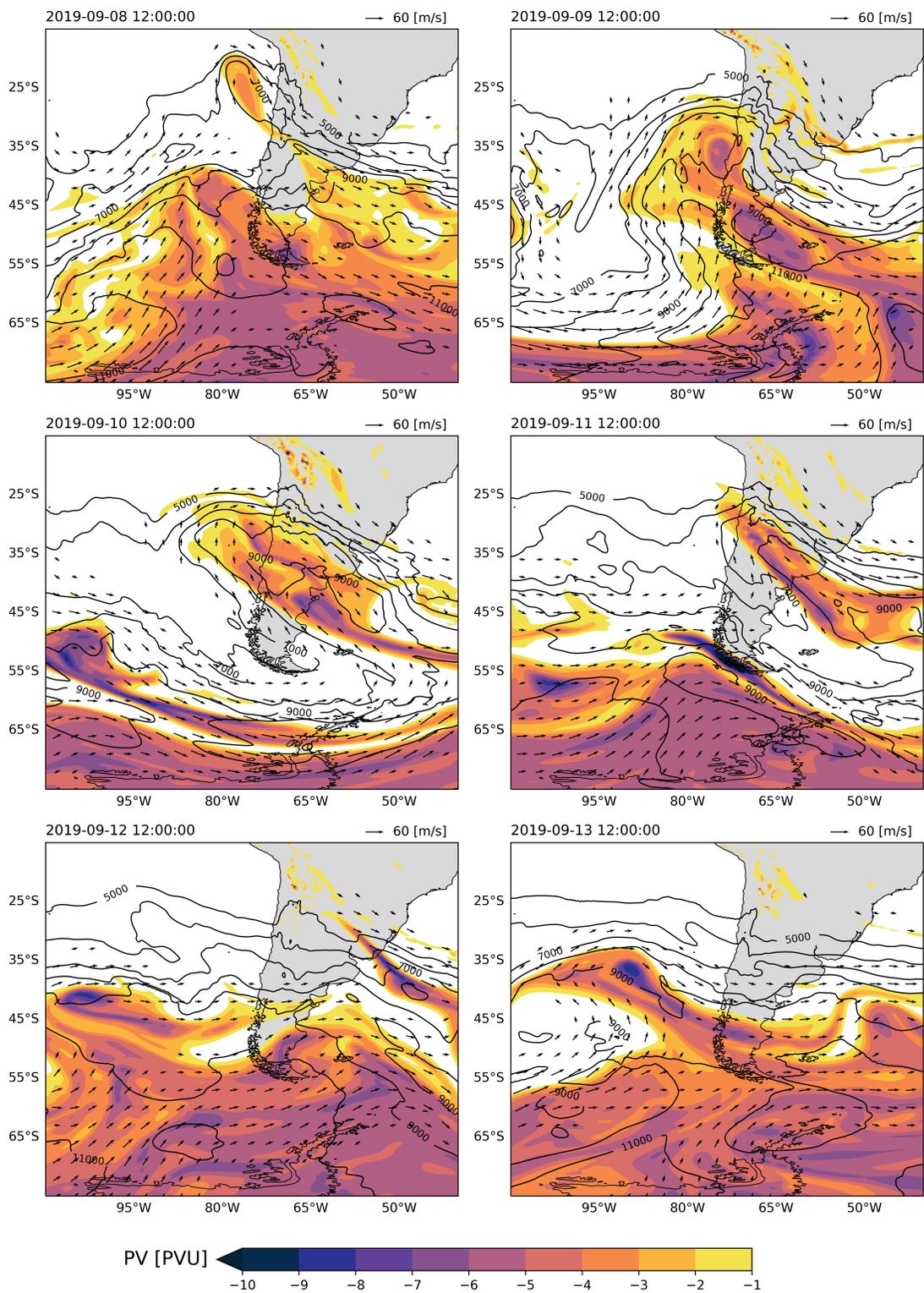


Figura 4.15: Condición sinóptica durante el evento de STE entre el 08 y el 13 de septiembre de 2019. Es mostrado en colores la vorticidad potencial (PV), en contornos negros la altura geopotencial y el vector viento, en el nivel de temperatura potencial de 315 K. Valores de vorticidad potencial sobre -1 PVU son mostrados en blanco.

de Los Andes, donde ésta es destruida, posiblemente por la ocurrencia de procesos diabáticos en la región. Durante el día 13 se observa el inicio de un nuevo quiebre de onda anticiclónico en torno a  $95^{\circ}\text{O}$  y  $45^{\circ}\text{S}$ .

#### 4.2.2. Impacto en latitudes medias

Como se mencionó, el vuelo ST07 de SouthTRAC, del 9 de septiembre de 2019, realizó mediciones a través de la vaguada descrita anteriormente, un día antes de la segregación de la baja en altura. La figura 4.16 muestra el trayecto de HALO sobre el campo de vorticidad potencial en 315 y 350 K. Mediante las mediciones de HALO durante este vuelo, es posible analizar el impacto del intercambio entre estratósfera y tropósfera en latitudes medias. Además, se cuenta con los ozonosondeos de Ushuaia y Marambio.

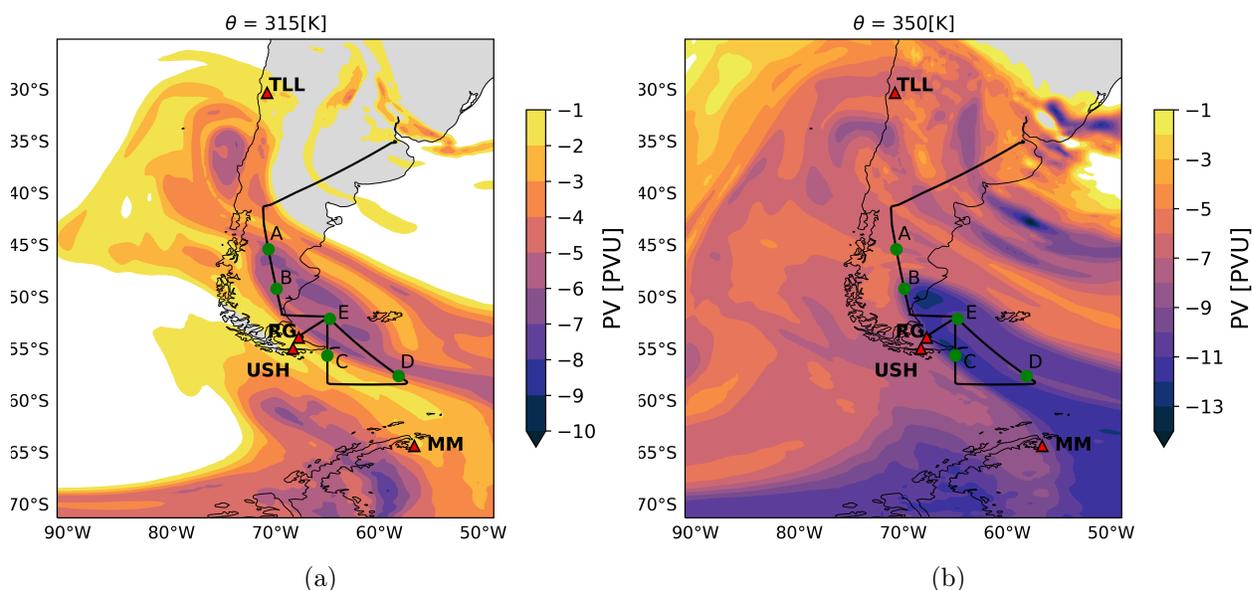


Figura 4.16: Condición sinóptica de vorticidad potencial a (a) 315 K y a (b) 350 K durante el 9 de septiembre de 2019 a las 12 UTC. Campo de vorticidad potencial obtenido de ERA5. Valores sobre -1 PVU no mostrados. Se muestran las ubicaciones de Cerro Tololo (TLL), Río Grande (RG), Ushuaia (USH) y Marambio (MM) con triángulos rojos. La línea negra indica la ruta de vuelo de HALO durante vuelo ST07. Los círculos verdes indican tramos del vuelo indicados en figura 4.17.

La figura 4.17 muestra las series de tiempo de distintas variables durante el vuelo de HALO. Cabe destacar que gran parte del vuelo se realiza entre 12 y 14 km de altitud (entre 200 y 150 hPa y entre 340 y 370 K). Solo durante su ascenso y descenso, HALO registra bajo estos niveles.

Al observar el comportamiento de las trazas atmosféricas durante el vuelo, se observa que en los tramos A-B y C-D, las razones de mezcla de  $\text{O}_3$ ,  $\text{HNO}_3$  y  $\text{NO}_y$  disminuyen, mientras los valores de  $\text{CH}_4$  aumentan, sin embargo,  $\text{HNO}_3$  muestra una disminución más acotada durante C-D. Este comportamiento viene acompañado con valores relativamente bajos de  $|\text{PV}|$ , como ocurre en A-B, o con una marcada disminución de  $|\text{PV}|$ , como se observa durante C-D.

Por otra parte, durante los tramos B-C y D-E, ocurre lo contrario, los valores de  $\text{O}_3$ ,  $\text{HNO}_3$

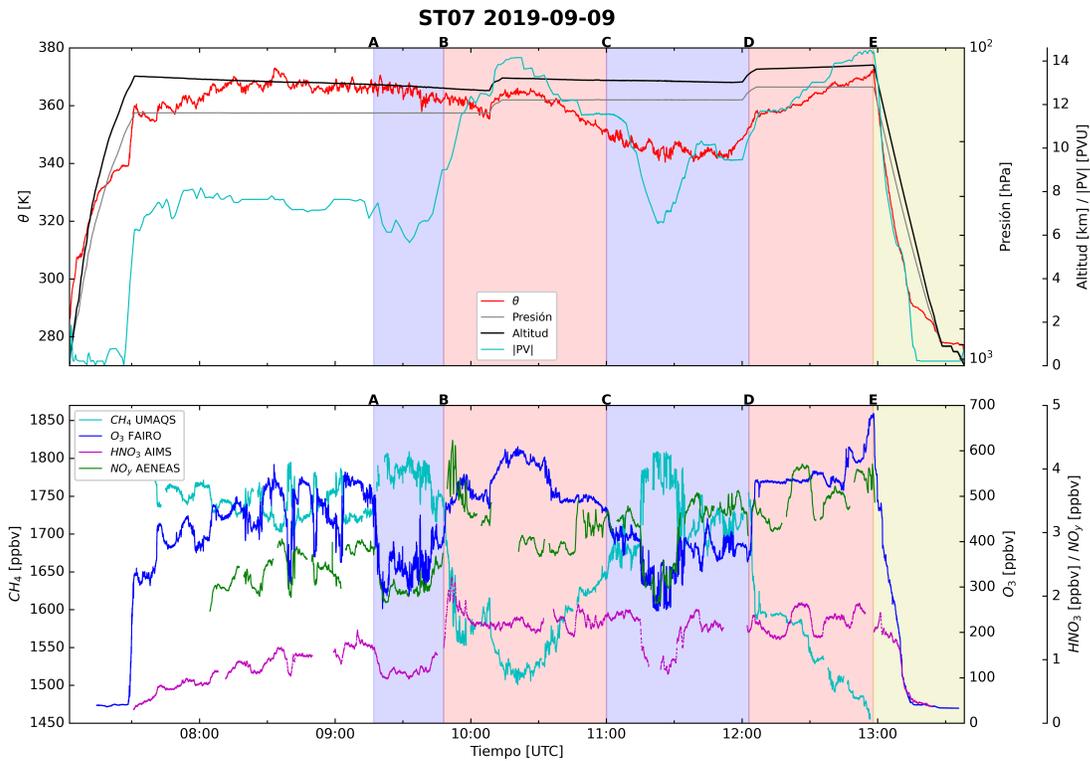


Figura 4.17: Serie de tiempo del vuelo ST07 del día 9 de septiembre de 2019. Registros de temperatura potencial, altitud de vuelo, presión son mostrados en el panel superior. Además se añade vorticidad potencial, como magnitud ( $|PV|$ ), obtenidos de ERA5 (interpolado en tiempo y espacio de HALO durante el vuelo ST07). El panel inferior muestra las series de tiempo de razón de mezcla de metano ( $CH_4$ ), ozono ( $O_3$ ), ácido nítrico ( $HNO_3$ ) y óxidos de nitrógeno reactivos ( $NO_y$ ). Tramos con valores relativamente bajos de ozono sombreados en azul; tramos con incrementos relativos de ozono sombreados en rojo; descenso de HALO hacia Río Grande sombreado en amarillo.

y  $NO_y$  aumentan, alcanzando valores de 680, 2 y 4 ppbv respectivamente, mientras la razón de mezcla de  $CH_4$  disminuye hasta valores de 1500 ppbv entre B-C y 1450 entre D-E. Los valores de  $|PV|$  aumentan considerablemente durante estos tramos.

Para complementar con los registros *in situ*, se muestran los perfiles verticales obtenidos por GLORIA para las razones de mezcla de  $O_3$ ,  $H_2O$  y  $HNO_3$  en las figuras 4.18, 4.19 y 4.20, respectivamente. Al igual que en la figura 4.17, se analiza el comportamiento de estos registros en los mismos tramos definidos anteriormente.

En el tramo A-B se observa que la tropopausa termal y la ozonopausa tienen altitudes similares, mientras que la dinámica es un poco más baja, variando entre 8 y 10 km. Sobre ellas, los valores observados de  $O_3$  varían en torno a 300 y 400 ppbv, los de  $HNO_3$  alcanzan hasta 2,5 ppbv en algunas zonas, y los valores de  $H_2O$  muestran concentraciones bajo los 10 ppmv. Bajo la tropopausa, se observan zonas con valores de  $O_3$  en torno a los 70 y 80 ppbv, acompañados con valores de  $HNO_3$  entre 0,5 y 1 ppbv y valores de  $H_2O$  entre 20 y 200 ppmv.

En los tramos B-C y D-E se observan razones de mezcla de  $O_3$  mayores a 500 ppbv y mayores a 3 ppbv de  $HNO_3$ , sobre los 11 km. La tropopausa dinámica alcanza los 6 km de

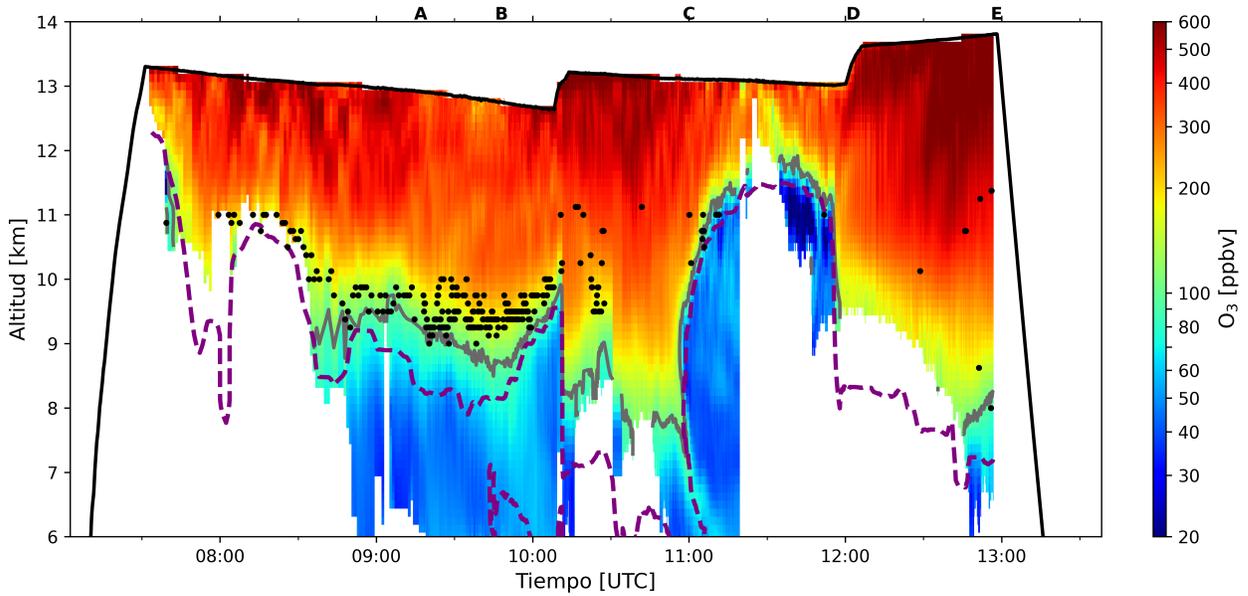


Figura 4.18: Distribución vertical de razón de mezcla de ozono medido por GLORIA durante el vuelo del 9 de septiembre de 2019. Tropopausa termal, indicada por puntos negros, calculada a partir de las mediciones de temperatura obtenidas por GLORIA. Ozonopausa, indicada por línea sólida gris, obtenida de las mediciones de ozono de GLORIA. Tropopausa dinámica, indicada por línea segmentada magenta, obtenida de la interpolación lineal de vorticidad potencial de ERA5 en los puntos de grilla del corte transversal de las mediciones de GLORIA.

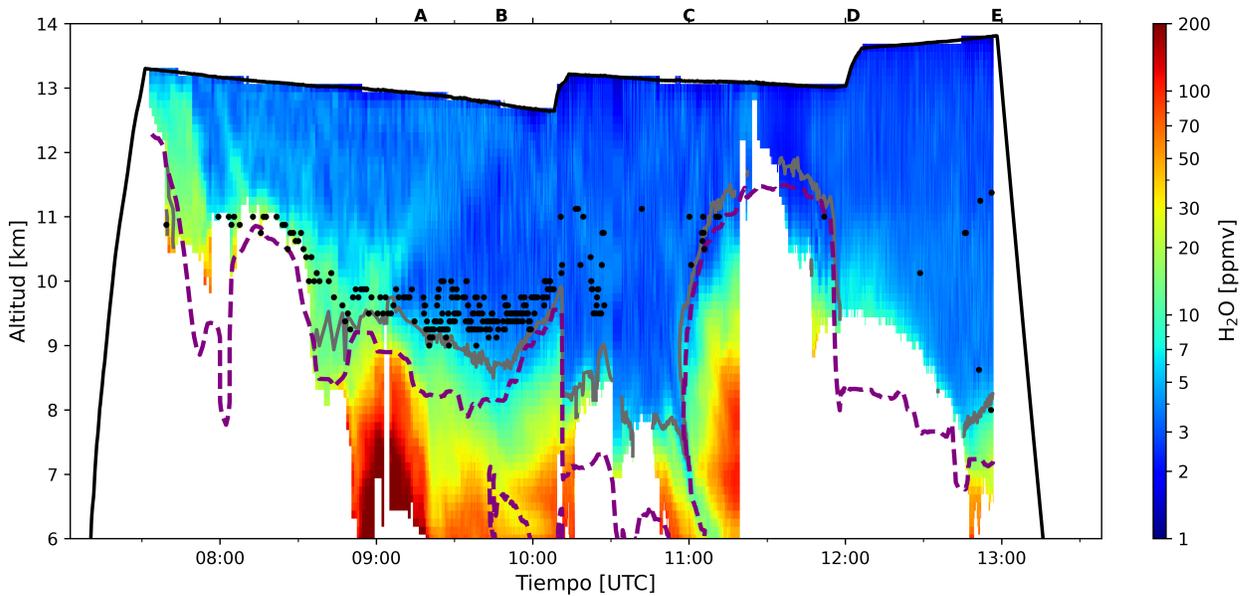


Figura 4.19: Similar que figura 4.18, pero para H<sub>2</sub>O.

altitud en B-C y los 7 km en D-E y la ozonopausa alcanza los 8 km en ambos tramos. Por su parte, la tropopausa termal tiene una gran diferencia entre las otras tropopausas, variando entre 10 y 11 km en estos tramos. De esta forma, las bajas altitudes de la tropopausa dinámica y de la ozonopausa son acompañadas de altos valores O<sub>3</sub>, sobre las 70 ppbv, altos valores de HNO<sub>3</sub>, mayores a 1 ppbv, y de bajos valores de H<sub>2</sub>O, bajo los 5 ppmv, en torno a estas

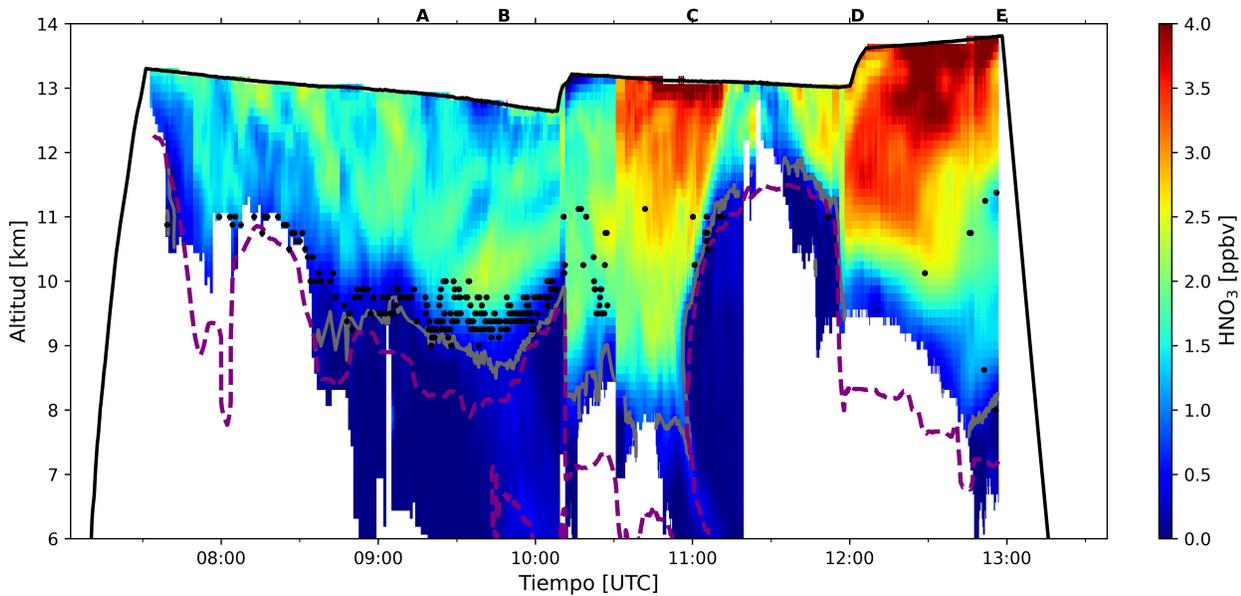


Figura 4.20: Similar que figura 4.18, pero para  $\text{HNO}_3$ .

altitudes.

A diferencia de los tramos anteriores, el tramo C-D muestra una tropopausa bien elevada, bajo sus tres definiciones, alcanzando una altitud cercana a los 12 km. En todo el perfil se observan valores de  $\text{O}_3$  y  $\text{HNO}_3$  más bajos que los observados en B-C y D-E, especialmente entre 6 km y la tropopausa. Además, se observan altos valores de razones de mezcla de  $\text{H}_2\text{O}$ , hasta 20 ppmv a 10 km.

El descenso de HALO hacia Río Grande, indicado como la sección E de la figura 4.17, se grafica como perfil vertical en la figura 4.21. En esta figura se añaden las mediciones obtenidas de los ozonosondeos lanzados desde Ushuaia y Marambio para temperatura y razón de mezcla de ozono. Los perfiles de vorticidad potencial se obtuvieron de ERA5.

Primero hay que mencionar el nivel de la tropopausa obtenido para cada ubicación. Por una parte, las tropopausas termal en las tres ubicaciones se encuentran entre  $\sim 11$  y  $\sim 12$  km de altitud. Además, tanto en Ushuaia como en Marambio, la tropopausa tiene una altitud similar bajo sus tres definiciones. Por otra parte, en Río Grande se observan diferencias significativas entre las tres tropopausas, ubicadas a 6,5, 8 y 12 km de altitud la dinámica, la ozonopausa y la termal, respectivamente.

Las razones de mezcla de ozono observadas son similares bajo los 5 km de altitud en las tres ubicaciones, con valores entre 30 y 40 ppbv de ozono, sin embargo, éstas difieren sobre este nivel. Entre 5 y 7,5 km de altitud se observa una capa con alto contenido en ozono en Ushuaia, con un máximo de  $\sim 90$  ppbv. Luego, sobre esta capa se observan valores cerca de 40 ppbv hasta los 10 km en Ushuaia. Sobre los 7 km, la razón de mezcla de ozono en Río Grande muestra valores mayores a las de Ushuaia y Marambio hasta los 10,5 y 12 km, respectivamente, superando los 300 ppbv de ozono bajo la tropopausa termal. Por otra parte, en Marambio se observan valores casi constantes, entre 30 y 40 ppbv, hasta los 11 km. Sobre los 12 km, en los tres sitios se encuentran valores similares de ozono.

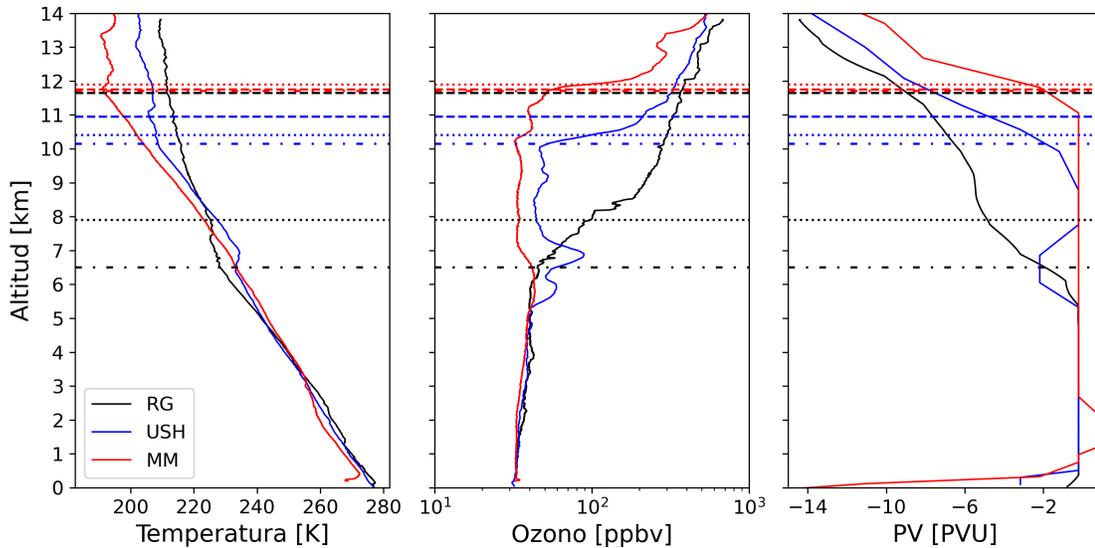


Figura 4.21: Perfiles verticales de temperatura, razón de mezcla ozono y vorticidad potencial en Ushuaia (USH), Marambio (MM) y Río Grande (RG) el 9 de septiembre de 2019. Perfiles de temperatura y ozono en Ushuaia y Marambio obtenidas de los ozonosondeos. Perfil de temperatura y razón de mezcla de ozono en Río Grande obtenida de las mediciones de HALO durante su descenso. Los perfiles de vorticidad potencial (PV) son obtenidos de ERA5 para las ubicaciones de Ushuaia, Marambio y Río Grande (interpolada a la trayectoria de HALO durante el vuelo usando resolución temporal de 1 hora). En líneas segmentadas, punteadas y segmentada-punteada se indican las tropopausas termales, ozonopausas y tropopausas dinámicas, respectivamente, obtenidas de los perfiles verticales.

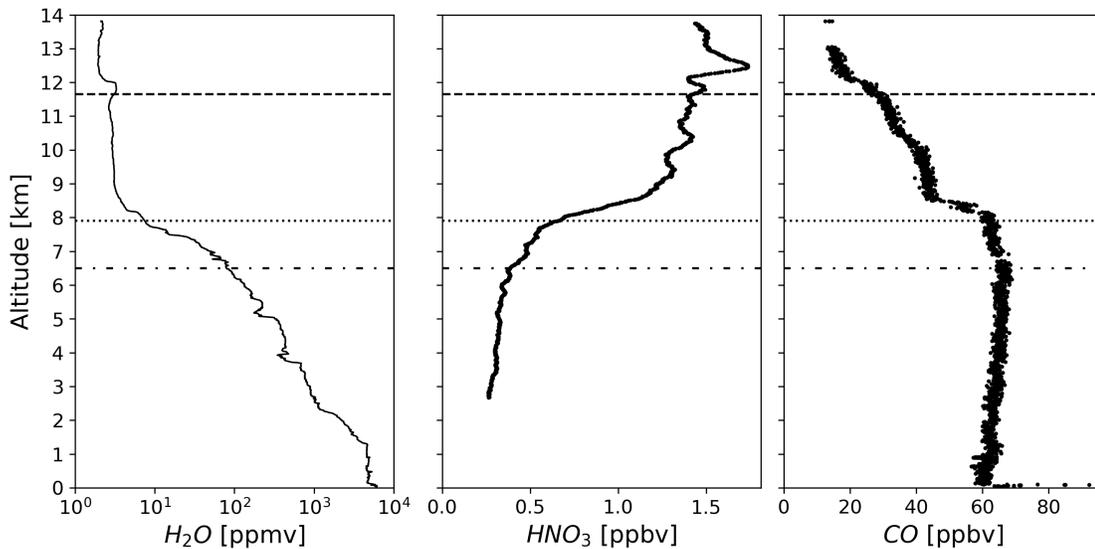


Figura 4.22: Perfiles verticales de razón de mezcla de  $H_2O$ ,  $HNO_3$  y  $CO$  en Río Grande el 9 de septiembre de 2019. La altitud de cada tropopausa se indica de igual manera que en la figura 4.21.

La figura 4.22 muestra las razones de mezcla de  $H_2O$ ,  $HNO_3$  y  $CO$  registradas durante el descenso de HALO hacia Río Grande. A partir de esta figura se observa una clara disminución desde los 6000 ppmv de  $H_2O$  en superficie hasta los 10 ppmv cerca de 7,5 km, entre la tropopausa dinámica y la ozonopausa. Sobre la ozonopausa, el  $H_2O$  se mantiene entorno a

unas pocas unidades de ppmv. El perfil de  $\text{HNO}_3$  muestra valores entre 0,3 y 0,5 ppbv entre 3 km y la tropopausa dinámica. Sobre ésta, su razón de mezcla aumenta, especialmente sobre la ozonopausa, alcanzando valores mayores a 1,4 ppbv. Las razones de mezcla de CO muestran valores casi constantes entre la superficie y la ozonopausa, siendo su nivel un poco mayor a 60 ppbv. Sobre la ozonopausa se observa una disminución considerable de CO, hasta los 20 ppbv sobre la tropopausa termal.

Mientras tanto, la capa enriquecida en  $\text{O}_3$  en Ushuaia observada a 6,5 km es consistente con la capa de alto  $|\text{PV}|$  y con la capa de inversión térmica, de alrededor de 500 m de espesor, encontradas a la misma altitud en los perfiles de temperatura y vorticidad potencial (ver figura 4.21). La estructura del perfil observado en Ushuaia sugiere el desarrollo de un plegamiento de la tropopausa (*tropopause folding*), que permitió el descenso de aire estratosférico, rico en  $\text{O}_3$ , a estas altitudes. La figura 4.23a muestra el perfil longitudinal de vorticidad potencial en torno a Ushuaia. Esta figura muestra el plegamiento de la tropopausa dinámica en esta región, donde el filamento de alto  $|\text{PV}|$ , ubicado al este del núcleo de la corriente en chorro, alcanza los 500 hPa, coincidiendo con una zona de subsidencia, con descenso mayor a 0,2 Pa/s. Mientras que la figura 4.23b, similar a la figura 4.23a, muestra el perfil longitudinal de la razón de mezcla de  $\text{H}_2\text{O}$  de ERA5. Este último perfil también da cuenta de la intrusión de aire estratosférico, donde aire deshidratado es transportado hacia la tropósfera, afectando incluso hasta los 800 hPa, disminuyendo los niveles de  $\text{H}_2\text{O}$  en torno a 100 ppmv.

Para explicar el comportamiento observado de las trazas atmosféricas se utiliza la vorticidad potencial como trazador de parcelas de aire debido que ésta se conserva durante movimientos adiabáticos y sin fricción. De esta manera, parcelas de aire con altos valores de  $|\text{PV}|$  son reconocidas como parcelas de aire provenientes de la estratósfera. Parcelas de aire al interior del vórtice polar presentan valores más altos de  $|\text{PV}|$ .

Considerando lo anterior, cuando los registros analizados anteriormente muestran incrementos en las razones de mezcla de  $\text{O}_3$  y  $\text{HNO}_3$  (tramos B-C y D-E), se asocia a que estas parcelas de aire corresponden a parcelas estratosféricas polares debido que también se observa un incremento de  $|\text{PV}|$ . Esto se debe a la propagación latitudinal y vertical de la vaguada, como se puede ver en la figura 4.16, donde se transporta aire estratosférico polar enriquecido en  $\text{O}_3$  y  $\text{HNO}_3$ . Contrario a lo observado en  $\text{O}_3$  y  $\text{HNO}_3$ , durante estos tramos se observan disminuciones en las razones de mezcla de  $\text{CH}_4$  y  $\text{H}_2\text{O}$ . Por su parte, el  $\text{CH}_4$  presenta bajos valores debido a que este es altamente fotolizado y óxidado en la estratósfera, mientras que el aire estratosférico es bastante deshidratado, especialmente el polar, por lo que estas parcelas son pobres en  $\text{H}_2\text{O}$ .

Por el contrario, cuando se observan disminuciones en las razones de mezcla de  $\text{O}_3$  y  $\text{HNO}_3$ , e incrementos en  $\text{CH}_4$  y  $\text{H}_2\text{O}$ , es cuando HALO pasa por las zonas de bajo  $|\text{PV}|$ . Dado esto, las parcelas de aire medidas en estos tramos podrían responder a dos posibles patrones: que haya ocurrido un proceso de mezcla entre parcelas troposféricas y estratosféricas, o que sean parcelas estratosféricas de latitudes medias, ya que éstas tienen menores valores de  $|\text{PV}|$  en comparación a la estratósfera polar. En los tramos A-B y C-D, los valores de las trazas atmosféricas y de  $|\text{PV}|$  dan cuenta de parcelas de aire con características más troposféricas, debido a los niveles más elevados de  $\text{CH}_4$  y más bajos de  $\text{O}_3$  y  $\text{HNO}_3$ . A su vez, los registros de GLORIA muestran que en el tramo C-D, ubicado en la zona de bajo  $|\text{PV}|$ , niveles troposféricos

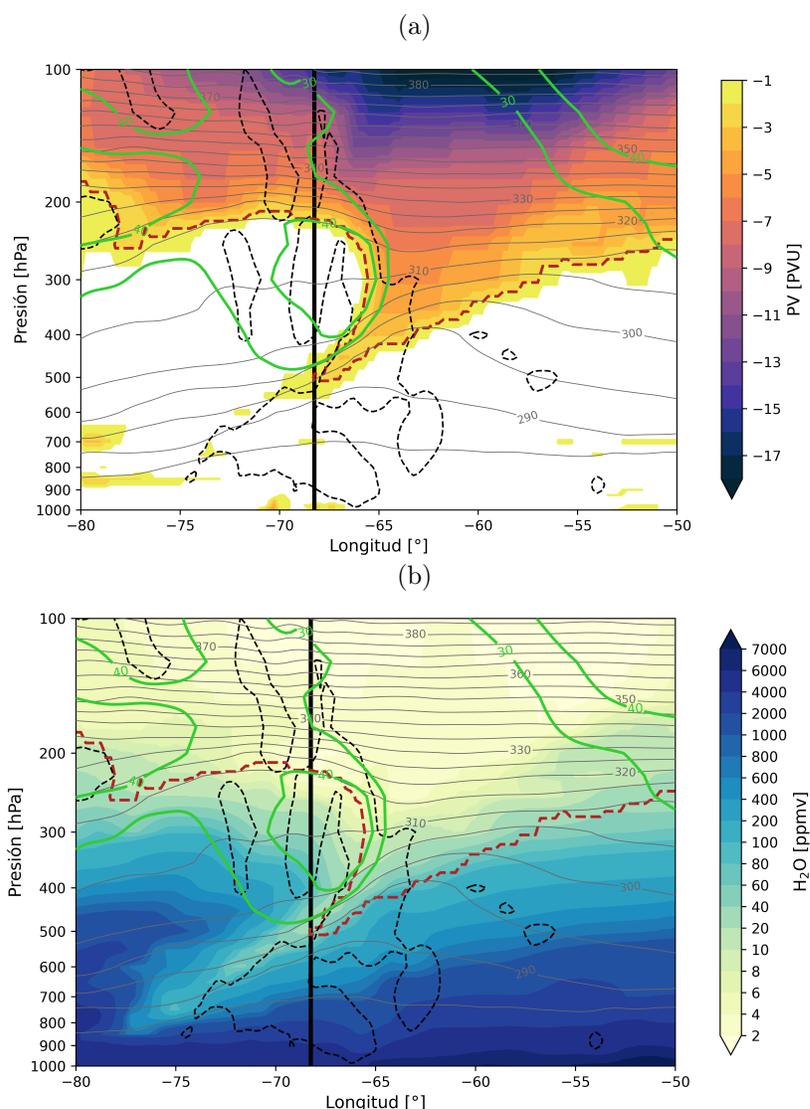


Figura 4.23: Perfil longitudinal a  $54,75^{\circ}\text{S}$  de (a) vorticidad potencial y (b) razón de mezcla de vapor de agua en niveles isobáricos el 9 de septiembre de 2019 a las 12 UTC. Tropopausa dinámica indicada en línea segmentada rojo oscuro. Contornos grises claro indican temperatura potencial cada 5 K. Magnitud del viento igual a 30 y 40 m/s mostrados como contornos verdes. Contornos segmentados negros indican velocidad vertical igual a  $0,2 \text{ Pa/s}$ . Línea gruesa negra vertical indica la posición estimada de Ushuaia. Campos obtenidos de ERA5.

de  $\text{O}_3$ ,  $\text{HNO}_3$  y  $\text{H}_2\text{O}$  se observan hasta 12 km, en comparación a los otros tramos en esta misma altitud.

Además, HALO realiza su descenso a través de la zona de alto  $|\text{PV}|$  en la vaguada, específicamente por la zona donde ocurre el plegamiento de la tropopausa (ver figura 4.16). Es en esta zona donde ocurre el descenso de aire estratosférico polar, rico en trazas estratosféricas ( $\text{O}_3$ ,  $\text{HNO}_3$ ) y pobre en trazas troposféricas ( $\text{CO}$ ,  $\text{H}_2\text{O}$ ), lo cual explica el incremento de  $\text{O}_3$  y disminución de  $\text{H}_2\text{O}$ , tan abajo como 8 km de altitud. Por otro lado, los ozonosondeos de Ushuaia y Marambio midieron en la zona del filamento de bajo  $|\text{PV}|$  (ver figura 4.16), lo cual explica los bajos valores de  $\text{O}_3$  hasta los 11 km, ya que esta sería una zona con características

troposféricas, es decir, con bajos niveles de ozono. Esto resalta el hecho de que a pesar de estar a  $\sim 120$  km de distancia Río Grande, Ushuaia presenta bajos valores de  $O_3$  en su perfil, a excepción de la capa enriquecida a 6,5 km.

### 4.2.3. Impacto en latitudes subtropicales

La figura 4.24 muestra la serie de tiempo de razón de mezcla de ozono superficial registrada en la estación Cerro Tololo. En la serie temporal se observan valores de ozono entre el 9 y el 11 de septiembre, en torno a los 30 ppbv, el cual tiene un ciclo diario con una amplitud de  $\sim 5$  ppbv durante estos días. Luego, desde el día 11 hasta el 12 se observa un aumento sostenido de los valores de ozono, donde el ciclo diario ha sido inhibido, alcanzando un máximo de  $\sim 43$  ppbv, es decir, un incremento de 13 ppbv de ozono en aproximadamente 24 horas. Altos valores de ozono, sobre 40 ppbv, se mantienen a lo largo del día 12 hasta primeras horas del día 13. Finalmente, los valores de ozono disminuyen hacia mediados del día 13 recuperándose el ciclo diario de ozono.

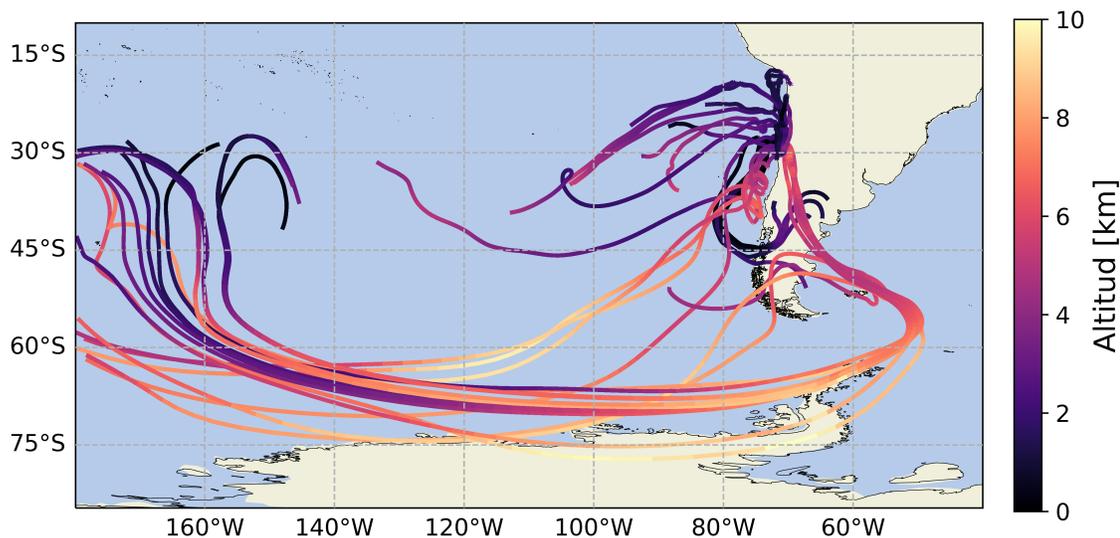


Figura 4.24: Razón de mezcla horaria de ozono superficial medida en Cerro Tololo durante el evento de STE de septiembre de 2019. Sombreado en rojo se indica el periodo de tiempo donde la razón de mezcla tiene un aumento sostenido.

Para identificar el origen de las parcelas de aire que inducen el incremento de ozono observado, se calculan las retrotrayectorias que llegan a Cerro Tololo entre los días 11 y 12 de septiembre. Las trayectorias se inicializan a 2250 m s.n.m., es decir, a 50 m sobre la ubicación de la estación. En la figura 4.25a se muestran las retrotrayectorias calculadas y en la figura 4.25b se muestra el gráfico altitud *versus* tiempo de las trayectorias.

La figura 4.25a muestra varios orígenes y trayectorias de las parcelas que arriban a Cerro Tololo durante el periodo de estudio. Las parcelas de aire que no sobrepasan los 4 km de altitud presentan un origen disperso sobre la costa del Pacífico sur-oriental, con parcelas que provienen desde el norte de Cerro Tololo, otras desde el sur y otras desde el océano. Por otra parte, aquellas parcelas que sobrepasaron los 5 km en algún punto de su trayectoria, en algunos casos alcanzando hasta los 10 km de altitud, presentan un origen de entre 180 y 160 °O. En general, éstas últimas lograron su mayor altitud entre 60 y 75 °S, para luego, empezar su descenso sobre el Pacífico, mientras que otras descendieron desde lado este de Los Andes.

(a)



(b)

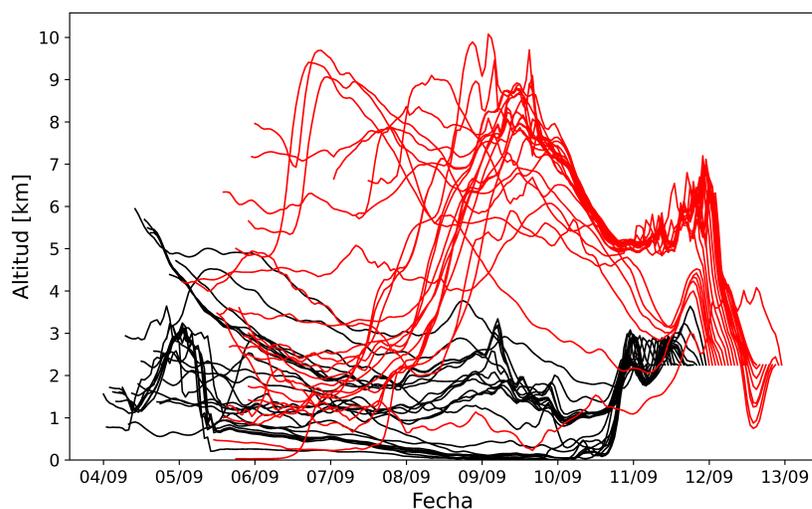


Figura 4.25: Retrotrayectorias de parcelas de aire que llegan a la estación Cerro Tololo entre el 11 y el 12 de septiembre de 2019. (a) Trayectorias de parcelas de aire que llegan a la estación Cerro Tololo entre el 11 y 12 de septiembre de 2019. La altitud inicial de la trayectorias es 2250 m s.n.m., es decir, 50 m sobre el nivel de la estación. (b) Gráfico de altura *versus* tiempo de las retrotrayectorias que llegan a la estación Cerro Tololo los días 11 y 12 de septiembre de 2019. En rojo se muestran las trayectorias que llegan el día 12 de septiembre.

En la figura 4.25b se muestra que las parcelas que llegan a Cerro Tololo durante el 12 de septiembre tienen su origen en niveles superiores, sobre los 6 km de altitud. Incluso, algunas parcelas descienden desde los 10 km desde el 9 de septiembre. La mayoría de las parcelas descienden desde los 5 a 7 km hacia la superficie durante las 24 horas previas a su llegada a la estación. Por otra parte, las trayectorias que llegan el día 11 tienen su origen preferente

en niveles inferiores a la altitud de la estación.

Las figuras 4.26a y 4.26b muestran la evolución temporal del perfil vertical de vorticidad potencial y de razón de mezcla de vapor de agua en Cerro Tololo, respectivamente, en conjunto con la evolución de la velocidad vertical y la tropopausa dinámica. Antes del medio día del 11 de septiembre se observa un marcado ascenso hasta los 400 hPa, con magnitudes mayores a 0,6 Pa/s. Esto se debe al forzamiento dinámico de escala sinóptica de la prevaguada en altura (figura 4.15). Este ascenso mantiene los niveles de vapor de agua sobre las 6000 ppmv a la altitud de la estación.

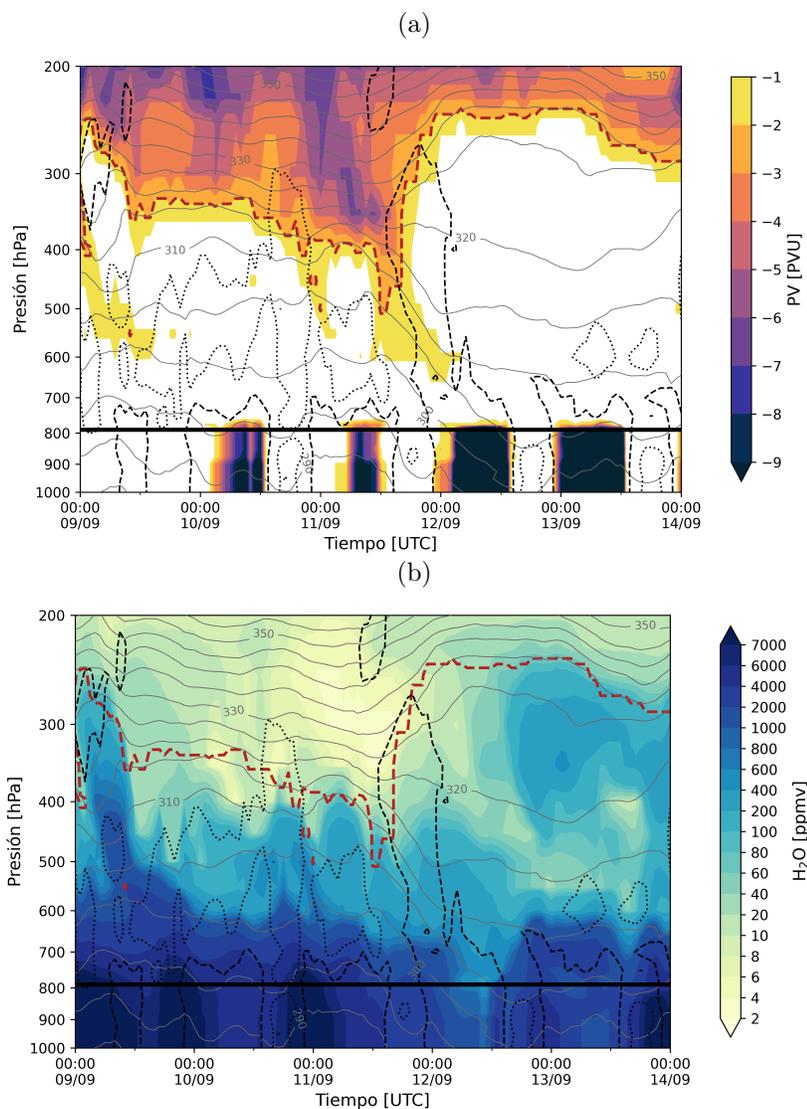


Figura 4.26: Evolución temporal del perfil vertical en 30,25°S 70,75°O de (a) vorticidad potencial y (b) razón de mezcla de vapor de agua en niveles isobáricos entre el 9 y el 14 de septiembre de 2019. Tropopausa dinámica mostrada en línea segmentada rojo oscuro. Temperatura potencial en contornos gris claro cada 5 K. Velocidad vertical igual a 0,2 en contorno negro segmentado. Velocidad vertical igual a -0,6 Pa/s en contorno negro punteado. Campos obtenidos de ERA5. Línea gruesa negra horizontal indica el nivel de presión aproximado de la estación de Cerro Tololo a 2200 m s.n.m..

Posterior a las 12 UTC del día 11 y hasta las 12 UTC del día 12, se observa subsidencia,

con magnitud mayor a 0,2 Pa/s, hasta los 300 hPa. La subsidencia ocurre tras el paso de la predorsal en altura, debido al forzamiento dinámico que ésta ejerce a escala sinóptica. La subsidencia coincide con el incremento relativo de vorticidad potencial bajo la tropopausa, hasta los 600 hPa, y con la disminución de la razón de mezcla de vapor de agua, alcanzando valores entre 400 y 1000 ppmv, hacia la altitud de la estación. De esta manera, la subsidencia fuerza el transporte de aire estratosférico, con relativamente altos valores vorticidad potencial, rico en ozono y pobre en vapor de agua, hacia la tropósfera baja en Cerro Tololo. Este mecanismo corresponde a lo explicado por el trabajo de Rondanelli *et al.* (2002).

# Capítulo 5

## Discusión

### 5.1. Composición química en la región de Ushuaia

Como se detalló anteriormente, los valores observados en el perfil vertical de ozono sobre Ushuaia a lo largo del año son consistentes con lo encontrado en lugares con baja influencia antrópica, es decir, atmósferas remotas o prístinas (Bourgeois *et al.*, 2020). El ciclo anual del perfil vertical de ozono es consistente con estudios previos en Ushuaia (Adame *et al.*, 2019) y con otras zonas del hemisferio sur en latitudes similares (Bourgeois *et al.*, 2020; Greenslade *et al.*, 2017). Para efectos de este estudio, se identificaron dos zonas o capas del perfil vertical con ciclos anuales opuestos que controlan la abundancia de ozono en la tropósfera de la región.

La primera zona abarca desde la superficie hasta 5 km de altitud, es decir, desde la tropósfera baja hasta la tropósfera media. En ésta se observó un máximo de ozono en invierno y principios de primavera y un mínimo hacia el verano (ver figura 4.1a). Esto es similar a lo encontrado en otros sitios sub-antárticos y antárticos, por ejemplo, en la isla de Macquarie (Greenslade *et al.*, 2017). En estas regiones se propone que domina la destrucción fotoquímica neta en el régimen de formación-destrucción de ozono, lo cual se debería a los bajos niveles de óxidos de nitrógeno.

La segunda zona, ubicada entre 5 y 12 km, abarcando la tropósfera media y alta, y parte de la estratósfera baja, se identificó un máximo de ozono en invierno y primavera. Este incremento podría atribuirse al incremento del flujo de ozono desde la estratósfera debido al incremento de la actividad baroclínica en esta época del año (Bourgeois *et al.*, 2020). Un incremento de la actividad baroclínica se asocia un mayor desarrollo de sistemas frontal, bajas segregadas o plegamientos de la tropopausa, fenómenos atmosféricos que inducen eventos de transporte de ozono desde la estratósfera. De entre estos fenómenos destacan las bajas segregadas, ya éstas han mostrado un máximo de ocurrencia entre invierno y primavera en Sudamérica (Fuenzalida, 2005), lo que sugiere que éstas pueden ser el principal mecanismo que induce el transporte de ozono estratosférico hacia la tropósfera. Además de esto, el desarrollo de ondas de graves debido a la cordillera de Los Andes en esta región también contribuye al transporte de ozono desde la estratósfera (Ohyaama *et al.*, 2018). También es posible que un incremento de la mezcla turbulenta entre estratósfera y tropósfera hacia el

verano, debido al posicionamiento del núcleo de la corriente en chorro a una latitud más cerca de Ushuaia (Garreaud, 2009), contribuya al incremento de ozono en verano en torno a 8 km. Por otra parte, el posible régimen de destrucción fotoquímico a estas altitudes, similar al observado en la tropósfera baja, contribuye en menor medida al máximo de invierno y primavera mediante una menor destrucción de ozono. En esta zona se identificó la zona de intercambio entre la estratósfera y la tropósfera como la zona de mayor variabilidad de ozono en los perfiles verticales.

Durante primavera, a partir del agrupamiento de los perfiles de ozono en Ushuaia, se identificó que el mecanismo que influye en la mayor parte de la variabilidad de ozono en la tropósfera libre, sobre los 5 km de altitud, es causado por intrusiones estratosféricas. Se identificó que incrementos de ozono asociados a intrusiones de ozono corresponden a 20 % de los perfiles entre 2008 y 2019, pudiendo alcanzar verticalmente hasta los 7 km de altitud. Estas intrusiones se relacionaron con el desarrollo de vaguadas y quiebres de onda de Rossby ciclónico que transportan aire estratosférico polar hacia Ushuaia y hacia la tropósfera. Por otra parte, el paso de una dorsal sobre Ushuaia mantiene niveles troposféricos de ozono tan arriba como 12 km de altitud, como se observó en un 40 % de los perfiles. Los perfiles de ozono con niveles similares a la condición climatológica son explicados también por un condición de vaguada pero posicionada al este Ushuaia. Esto probablemente generaría un menor transporte de ozono estratosférico que la condición del grupo G3.

No obstante, hay que tener cuidado con la interpretación de los compuestos sinópticos, ya que estos corresponden los promedios de días particulares clasificados únicamente por la razón de mezcla entre 5 y 15 km. Por ejemplo, en el análisis del caso de estudio (sección 4.2 y subsección 4.2.2), el ozonosondeo fue clasificado en el grupo G1 (bajos niveles de razón de mezcla de ozono), y su condición sinóptica fue bastante compleja, observándose un filamento de baja magnitud de vorticidad potencial sobre Ushuaia y el desarrollo de un quiebre de onda de Rossby anticiclónico que transporta ozono verticalmente al este de Ushuaia. Por esta razón, los compuestos pueden estar enmascarando circulaciones atmosféricas diferentes o de mayor complejidad a la observada en los promedios.

Al comparar las observaciones de ozono durante primavera entre Ushuaia, SouthTRAC y ATom-3 (ver figura 5.1) se observó que, en general, son consistentes entre sí, encontrándose las mediciones de SouthTRAC y ATom-3 dentro de la variabilidad normal en Ushuaia. Esto permite sugerir que las condiciones de ozono registradas durante SouthTRAC y ATom-3 son representativas para el periodo de primavera en Ushuaia, considerando algunas diferencias sobre los 8 km, las cuales serán discutidas más adelante. Por lo tanto, se sugiere que las condiciones fotoquímicas y dinámicas que regularon la abundancia de ozono registradas en ATom-3 y SouthTRAC son representativos de lo que ocurre regularmente en Ushuaia.

### 5.1.1. Niveles de precursores y régimen fotoquímico

Los niveles observados de monóxido de carbono durante SouthTRAC, y los de óxidos de nitrógeno durante SouthTRAC y ATom-3, dan cuenta de una baja perturbación antrópica entre la superficie y 7 km, incluso hasta más arriba dependiendo del nivel de la tropopausa. Los niveles de óxidos de nitrógeno en la tropósfera libre varían desde unos pocos pptv hasta alrededor de cien pptv (monóxido de nitrógeno bajo 40 pptv y dióxido de nitrógeno bajo 80

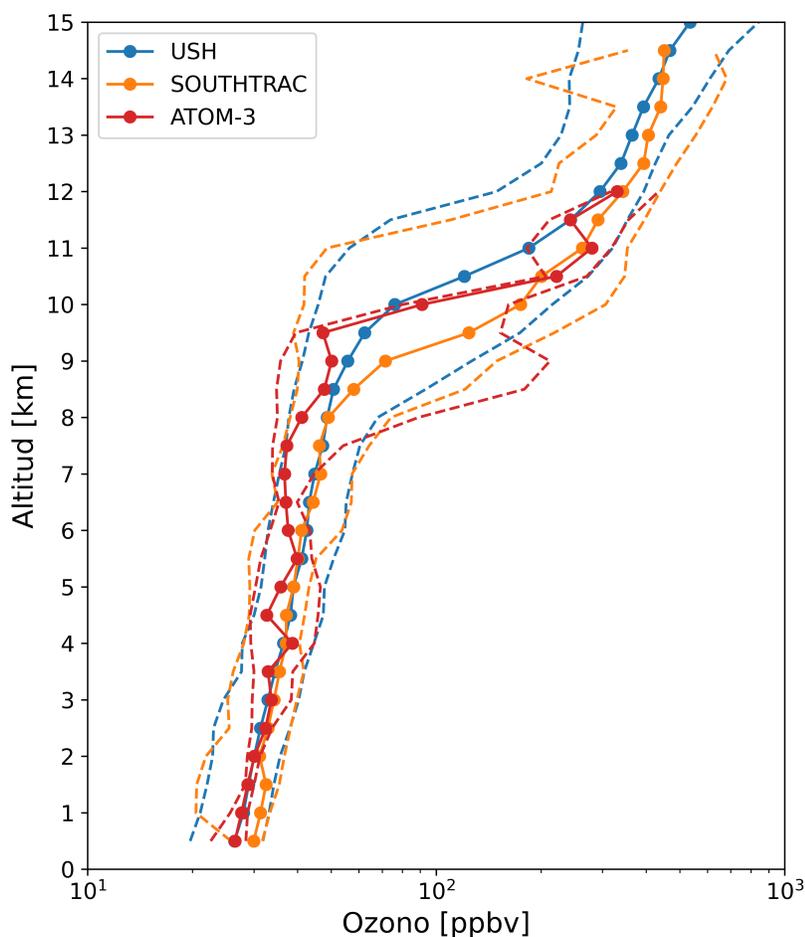


Figura 5.1: Comparación entre los perfiles verticales de razón de mezcla de ozono entre los perfiles de Ushuaia durante primavera entre 2008 y 2019, los perfiles de SouthTRAC y los perfiles de ATom-3. Las líneas sólidas indican las medianas de cada grupo. Las líneas segmentadas indican los percentiles 10 y 90 de las distribuciones de ozono por altitud. Las medianas y percentiles fueron calculadas a partir de los agrupamientos de los datos cada 500 m.

pptv), los cuales se encuentran dentro del rango de niveles requeridos para que la destrucción fotoquímica de ozono domine por sobre la producción en estas regiones. El nivel requerido de óxidos de nitrógeno para que domine la producción fotoquímica depende de diversos factores, radiación solar, temperatura, humedad y la abundancia de otras especies precursoras de ozono. Así, varios estudios han estimado distintos niveles de monóxido de nitrógeno (especie que representa a los óxidos de nitrógeno) para distintos sitios, ubicados en ambientes marinos y con baja contaminación, bajo diferentes condiciones, encontrando valores del orden de entre 10 y 50 pptv (por ejemplo en Carpenter *et al.* (1997), Lee *et al.* (2009) y referencias autocontenidas). En la tropósfera libre también se ha estimado los niveles críticos de monóxido de nitrógeno, con niveles que varían entre 5 y 40 pptv sobre los 2 km (Bozem *et al.*, 2017; Cantrell, 2003; Reeves *et al.*, 2002).

De esta manera, se explicaría que cuando aumenta la radiación, desde invierno a verano, se incrementa la destrucción fotoquímica de ozono en la tropósfera libre, hasta aproximadamente 7 km, por sobre la producción, a diferencia de lo que ocurre en atmósfera contaminadas. Esta destrucción se debería, según diversos estudios (Monks, 2000), al incremento de la fotó-

lisis de ozono (reacción 2.41), en presencia de vapor de agua (reacción 2.42), y al incremento de la destrucción por reacción de ozono con radicales hidroxilo (reacción 2.9) e hidroperoxilo (reacción 2.11). Mientras que en invierno, al disminuir la radiación y el vapor de agua disponible, disminuyen estos sumideros de ozono, permitiendo su acumulación en la tropósfera libre.

Es necesario destacar que dada la limitación temporal de estas campañas de medición, no permite analizar ni la evolución diaria y ni la anual de las trazas atmosféricas que dan cuenta del régimen de formación fotoquímica de ozono. Por este motivo, los niveles observados de óxidos de nitrógeno, por ejemplo, solamente dan indicios de que desde la tropósfera libre, baja hasta la media y alta, domina un régimen de destrucción de ozono durante SouthTRAC. Para aumentar la certeza respecto al régimen fotoquímico es necesario identificar cuánto es la producción y destrucción fotoquímica de ozono en la región, para lo cual se recomienda el uso de modelos químicos que permitan cuantificar cada uno de estos términos, tal como se ha utilizado en estudios anteriores (Bozem *et al.*, 2017; Cantrell, 2003; Monks *et al.*, 2000; Reeves *et al.*, 2002).

A pesar de los bajos niveles de perturbación antrópica, esta región puede ser susceptible al transporte de contaminantes precursores de ozono, tal como se registró durante el vuelo del 25 de noviembre de 2019 de SouthTRAC. Este día se observaron elevados niveles de monóxido de carbono entre 10 y 12 km (figura 4.6b) de altitud. Este evento fue estudiado en el trabajo de Kloss *et al.* (2021), en el cual se atribuyó este incremento de monóxido de carbono a las emisiones de los incendios forestales de Australia de 2019. Este evento da cuenta de la ocurrencia de eventos de transporte intercontinental de contaminantes precursores de ozono hacia la zona de intercambio de la región.

Los valores de reactividad OH durante ATom-3 también dan cuenta del bajo impacto de emisiones de contaminantes en la región (Thames *et al.*, 2020). Esto es consistente con los bajos niveles de especies, respecto a otras regiones del mundo, encontradas durante las campañas, como el monóxido de carbono y los óxidos de nitrógeno. A pesar de que los valores de reactividad OH en la tropósfera media y alta se encontraron mayormente bajo el límite de detección, impidiendo conocer su valor real, esto resalta aún más el hecho de una relativa baja abundancia de especies que consuman radical hidroxilo. Por lo tanto, la oxidación del metano y monóxido de carbono son el principal mecanismo de consumo del radical hidroxilo en la región (reacción 2.43), especialmente la oxidación del monóxido de carbono debido a su mayor reactividad con el radical hidroxilo, como se ha indicado por ejemplo en el trabajo de Lelieveld *et al.* (2016).

Por último, se sugiere que el metano sería el principal precursor de ozono en la tropósfera libre de la región debido los bajos niveles de los demás precursores. Esto es posible debido a que la cadena de reacciones que inicia la oxidación de metano tiene mayor potencial de formación que la oxidación del monóxido de carbono, a pesar de consumir más lento el radical hidroxilo. Esto ha sido comprobado en diversas investigaciones, por ejemplo en Wang & Prinn (1999). Lamentablemente, durante SouthTRAC no se midieron los niveles de metano en la tropósfera, lo cual no permitió comparar los niveles de metano con lo observado en 2017 durante ATom-3. Así, dentro de un contexto de incremento global de metano, es necesario mejorar el conocimiento sobre el rol del metano como precursor de ozono en la región de

estudio.

### 5.1.2. Intrusiones estratosféricas

En la zona de intercambio, además de la alta variabilidad en los valores de ozono, y que fue consistente entre las campañas, se observó una alta variabilidad de otras trazas atmosféricas, como el ácido nítrico, óxidos de nitrógeno, óxidos de nitrógeno reactivos totales, vapor de agua, monóxido de carbono y metano (este último solo medido durante ATom-3). La alta variabilidad se asoció a la ocurrencia de intrusiones estratosféricas, elevando los niveles de especies más abundantes en la estratósfera (ozono, ácido nítrico, óxidos de nitrógeno reactivos totales) y disminuyendo los niveles de las especies troposféricas en altitudes más bajas (vapor de agua, monóxido de carbono y dióxido de carbono).

Hay que resaltar el hecho de que se observó una mayor variabilidad de óxidos de nitrógeno en la zona de intercambio respecto a lo que se observó en la tropósfera libre durante SouthTRAC y ATom-3, permitiendo alcanzar niveles más altos que en la tropósfera libre, es decir, sobre la capa límite y bajo la zona de intercambio. Normalmente, se asocian los óxidos de nitrógeno a una especie troposférica, sin embargo, lo observado durante las campañas sugiere que las intrusiones estratosféricas podrían ser fuentes de óxidos de nitrógeno para la tropósfera libre en la región de estudio. Estas especies podrían ser transportados directamente desde la estratósfera o ser transportados como óxidos de nitrógeno reactivos, los cuales podrían dar paso a la formación de óxidos de nitrógeno. De esta manera, dado que los óxidos de nitrógeno son precursores de ozono, las intrusiones, además del ozono transportado, proveen condiciones más favorables para la formación de ozono al incorporar más precursores en la tropósfera libre, tal como se ha planteado en estudios previos (Bozem *et al.*, 2017; Cantrell, 2003; Reeves *et al.*, 2002). No obstante, la ocurrencia de tormentas eléctricas podría ser otra posible fuente de óxidos de nitrógeno en la tropósfera alta.

A pesar de poder elevar los niveles de óxidos de nitrógeno, al mismo tiempo, las intrusiones disminuyen los niveles de otros precursores, como el monóxido de carbono y el metano, como indican los perfiles verticales de estas especies. Así, las intrusiones podrían estar alterando la actividad fotoquímica de formación del ozono, al aumentar los niveles de un precursor pero disminuyendo los niveles de otros.

Por otra parte, como se analizó en la sección 4.1.5., los intercambios de aire entre tropósfera y estratósfera a través de procesos de mezcla también contribuyeron a regular los niveles de razón de mezcla de ozono, específicamente entre 6 y 13 km de altitud, durante SouthTRAC. Gracias al uso de los indicadores  $f_{mezcla,1}(x, y)$  y  $f_{mezcla,2}(x, y)$  se determinó que las parcelas de aire más afectadas por mezcla durante SouthTRAC se encontraron entre 9 y 12 km de altitud, a pesar de que estos indicadores tienen una diferencia física en sus formulaciones (ver sección 3.8). De esta manera, se mostró la existencia de una transición desde la tropósfera a la estratósfera con gradientes químicos más suaves debido a la ocurrencia de mezcla turbulenta en latitudes medias del hemisferio sur. Esta capa de transición desde la tropósfera a la estratósfera, que posee características químicas de ambas regiones, ya ha sido estudiada en el hemisferio norte (Gettelman *et al.*, 2011; Hoor *et al.*, 2002; Kunz *et al.*, 2009; Pan *et al.*, 2004; Schäfler *et al.*, 2021).

A pesar de esto, no se identificó cuáles de las parcelas de la mezcla se encontraban en

la tropósfera, ya que la mezcla observada en la figura 4.9 mostró parcelas presentes tanto desde la estratósfera baja como desde la tropósfera. Por ejemplo, Pan *et al.* (2004). Para cuantificar específicamente la influencia de los procesos de mezcla sobre los niveles de ozono y otras trazas atmosféricas en la tropósfera es necesario identificar cuáles de las parcelas medidas durante SouthTRAC se encontraban en la tropósfera, como ya han sido mostrada en otros trabajos (Kunz *et al.*, 2009; Pan *et al.*, 2004). Así, para localizar la posición de las parcelas de aire respecto a la tropopausa es necesario conocer la altitud de la tropopausa a lo largo de las rutas de vuelo de HALO. La altitud de la tropopausa podría ser obtenida a partir de modelos o reanálisis meteorológicos.

Otro aspecto que no se evaluó fue el mecanismo que induce la ocurrencia de procesos de mezcla turbulenta en torno a la tropopausa. Otros trabajos han estudiado el impacto de la estabilidad atmosférica en torno a la tropopausa y de los gradientes de viento cerca de las corrientes en chorro en los procesos de mezcla (Kunz *et al.*, 2009; Pan *et al.*, 2004; Söder *et al.*, 2021). A pesar de que no es posible conocer exactamente los procesos de mezcla que sufrió cada parcela de aire, es posible relacionar hasta cierto punto la condición meteorológica en el instante de tiempo en que se realizaron las mediciones con la historia de mezcla de las parcelas, tal como ya se ha realizado (Kunz *et al.*, 2009; Schäfler *et al.*, 2021).

### 5.1.3. Calentamiento súbito estratosférico

A pesar de haber identificado que los niveles de ozono bajo los 8 km se encontraban dentro de la variabilidad en Ushuaia, tal como se observó en la sección 4.1.6. (ver figura 4.12), y como se mostró en la figura 5.1, en la zona de intercambio se observaron niveles más elevados de ozono respecto a la climatología durante septiembre de 2019. Se sugiere que los mayores niveles de razón de mezcla ozono registrados durante SouthTRAC, en torno a 55°, se deben al desarrollo del calentamiento súbito estratosférico Antártico de 2019, que permitió el transporte latitudinal y vertical de aire estratosférico polar menos agotado en ozono (Lim *et al.*, 2021) hacia la tropósfera alta de Ushuaia. Esta causa se sustenta en otros impactos del calentamiento observados en la mediciones de SouthTRAC.

Por este motivo, lo observado durante SouthTRAC es de gran valor, ya que entrega información con mediciones *in situ* en la tropósfera alta y estratósfera baja que comprueba el impacto del calentamiento súbito estratosférico de 2019 hacia la tropósfera en latitudes medias. Estas mediciones corroboran lo mostrado por modelos atmosféricos en el trabajo de Lim *et al.* (2021). Además, las mediciones de SouthTRAC son de gran cobertura y resolución espacial, en el borde del vórtice polar, y temporal, durante el periodo de primavera cuando se desarrolló el calentamiento súbito, lo cual le da ventajas sobre los modelos y observaciones satelitales en la zona de intercambio, ya que estos pueden entregar valores sesgados acerca de los niveles de ozono en la zona de intercambio debido a los problemas de resolución vertical que los productos de modelos o de satélites puedan tener en esta capa de la atmósfera, que es de unos cuantos kilómetros.

Por otra parte, SouthTRAC realizó gran parte de las mediciones en latitudes medias, en torno al extremo sur de Sudamérica, ubicando sus mediciones preferentemente cerca del límite del vórtice polar Antártico, aunque también pudo medir por debajo y al interior del vórtice polar, que es donde el trabajo de Lim *et al.* (2021) calculó el impacto del calentamiento

súbito en ozono, temperatura y viento. Por esta razón, SouthTRAC permitió observar el impacto del calentamiento súbito de 2019 en latitudes medias. A su vez, el hecho de que las mediciones no se encuentren mayormente al interior o bajo el vórtice polar pudo afectar el análisis realizado y la comparación realizada respecto al trabajo de Lim *et al.* (2021), ya que es necesario que primero haya ocurrido transporte latitudinal y vertical de aire estratosférico desde el vórtice hacia Ushuaia (el cual ha sido identificado por Ohyama *et al.* (2018)) para poder observar niveles más altos de ozono y mayor temperatura respecto a la climatología.

Si bien el calentamiento súbito de 2019 mostró un impacto directo en los niveles de ozono de la tropósfera alta sobre la zona de estudio, también es posible identificar una forma indirecta en la que el calentamiento súbito impactó en la composición química de la zona. Lim *et al.* (2021) indica que el calentamiento súbito de 2019 fue el principal forzante atmosférico de la severa temporada de incendios forestales en Australia entre primavera tardía y comienzos de verano en 2019. De esta manera, el calentamiento súbito de 2019 impactó indirectamente a los niveles de ozono y de sus precursores, como el monóxido de carbono, ya que forzó una severa temporada de incendios, durante la cual se emitieron diversos contaminantes a la atmósfera, entre ellos precursores de ozono, y que fueron transportados hasta la zona de estudio, tal como fue identificado por Kloss *et al.* (2021) y que ya fue mostrado durante este trabajo.

A pesar de la evidencia encontrada, este análisis puede ser complementado con la cuantificación del aporte de ozono (en ppbv o porcentaje, por ejemplo) desde el vórtice polar hacia Ushuaia durante la primavera de 2019. Esto permitiría identificar cuánto contribuye la producción de ozono y su transporte desde distintas regiones, como el vórtice polar, a los niveles observados durante 2019 sobre Ushuaia en la tropósfera alta. Una vez hecho esto, el transporte desde el vórtice polar durante 2019 debe ser comparado con lo ocurrido durante un año regular sin calentamiento súbito estratosférico. El proceso de cuantificación podría ser llevada a cabo mediante un modelo numérico que permita el análisis de los distintos términos mencionados anteriormente.

## 5.2. Caso de intrusión estratosférica e impacto sobre la composición química atmosférica

Como se analizó previamente, el caso de intercambio entre estratósfera y tropósfera desarrollado entre el 8 y 13 de septiembre de 2019 tuvo un impacto observable en la composición química de la tropósfera debido a la intrusión estratosférica desde latitudes medias, en la zona subpolar, hasta subtropicales en la región sur de Sudamérica. Este intercambio fue gatillado por el desarrollo de una baja segregada, tras un quiebre de onda de Rossby anticiclónico, que se propagó latitudinalmente desde latitudes polares hacia latitudes más bajas.

El análisis de este caso comprobó que el uso de la vorticidad potencial, obtenida de ERA5, como trazador del movimiento de las parcelas de aire es consistente con las observaciones de trazadores químicos, tanto en trazas troposféricas como en estratosféricas.

En latitudes medias, en torno a Ushuaia, Río Grande y Marambio, se observó una compleja estructura de ozono, que fue consistente con la estructura de vorticidad potencial. Esto se

observó en la figura 5.2, donde se comparó la variabilidad de ozono durante primavera en Ushuaia (2008-2019) con el perfil vertical de ozono del 9 de septiembre en Ushuaia, el registro de HALO durante su descenso hacia Río Grande y los perfiles de GLORIA, entre los tramos B-C, C-D y D-E (referencia en la figura 4.18). No se considera el tramo A-B debido a que se encuentra a una mayor distancia de Ushuaia que los demás tramos, pudiendo no ser comparable con lo registrado normalmente en Ushuaia. Además, es importante notar que los valores menores a 20 ppbv de GLORIA en el tramo C-D entre 10 y 11 km no se analizaron debido a que estos bajos valores sugieren mediciones erróneas debido al método de medición.

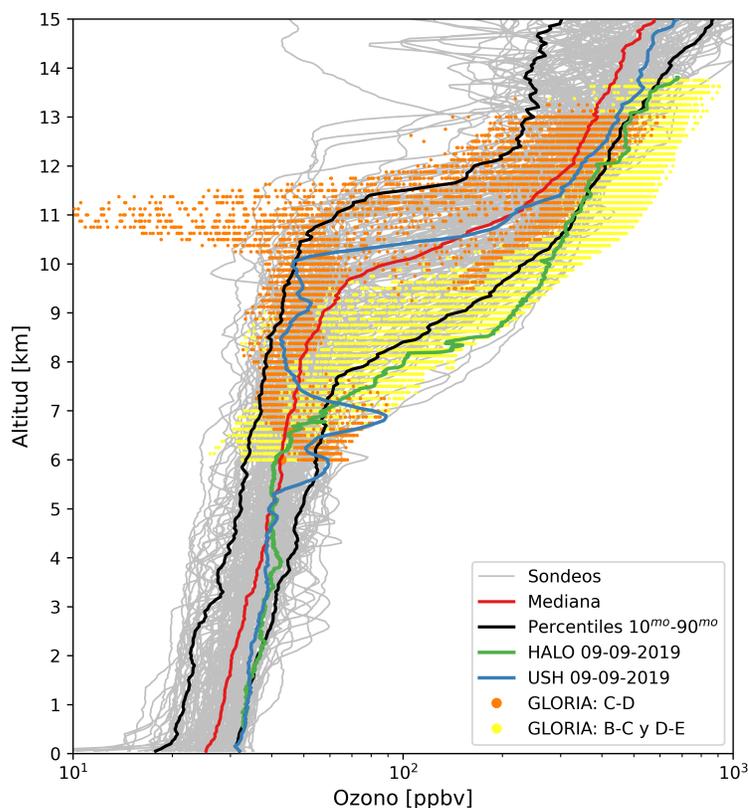


Figura 5.2: Comparación de perfiles verticales de razón de mezcla de ozono durante el 9 de septiembre de 2019 versus el periodo de primavera 2009-2019 en Ushuaia. Se comparan los perfiles verticales de ozono de HALO (en verde), Ushuaia (en azul), de GLORIA en el tramo C-D (en anaranjado) y en los tramos B-C y D-E (en amarillo) con los ozonosondeos de primavera en Ushuaia. En gris se muestran los sondeos individuales durante primavera entre 2008 y 2019. En rojo se muestra la mediana de los perfiles individuales y en negro los percentiles 10 y 90. Notar que los valores menores a 20 ppbv de GLORIA en el tramo C-D entre 10 y 11 km no se consideran en los análisis debido a que estos bajos valores sugieren mediciones erróneas debido al método de medición.

A pesar de la cercanía entre Ushuaia y Río Grande, los perfiles de ozono mostraron diferencias en la tropósfera media y alta asociadas a la compleja estructura de la intrusión estratosférica. Por un lado, en Ushuaia y el tramo C-D de GLORIA, los perfiles verticales de razón de mezcla de ozono presentan bajos valores de ozono consistentes con los del grupo G1 del agrupamiento para primavera (figura 4.3). De hecho, el perfil vertical de Ushuaia fue clasificado en el grupo G1. No obstante, debido al plegamiento de la tropopausa que ocurrió, se observó una capa enriquecida en ozono en Ushuaia, incrementando considerablemente el ozono a 6,5 km respecto a lo observado normalmente. Mientras tanto, en Marambio, bajos

valores de ozono y una tropopausa bien alta, dan cuenta de cómo la configuración sinóptica también impacta hacia la península Antártica, quedando Marambio en un filamento de baja magnitud de vorticidad potencial.

Por su parte, los perfiles registrados por HALO y por GLORIA en los tramos B-C y D-E, son consistentes con los perfiles de ozono del grupo G3 de Ushuaia (figura 4.3), es decir, presentan elevados niveles de ozono, en comparación a la climatología, hasta los 7 km. Esto se debe al transporte de aire estratosférico hacia niveles más bajos en la zona del plegamiento de la tropopausa.

Al comparar la condición sinóptica de este evento con los compuestos obtenidos a partir del agrupamiento, primero se observa que los bajos niveles de ozono entre Ushuaia y Marambio durante este evento se asocian a un filamento de baja vorticidad potencial, lo cual a pesar de ser un filamento angosto longitudinalmente es consistente con la dorsal asociada al grupo G1. Mientras que en la zona de Río Grande, se tiene una vaguada de gran extensión latitudinal que está sufriendo un quiebre de onda de Rossby anticiclónico, que a diferencia del compuesto del grupo G3 muestra en promedio un quiebre de onda ciclónico. Todo esto resalta el hecho de que es posible la ocurrencia de eventos de intercambio entre estratósfera y tropósfera asociados a condiciones sinópticas bastante complejas, en comparación a las condiciones medias asociadas a cada grupo.

Además del impacto en los niveles de ozono, también se observaron cambios en los niveles de otras trazas atmosféricas, como vapor de agua, monóxido de carbono y ácido nítrico. Estos cambios son consistentes con la intrusión estratosférica, donde bajos niveles de vapor de agua y monóxido de carbono, y altos niveles de ácido nítrico se observan a menores altitudes en la tropósfera alta. Cambios en estas trazas debido a intrusiones estratosféricas también deberían ser mejor estudiados debido a sus impactos en el sistema climático terrestre. Por ejemplo, cambios en los niveles de vapor de agua tiene cambios en el balance radiativo de la tropósfera.

Gracias a la ruta de HALO a través de la vaguada en diferentes latitudes, se analizaron cambios en la composición química desde la tropósfera media y alta hasta los 14 km, incluyendo la estratósfera baja, debido a la propagación de la baja segregada hacia latitudes más bajas. En la estratósfera baja, cuando HALO se encontró al interior de la vaguada, en las zonas de alta vorticidad potencial, se identificaron masas de aire con características estratosféricas polares, es decir, ricas en ozono, ácido nítrico y óxidos de nitrógeno reactivos totales, y pobres en metano y vapor de agua. Por otra parte, cuando HALO se encontró fuera de la vaguada, en las zonas de baja vorticidad potencial, se identificaron masas de aire con características más bien troposféricas o estratosféricas provenientes de latitudes medias, es decir, con niveles más bajos de ozono y más ricas en metano.

Mientras tanto, en latitudes subtropicales, en Cerro Tololo se confirmó que el incremento de ozono superficial observado entre el 11 y el 13 de septiembre de 2019 se debió al transporte de aire estratosférico, rico en ozono, desde la estratósfera durante el desarrollo de esta baja segregada, tal como ha sido indicado en trabajos previos (Anet *et al.*, 2017; Rondanelli *et al.*, 2002). A pesar de que parcelas de aire estratosféricas alcanzaron a llegar a Cerro Tololo con relativamente alto contenido de ozono, parte de éste debió ser destruido fotoquímicamente y mezclado con aire pobre en ozono al descender por regiones con bajos niveles de óxidos de nitrógeno. La destrucción de ozono pudo ser llevada a cabo en zonas similares a las de

Ushuaia, es decir, donde domina la destrucción fotoquímica de ozono.

La utilización del modelo Hysplit, alimentado con ERA5, representó adecuadamente el arribo de parcelas de aire, provenientes de altitudes cerca de la estratósfera (es decir, parcelas con características estratosféricas), a Cerro Tololo durante el incremento y el máximo de ozono registrado la estación. A pesar de esto, otras variables químicas podrían ser utilizadas para identificar las características estratosféricas de las parcelas de aire que arriban a Cerro Tololo, como por ejemplo el vapor de agua (que ya ha sido utilizada en el trabajo de Rondanelli *et al.* (2002)), metano o ácido nítrico.

# Capítulo 6

## Conclusiones

En este trabajo se analizaron las mediciones de ozono, sus precursores y trazas relacionadas con los procesos que controlan la abundancia de ozono en la tropósfera media y alta, obtenidas durante la campaña SouthTRAC en primavera de 2019 en torno a la región sur de Sudamérica. Estas mediciones fueron comparadas con los perfiles verticales de ozono de Ushuaia (2008-2019) y las mediciones de la campaña ATom-3 (octubre de 2017). Para el análisis del caso de estudio ocurrido entre el 8 y 13 de septiembre de 2019 se incorporaron perfiles verticales de ozono en Marambio y las mediciones de ozono superficial en Cerro Tololo.

En general se observó una baja influencia antrópica, asociada a los bajos niveles de óxidos de nitrógeno y monóxido de carbono observados durante SouthTRAC y ATom-3. Los bajos niveles de óxidos de nitrógeno indican un régimen fotoquímico en que domina la destrucción fotoquímica de ozono por sobre su producción desde la superficie hasta 7 km de altitud. La destrucción de ozono ocurre a través de su fotólisis y su reacción con el radical hidroxilo y el radical hidroperoxilo. El ciclo anual de los perfiles troposféricos de ozono en Ushuaia es consiste con este régimen fotoquímico, ya que muestran un máximo de ozono en invierno asociado a una disminución en la destrucción fotoquímica de ozono y un mínimo de ozono en verano asociado al incremento de destrucción fotoquímica. Además, las mediciones observadas en este trabajo sustentan la idea de que el metano es el principal precursor de ozono en la tropósfera libre de esta región, ya que los niveles de los otros precursores es baja en comparación a otras regiones del mundo.

En la tropósfera media y alta de la zona de estudio se observó una alta variabilidad en los niveles de ozono, específicamente en la zona de intercambio, entre 7 y 12 km de altitud. Durante primavera, esta variabilidad de ozono en Ushuaia se asoció al paso de dorsales y vaguadas, con posibles quiebres de ondas Rossby. Además, la ocurrencia de intrusiones estratosféricas mostraron una alta variabilidad de otras trazas atmosféricas en la zona de intercambio, donde aire estratosférico generó incrementos en los niveles de otras trazas estratosféricas (ácido nítrico y óxidos de nitrógenos reactivos) y una disminución de los niveles de trazas troposféricas (vapor de agua, metano, monóxido de carbono y dióxido de carbono). También se identificó que los procesos de mezcla entre aire estratosférico y troposférico también regulan los niveles de ozono y otras trazas atmosféricas en la zona de intercambio, alcanzándose altos de grados de mezcla entre 9 y 12 km de altitud.

Se encontró niveles razón de mezcla de ozono mayores a los de la climatología en Ushuaia, principalmente durante septiembre 2019. Esto mostró un posible impacto del calentamiento súbito estratosférico Antártico de 2019 en la tropósfera alta de latitudes medias del hemisferio sur, ya que este evento dispuso de aire estratosférico polar con menor agotamiento de ozono a lo que ocurre regularmente en primavera de cada año. De esta manera, aire con menor agotamiento de ozono pudo alcanzar la zona de estudio durante primavera de 2019 y generar mayor abundancia de ozono en la tropósfera alta que lo observado normalmente.

El análisis de la condición sinóptica entre el 8 y el 13 de septiembre de 2019 en la región de estudio permitió identificar y cuantificar su impacto en la composición atmosférica, alterando la abundancia de ozono y otras especies químicas. Esta condición sinóptica impactó desde latitudes medias, en la tropósfera media y alta (Ushuaia, Río Grande y Marambio) hasta latitudes subtropicales, alcanzando la estación de Cerro Tololo en la tropósfera baja. Por una parte, un filamento de aire troposférico, pobre en ozono, alcanzó a Ushuaia y Marambio. Por otra parte, la formación de un plegamiento de la tropopausa, transportó aire estratosférico verticalmente en torno a Río Grande y Ushuaia, siendo esta última afectada al mismo tiempo por el filamento de aire pobre en ozono. Por último, todos estos eventos ocurren en el contexto de desarrollo de una baja segregada, asociada a un quiebre de onda de Rossby anticiclónico, la que transportó aire estratosférico (rico en trazas estratosféricas y pobre en trazas troposféricas) latitudinal y verticalmente desde la estratósfera polar hacia la tropósfera de latitudes subpolares y subtropicales.

De esta manera, este trabajo determinó el impacto de fenómenos atmosféricos de distintas escalas temporales y espaciales en la composición química de la tropósfera libre del hemisferio sur. El calentamiento súbito estratosférico de 2019, que corresponde a un fenómeno de gran escala, impactó en la dinámica y química del hemisferio sur. El caso de estudio de intercambio entre estratósfera y tropósfera identificó a una baja segregada y a un plegamiento de la tropopausa, fenómenos de escala sinóptica, alterando la composición química de la tropósfera libre de la región de estudio.

Finalmente, el desarrollo de estas campañas permitió estudiar los procesos químicos y dinámicos que regulan el ozono en la tropósfera libre del hemisferio sur, debido a su importancia en el sistema climático. Estas campañas nos entregaron información única y valiosa en una zona de escasas mediciones, lo cual nos permite comprender y poner en un contexto global el comportamiento del ozono troposférico de esta región.

# Bibliografía

- Adame, J. A., Cupeiro, M., Yela, M., Cuevas, E., & Carbajal, G. (2019). Ozone and carbon monoxide at the Ushuaia GAW-WMO global station. *Atmospheric Research*, 217(June 2018):1–9.
- Ainsworth, E. A., Yendrek, C. R., Sitch, S., Collins, W. J., & Emberson, L. D. (2012). The effects of tropospheric ozone on net primary productivity and implications for climate change. *Annual Review of Plant Biology*, 63(1):637–661. PMID: 22404461.
- Anet, G. J., Steinbacher, M., Gallardo, L., Velásquez Álvarez, A. P., Emmenegger, L., & Buchmann, B. (2017). Surface ozone in the Southern Hemisphere: 20 years of data from a site with a unique setting in El Tololo, Chile. *Atmospheric Chemistry and Physics*, 17(10):6477–6492.
- Archibald, A. T., Neu, J. L., Elshorbany, Y. F., Cooper, O. R., Young, P. J., Akiyoshi, H., Cox, R. A., Coyle, M., Derwent, R. G., Deushi, M., Finco, A., Frost, G. J., Galbally, I. E., Gerosa, G., Granier, C., Griffiths, P. T., Hossaini, R., Hu, L., Jöckel, P., Josse, B., Lin, M. Y., Mertens, M., Morgenstern, O., Naja, M., Naik, V., Oltmans, S., Plummer, D. A., Revell, L. E., Saiz-Lopez, A., Saxena, P., Shin, Y. M., Shahid, I., Shallcross, D., Tilmes, S., Trickl, T., Wallington, T. J., Wang, T., Worden, H. M., & Zeng, G. (2020). Tropospheric Ozone Assessment Report: A critical review of changes in the tropospheric ozone burden and budget from 1850 to 2100. *Elementa: Science of the Anthropocene*, 8(1). 034.
- Ayers, G., Penkett, S., Gillett, R., Bandy, B., Galbally, I., Meyer, C., Elsworth, C., Bentley, S., & Forgan, B. (1992). Evidence for photochemical control of ozone concentrations in unpolluted marine air. *Nature*, 360:446–449.
- Bates, D. R. & Nicolet, M. (1950). The photochemistry of atmospheric water vapor. *Journal of Geophysical Research*, 55(3):301—327.
- Bell, M. L., McDermott, A., Zeger, S. L., Samet, J. M., & Dominici, F. (2004). Ozone and Short-term Mortality in 95 US Urban Communities, 1987-2000. *JAMA*, 292(19):2372–2378.
- Bourgeois, I., Peischl, J., Thompson, C. R., Aikin, K. C., Campos, T., Clark, H., Commane, R., Daube, B., Diskin, G. W., Elkins, J. W., Gao, R.-S., Gaudel, A., Hints, E. J., Johnson, B. J., Kivi, R., McKain, K., Moore, F. L., Parrish, D. D., Querel, R., Ray, E., Sánchez, R., Sweeney, C., Tarasick, D. W., Thompson, A. M., Thouret, V., Witte, J. C., Wofsy, S. C., & Ryerson, T. B. (2020). Global-scale distribution of ozone in the remote troposphere from the ATom and HIPPO airborne field missions. *Atmospheric Chemistry and Physics*,

20(17):10611–10635.

- Bozem, H., Butler, T. M., Lawrence, M. G., Harder, H., Martinez, M., Kubistin, D., Lelieveld, J., & Fischer, H. (2017). Chemical processes related to net ozone tendencies in the free troposphere. *Atmospheric Chemistry and Physics*, 17(17):10565–10582.
- Brune, W. H., Miller, D. O., Thames, A. B., Allen, H. M., Apel, E. C., Blake, D. R., Bui, T. P., Commane, R., Crouse, J. D., Daube, B. C., Diskin, G. S., DiGangi, J. P., Elkins, J. W., Hall, S. R., Hanisco, T. F., Hannun, R. A., Hintsa, E. J., Hornbrook, R. S., Kim, M. J., McKain, K., Moore, F. L., Neuman, J. A., Nicely, J. M., Peischl, J., Ryerson, T. B., St. Clair, J. M., Sweeney, C., Teng, A. P., Thompson, C., Ullmann, K., Veres, P. R., Wennberg, P. O., & Wolfe, G. M. (2020). Exploring Oxidation in the Remote Free Troposphere: Insights From Atmospheric Tomography (ATom). *Journal of Geophysical Research: Atmospheres*, 125(1):1–17.
- Butchart, N. (2014). The Brewer-Dobson circulation. *Rev. Geophys*, 52:157–184.
- Cantrell, C. A. (2003). Peroxy radical behavior during the Transport and Chemical Evolution over the Pacific (TRACE-P) campaign as measured aboard the NASA P-3B aircraft. *Journal of Geophysical Research*, 108(D20):8797.
- Carpenter, L. J., Monks, P. S., Bandy, B. J., Penkett, S. A., Galbally, I. E., & Meyer, C. P. M. (1997). A study of peroxy radicals and ozone photochemistry at coastal sites in the northern and southern hemispheres. *Journal of Geophysical Research: Atmospheres*, 102(D21):25417–25427.
- Chapman, S. (1930). On ozone and atomic oxygen in the upper atmosphere. *The London, Edinburgh, and Dublin Philosophical Magazine and Journal of Science*, 10(64):369–383.
- Cohen, Y., Petetin, H., Thouret, V., Marécal, V., Josse, B., Clark, H., Sauvage, B., Fontaine, A., Athier, G., Blot, R., Boulanger, D., Cousin, J.-M., & Nédélec, P. (2018). Climatology and long-term evolution of ozone and carbon monoxide in the upper troposphere–lower stratosphere (UTLS) at northern midlatitudes, as seen by IAGOS from 1995 to 2013. *Atmospheric Chemistry and Physics*, 18(8):5415–5453.
- Crutzen, P. J. (1970). The influence of nitrogen oxides on the atmospheric ozone content. *Quarterly Journal of the Royal Meteorological Society*, 96(408):320–325.
- Danielsen, E. F. (1968). Stratospheric-tropospheric exchange based on radioactivity, ozone and potential vorticity. *Journal of the Atmospheric Sciences*, 25(3):502–518.
- Daskalakis, N., Gallardo, L., Kanakidou, M., Nüß, R., Menares, C., Rondanelli, R., Thompson, A., & Vrekoussis, M. (2022). Impact of biomass burning and stratospheric intrusions in the remote South Pacific Ocean troposphere. *Atmospheric Chemistry and Physics*, 22(6):4075–4099.
- Friedl-Vallon, F., Gulde, T., Hase, F., Kleinert, A., Kulesa, T., Maucher, G., Neubert, T., Olschewski, F., Piesch, C., Preusse, P., Rongen, H., Sartorius, C., Schneider, H., Schönfeld, A., Tan, V., Bayer, N., Blank, J., Dapp, R., Ebersoldt, A., Fischer, H., Graf, F., Guggenmo-

- ser, T., Höpfner, M., Kaufmann, M., Kretschmer, E., Latzko, T., Nordmeyer, H., Oelhaf, H., Orphal, J., Riese, M., Schardt, G., Schillings, J., Sha, M. K., Suminska-Ebersoldt, O., & Ungermann, J. (2014). Instrument concept of the imaging Fourier transform spectrometer GLORIA. *Atmospheric Measurement Techniques*, 7(10):3565–3577.
- Fuenzalida, H. A. (2005). A climatology of cutoff lows in the Southern Hemisphere. *Journal of Geophysical Research*, 110(D18):D18101.
- Galbally, I. E., Bentley, S. T., & Meyer, C. P. M. (2000). Mid-latitude marine boundary-layer ozone destruction at visible sunrise observed at cape grim, tasmania, 41°s. *Geophysical Research Letters*, 27(23):3841–3844.
- Gallardo, L., Henríquez, A., Thompson, A. M., Rondanelli, R., Carrasco, J., Orfanoz-Cheuquela, A., & Velásquez, P. (2016). The first twenty years (1994-2014) of ozone soundings from Rapa Nui (27°S, 109°W, 51m a.s.l.). *Tellus, B: Chemical and Physical Meteorology*, 68(1):29484.
- Garreaud, R. D. (2009). The Andes climate and weather. *Advances in Geosciences*, 22:3–11.
- Gaudel, A., Cooper, O. R., Ancellet, G., Barret, B., Boynard, A., Burrows, J. P., Clerbaux, C., Coheur, P. F., Cuesta, J., Cuevas, E., Doniki, S., Dufour, G., Ebojic, F., Foret, G., Garcia, O., Granados-Muñoz, M. J., Hannigan, J. W., Hase, F., Hassler, B., Huang, G., Hurtmans, D., Jaffe, D., Jones, N., Kalabokas, P., Kerridge, B., Kulawik, S., Latter, B., Leblanc, T., Le Flochmoën, E., Lin, W., Liu, J., Liu, X., Mahieu, E., McClure-Begley, A., Neu, J. L., Osman, M., Palm, M., Petetin, H., Petropavlovskikh, I., Querel, R., Rapp, N., Rozanov, A., Schultz, M. G., Schwab, J., Siddans, R., Smale, D., Steinbacher, M., Tanimoto, H., Tarasick, D. W., Thouret, V., Thompson, A. M., Trickl, T., Weatherhead, E., Wespes, C., Worden, H. M., Vigouroux, C., Xu, X., Zeng, G., & Ziemke, J. (2018). Tropospheric Ozone Assessment Report: Present-day distribution and trends of tropospheric ozone relevant to climate and global atmospheric chemistry model evaluation. *Elementa*, 6.
- Gottelman, a., Pan, L. L., Randel, W. J., Hoor, P., Birner, T., & Hegglin, M. I. (2011). the Extratropical Upper Troposphere and Lower Stratosphere. *Reviews of Geophysics*, 49(3):1–31.
- Giez, A., Mallaun, C., Zöger, M., Dörnbrack, A., & Schumann, U. (2017). Static pressure from aircraft trailing-cone measurements and numerical weather-prediction analysis. *Journal of Aircraft*, 54(5):1728–1737.
- Gonzalez, Y., Commane, R., Manninen, E., Daube, B. C., Schiferl, L. D., McManus, J. B., McKain, K., Hintsala, E. J., Elkins, J. W., Montzka, S. A., Sweeney, C., Moore, F., Jimenez, J. L., Campuzano Jost, P., Ryerson, T. B., Bourgeois, I., Peischl, J., Thompson, C. R., Ray, E., Wennberg, P. O., Crouse, J., Kim, M., Allen, H. M., Newman, P. A., Stephens, B. B., Apel, E. C., Hornbrook, R. S., Nault, B. A., Morgan, E., & Wofsy, S. C. (2021). Impact of stratospheric air and surface emissions on tropospheric nitrous oxide during ATom. *Atmospheric Chemistry and Physics*, 21(14):11113–11132.
- Greenslade, J. W., Alexander, S. P., Schofield, R., Fisher, J. A., & Klekociuk, A. K. (2017).

- Stratospheric ozone intrusion events and their impacts on tropospheric ozone in the Southern Hemisphere. *Atmospheric Chemistry and Physics*, 17(17):10269–10290.
- Griffiths, P. T., Murray, L. T., Zeng, G., Shin, Y. M., Abraham, N. L., Archibald, A. T., Deushi, M., Emmons, L. K., Galbally, I. E., Hassler, B., Horowitz, L. W., Keeble, J., Liu, J., Moeini, O., Naik, V., O'Connor, F. M., Oshima, N., Tarasick, D., Tilmes, S., Turnock, S. T., Wild, O., Young, P. J., & Zanis, P. (2021). Tropospheric ozone in cmip6 simulations. *Atmospheric Chemistry and Physics*, 21(5):4187–4218.
- Hersbach, H., Bell, B., Berrisford, P., Hirahara, S., Horányi, A., Muñoz-Sabater, J., Nicolas, J., Peubey, C., Radu, R., Schepers, D., Simmons, A., Soci, C., Abdalla, S., Abellan, X., Balsamo, G., Bechtold, P., Biavati, G., Bidlot, J., Bonavita, M., De Chiara, G., Dahlgren, P., Dee, D., Diamantakis, M., Dragani, R., Flemming, J., Forbes, R., Fuentes, M., Geer, A., Haimberger, L., Healy, S., Hogan, R. J., Hólm, E., Janisková, M., Keeley, S., Laloyaux, P., Lopez, P., Lupu, C., Radnoti, G., de Rosnay, P., Rozum, I., Vamborg, F., Villaume, S., & Thépaut, J. N. (2020). The ERA5 global reanalysis. *Quarterly Journal of the Royal Meteorological Society*, 146(730):1999–2049.
- Holton, J. R., Haynes, P. H., McIntyre, M. E., Douglass, A. R., & Rood, B. (1995). Stratosphere-troposphere exchange. *Reviews of geophysics*, 33(4):403–439.
- Hoor, P., Fischer, H., Lange, L., Lelieveld, J., & Brunner, D. (2002). Seasonal variations of a mixing layer in the lowermost stratosphere as identified by the CO-O<sub>3</sub> correlation from in situ measurements. *Journal of Geophysical Research: Atmospheres*, 107(D5).
- Hüneke, T., Aderhold, O. A., Bounin, J., Dorf, M., Gentry, E., Grossmann, K., Grooß, J. U., Hoor, P., Jöckel, P., Kenntner, M., Knapp, M., Knecht, M., Lörks, D., Ludmann, S., Matthes, S., Raecke, R., Reichert, M., Weimar, J., Werner, B., Zahn, A., Ziereis, H., & Pfeilsticker, K. (2017). The novel HALO mini-DOAS instrument: Inferring trace gas concentrations from airborne UV/visible limb spectroscopy under all skies using the scaling method. *Atmospheric Measurement Techniques*, 10(11):4209–4234.
- Jensen, M. P., Holdridge, D. J., Survo, P., Lehtinen, R., Baxter, S., Toto, T., & Johnson, K. L. (2016). Comparison of Vaisala radiosondes RS41 and RS92 at the ARM Southern Great Plains site. *Atmospheric Measurement Techniques*, 9(7):3115–3129.
- Jesswein, M., Bozem, H., Lachnitt, H. C., Hoor, P., Wagenhäuser, T., Keber, T., Schuck, T., & Engel, A. (2021). Comparison of inorganic chlorine in the Antarctic and Arctic lowermost stratosphere by separate late winter aircraft measurements. *Atmospheric Chemistry and Physics*, 21(23):17225–17241.
- Jing, P., Banerjee, S., & Barrera, M. (2020). Impact of Rossby wave breaking on ozone variation in the upper troposphere and lower stratosphere, 1985–2015. *Atmospheric Environment*, 222:117122.
- Johansson, S., Wetzel, G., Friedl-Vallon, F., Glatthor, N., Höpfner, M., Kleinert, A., Neubert, T., Sinnhuber, B.-M., & Ungermann, J. (2022). Biomass burning pollution in the South Atlantic upper troposphere: GLORIA trace gas observations and evaluation of the CAMS

- model. *Atmospheric Chemistry and Physics*, 22(5):3675–3691.
- Johnston, H. (1971). Reduction of stratospheric ozone by nitrogen oxide catalysts from supersonic transport exhaust. *Science*, 173:517—522.
- Jurkat, T., Kaufmann, S., Voigt, C., Schäuble, D., Jeßberger, P., & Ziereis, H. (2016). The airborne mass spectrometer AIMS - Part 2: Measurements of trace gases with stratospheric or tropospheric origin in the UTLS. *Atmospheric Measurement Techniques*, 9(4):1907–1923.
- Jurkat, T., Voigt, C., Kaufmann, S., Groß, J. U., Ziereis, H., Dörnbrack, A., Hoor, P., Bozem, H., Engel, A., Bönisch, H., Keber, T., Hüneke, T., Pfeilsticker, K., Zahn, A., Walker, K. A., Boone, C. D., Bernath, P. F., & Schlager, H. (2017). Depletion of ozone and reservoir species of chlorine and nitrogen oxide in the lower Antarctic polar vortex measured from aircraft. *Geophysical Research Letters*, 44(12):6440–6449.
- Kaufmann, S., Voigt, C., Heller, R., Jurkat-Witschas, T., Krämer, M., Rolf, C., Zöger, M., Giez, A., Buchholz, B., Ebert, V., Thornberry, T., & Schumann, U. (2018). Intercomparison of midlatitude tropospheric and lower-stratospheric water vapor measurements and comparison to ECMWF humidity data. *Atmospheric Chemistry and Physics*, 18(22):16729–16745.
- Kloss, C., Sellitto, P., Von Hobe, M., Berthet, G., Smale, D., Krysztofiak, G., Xue, C., Qiu, C., Jégou, F., Ouerghemmi, I., & Legras, B. (2021). Australian Fires 2019–2020: Tropospheric and Stratospheric Pollution Throughout the Whole Fire Season. *Frontiers in Environmental Science*, 9:652024.
- Krautstrunk, M. & Giez, A. (2012). The Transition From FALCON to HALO Era Airborne Atmospheric Research. In Schumann, U., editor, *Atmospheric Physics*, pp. 609–624. Springer Berlin Heidelberg, Berlin, Heidelberg. Series Title: Research Topics in Aerospace.
- Kunz, A., Konopka, P., Müller, R., Pan, L. L., Schiller, C., & Rohrer, F. (2009). High static stability in the mixing layer above the extratropical tropopause. *Journal of Geophysical Research: Atmospheres*, 114(D16):2009JD011840.
- Lan, X., Dlugokencky, E., Mund, J., Crotwell, A., Crotwell, M., Moglia, E., Madronich, M., Neff, D., & Thoning, K. (2022). Atmospheric methane dry air mole fractions from the noaa gml carbon cycle cooperative global air sampling network, 1983–2021, version: 2022-11-21, noaa global monitoring laboratory data repository [data set].
- Lee, J. D., Moller, S. J., Read, K. A., Lewis, A. C., Mendes, L., & Carpenter, L. J. (2009). Year-round measurements of nitrogen oxides and ozone in the tropical North Atlantic marine boundary layer. *Journal of Geophysical Research*, 114(D21):D21302.
- Lelieveld, J., Gromov, S., Pozzer, A., & Taraborrelli, D. (2016). Global tropospheric hydroxyl distribution, budget and reactivity. *Atmospheric Chemistry and Physics*, 16(19):12477–12493.
- Lim, Eun-Pa and Hendon, Harry H and Butler, Amy H and Garreaud, Rene D and Polichtchouk, Inna and Shepherd, Theodore G and Scaife, Adam and Comer, Ruth and Coy, Lawrence and Newman, Paul A and others (2020). The 2019 antarctic sudden stratospheric

- warming. *SPARC newsletter*, 54:10–13.
- Lim, E. P., Hendon, H. H., Butler, A. H., Thompson, D. W., Lawrence, Z. D., Scaife, A. A., Shepherd, T. G., Polichtchouk, I., Nakamura, H., Kobayashi, C., Comer, R., Coy, L., Dowdy, A., Garreaud, R. D., Newman, P. A., & Wang, G. (2021). The 2019 southern hemisphere stratospheric polar vortex weakening and its impacts. *Bulletin of the American Meteorological Society*, 102(6):E1150–E1171.
- Lin, M., Fiore, A. M., Horowitz, L. W., Langford, A. O., Oltmans, S. J., Tarasick, D., & Rieder, H. E. (2015). Climate variability modulates western US ozone air quality in spring via deep stratospheric intrusions. *Nature Communications*, 6(May):1–11.
- Lippmann, M. (1991). Health Effects of tropospheric OZONE. *Environmental Science and Technology*, 25(12):1954–1962.
- Liu, G., Tarasick, D. W., Fioletov, V. E., Sioris, C. E., & Rochon, Y. J. (2009). Ozone correlation lengths and measurement uncertainties from analysis of historical ozonesonde data in North America and Europe. *Journal of Geophysical Research*, 114(D4):D04112.
- Lu, X., Zhang, L., & Shen, L. (2019). Meteorology and Climate Influences on Tropospheric Ozone: a Review of Natural Sources, Chemistry, and Transport Patterns. *Current Pollution Reports*, 5(4):238–260.
- MacQueen, J. (1967). Some methods for classification and analysis of multivariate observations. En *Proceedings of the fifth Berkeley symposium on mathematical statistics and probability*, volumen 14, pp. 281–297, Oakland, CA, USA.
- McConnel, R., Gilliland, K., London, S. J., Islam, T., Gauderman, W. J., Avol, E., Margoles, H. G., & Peters, J. M. (2002). Asthma in exercising children exposed to ozone: a cohort study. *The Lancet*, 359(9304):386–391.
- Molina, L. T. & Molina, M. J. (1987). Production of chlorine oxide (Cl<sub>2</sub>O<sub>2</sub>) from the self-reaction of the chlorine oxide (ClO) radical. *Journal of Physical Chemistry*, 91(2):433–436.
- Molina, M. J. & Rowland, F. S. (1974). Stratospheric sink for chlorofluoromethanes: chlorine atom-catalysed destruction of ozone. *Nature*, 249(5460):810—812.
- Monks, P. S. (2000). A review of the observations and origins of the spring ozone maximum. *Atmospheric environment*, 34(21):3545–3561.
- Monks, P. S. (2005). Gas-phase radical chemistry in the troposphere. *Chemical Society Reviews*, 34(5):376.
- Monks, P. S., Archibald, A. T., Colette, A., Cooper, O., Coyle, M., Derwent, R., Fowler, D., Granier, C., Law, K. S., Mills, G. E., Stevenson, D. S., Tarasova, O., Thouret, V., Von Schneidmesser, E., Sommariva, R., Wild, O., & Williams, M. L. (2015). Tropospheric ozone and its precursors from the urban to the global scale from air quality to short-lived climate forcer. *Atmospheric Chemistry and Physics*, 15(15):8889–8973.

- Monks, P. S., Carpenter, L. J., Penkett, S. A., Ayers, G. P., Gillett, R. W., Galbally, I. E., & (Mick) Meyer, C. (1998). Fundamental ozone photochemistry in the remote marine boundary layer: the soapex experiment, measurement and theory. *Atmospheric Environment*, 32(21):3647–3664.
- Monks, P. S., Salisbury, G., Holland, G., Penkett, S. A., & Ayers, G. P. (2000). A seasonal comparison of ozone photochemistry in the remote marine boundary layer. *Atmospheric Environment*, 34(16):2547–2561.
- Müller, S., Hoor, P., Berkes, F., Bozem, H., Klingebiel, M., Reutter, P., Smit, H. G., Wendisch, M., Spichtinger, P., & Borrmann, S. (2015). In situ detection of stratosphere-troposphere exchange of cirrus particles in the midlatitudes. *Geophysical Research Letters*, 42(3):949–955.
- Nadzir, M. S. M., Ashfold, M. J., Khan, M. F., Robinson, A. D., Bolas, C., Latif, M. T., Wallis, B. M., Mead, M. I., Hamid, H. H. A., Harris, N. R., Ramly, Z. T. A., Lai, G. T., Liew, J. N., Ahamad, F., Uning, R., Samah, A. A., Maulud, K. N., Suparta, W., Zainudin, S. K., Wahab, M. I. A., Sahani, M., Müller, M., Yeok, F. S., Rahman, N. A., Mujahid, A., Morris, K. I., & Sasso, N. D. (2018). Spatial-temporal variations in surface ozone over Ushuaia and the Antarctic region: observations from in situ measurements, satellite data, and global models. *Environmental Science and Pollution Research*, 25(3):2194–2210.
- Ndarana, T. & Waugh, D. W. (2010). The link between cut-off lows and Rossby wave breaking in the Southern Hemisphere: Link Between Cut-Off Lows and Rossby Wave Breaking. *Quarterly Journal of the Royal Meteorological Society*, 136(649):869–885.
- Oelhaf, H., Sinnhuber, B.-m., Woiwode, W., Bönisch, H., Bozem, H., Engel, A., Fix, A., Friedl-Vallon, F., Grooß, J.-u., Hoor, P., Johansson, S., Jurkat-Witschas, T., Kaufmann, S., Krämer, M., Krause, J., Kretschmer, E., Lörks, D., Marsing, A., Orphal, J., Pfeilsticker, K., Pitts, M., Poole, L., Preusse, P., Rapp, M., Riese, M., Rolf, C., Ungermann, J., Voigt, C., Volk, C. M., Wirth, M., Zahn, A., & Ziereis, H. (2019). POLSTRACC: Airborne Experiment for Studying the Polar Stratosphere in a Changing Climate with the High Altitude and Long Range Research Aircraft (HALO). *Bulletin of the American Meteorological Society*, 100(12):2634–2664.
- Ohyama, H., Mizuno, A., Zamorano, F., Sugita, T., Akiyoshi, H., Noguchi, K., Wolfram, E., Salvador, J., & Benitez, G. C. (2018). Characteristics of Atmospheric Wave-Induced Laminae Observed by Ozonesondes at the Southern Tip of South America. *Journal of Geophysical Research: Atmospheres*, 123(21):11,811–11,829.
- Pan, L. L., Randel, W. J., Gary, B. L., Mahoney, M. J., & Hints, E. J. (2004). Definitions and sharpness of the extratropical tropopause: A trace gas perspective. *Journal of Geophysical Research: Atmospheres*, 109(D23):2004JD004982.
- Petetin, H., Sauvage, B., Parrington, M., Clark, H., Fontaine, A., Athier, G., Blot, R., Boulanger, D., Cousin, J.-M., Nédélec, P., & Thouret, V. (2018). The role of biomass burning as derived from the tropospheric vertical profiles measured by iagos aircraft in 2002–2017. *Atmospheric Chemistry and Physics*, 18(23):17277–17306.

- Rapp, M., Kaifler, B., Dörnbrack, A., Gisinger, S., Mixa, T., Reichert, R., Kaifler, N., Knobloch, S., Eckert, R., Wildmann, N., Giez, A., Krasauskas, L., Preusse, P., Geldenhuys, M., Riese, M., Woiwode, W., Friedl-Vallon, F., Sinnhuber, B. M., De la Torre, A., Alexander, P., Hormaechea, J. L., Janches, D., Garhammer, M., Chau, J. L., Federico Conte, J., Hoor, P., & Engel, A. (2021). Southtrac-gw: An airborne field campaign to explore gravity wave dynamics at the world's strongest hotspot. *Bulletin of the American Meteorological Society*, 102(4):E871–E893.
- Read, K. A., Mahajan, A. S., Carpenter, L. J., Evans, M. J., Faria, B. V. E., Heard, D. E., Hopkins, J. R., Lee, J. D., Moller, S. J., Lewis, A. C., Mendes, L., McQuaid, J. B., Oetjen, H., Saiz-Lopez, A., Pilling, M. J., & Plane, J. M. C. (2008). Extensive halogen-mediated ozone destruction over the tropical Atlantic Ocean. *Nature*, 453(7199):1232–1235.
- Reeves, C. E., Penkett, S. A., Bauguitte, S., Law, K. S., Evans, M. J., Bandy, B. J., Monks, P. S., Edwards, G. D., Phillips, G., Barjat, H., Kent, J., Dewey, K., Schmitgen, S., & Kley, D. (2002). Potential for photochemical ozone formation in the troposphere over the North Atlantic as derived from aircraft observations during ACSOE: O<sub>3</sub> FORMATION IN THE TROPOSPHERE OVER NORTH ATLANTIC. *Journal of Geophysical Research: Atmospheres*, 107(D23):ACH 14–1–ACH 14–14.
- Riese, M., Oelhaf, H., Preusse, P., Blank, J., Ern, M., Friedl-Vallon, F., Fischer, H., Guggenmoser, T., Höpfner, M., Hoor, P., Kaufmann, M., Orphal, J., Plöger, F., Spang, R., Suminska-Ebersoldt, O., Ungermann, J., Vogel, B., & Woiwode, W. (2014). Gimballing Limb Observer for Radiance Imaging of the Atmosphere (GLORIA) scientific objectives. *Atmospheric Measurement Techniques*, 7(7):1915–1928.
- Rolf, C., Afchine, A., Bozem, H., Buchholz, B., Ebert, V., Guggenmoser, T., Hoor, P., Konopka, P., Kretschmer, E., Müller, S., Schlager, H., Spelten, N., Sumiáska-Ebersoldt, O., Ungermann, J., Zahn, A., & Krämer, M. (2015). Transport of Antarctic stratospheric strongly dehydrated air into the troposphere observed during the HALO-ESMVal campaign 2012. *Atmospheric Chemistry and Physics*, 15(16):9143–9158.
- Rondanelli, R., Gallardo, L., & Garreaud, R. D. (2002). Rapid changes in ozone mixing ratios at Cerro Tololo (30°10S, 70°48W, 2200 m) in connection with cutoff lows and deep troughs. *Journal of Geophysical Research Atmospheres*, 107(23):ACL 6–1–ACL 6–15.
- Rowland, F. S. & Molina, M. J. (1975). Chlorofluoromethanes in the environment. *Reviews of Geophysics*, 13(1):1—35.
- Saunois, M., Jackson, R. B., Bousquet, P., Poulter, B., & Canadell, J. G. (2016). The growing role of methane in anthropogenic climate change. *Environmental Research Letters*, 11(12).
- Schäfler, A., Fix, A., & Wirth, M. (2021). Mixing at the extratropical tropopause as characterized by collocated airborne H<sub>2</sub>O and O<sub>3</sub> lidar observations. *Atmospheric Chemistry and Physics*, 21(6):5217–5234.
- Seguel, R. J., Gallardo, L., Fleming, Z. L., & Landeros, S. (2020). Two decades of ozone standard exceedances in Santiago de Chile. *Air Quality, Atmosphere & Health*, 13(5):593–

- Seguel, R. J., Mancilla, C. A., & Leiva G., M. A. (2018). Stratospheric ozone intrusions during the passage of cold fronts over central Chile. *Air Quality, Atmosphere and Health*, 11(5):535–548.
- Seinfeld, J. H. & Pandis, S. N. (2016). *Atmospheric chemistry and physics : from air pollution to climate change*. John Wiley Sons, Inc., New Jersey, USA, third edit edicin.
- Sitch, S., Cox, P., Collins, W., & Huntingford, C. (2007). Indirect radiative forcing of climate change through ozone effects on the land-carbon sink. *Nature*, 448(7155):791–794.
- Škerlak, B., Sprenger, M., & Wernli, H. (2014). A global climatology of stratosphere-troposphere exchange using the ERA-Interim data set from 1979 to 2011. *Atmospheric Chemistry and Physics*, 14(2):913–937.
- Solomon, S. (1999). Stratospheric ozone depletion: A review of concepts and history. *Reviews of Geophysics*, 37(3):275–316.
- Solomon, S., Garcia, R. R., Rowland, F. S., & Wuebbles, D. J. (1986). On the depletion of Antarctic ozone. *Nature*, 321(6072):755–758.
- Stein, A. F., Draxler, R. R., Rolph, G. D., Stunder, B. J., Cohen, M. D., & Ngan, F. (2015). NOAA’s hysplit atmospheric transport and dispersion modeling system. *Bulletin of the American Meteorological Society*, 96(12):2059–2077.
- Stratmann, G., Ziereis, H., Stock, P., Brenninkmeijer, C. A., Zahn, A., Rauthe-Schöch, A., Velthoven, P. V., Schlager, H., & Volz-Thomas, A. (2016). NO and NO<sub>y</sub> in the upper troposphere: Nine years of CARIBIC measurements onboard a passenger aircraft. *Atmospheric Environment*, 133:93–111.
- Szopa, S and Naik, V and Adhikary, B and Artaxo, P and Berntsen, T and Collins, WD and Fuzzi, S and Gallardo, L and Kiendler-Scharr, A and Klimont, Z and others (2021). Short-lived climate forcers climate change 2021: The physical science basis. contribution of working group i to the sixth assessment report of the intergovernmental panel on climate change ed v masson-delmotte et al.
- Söder, J., Zülicke, C., Gerding, M., & Lübken, F. (2021). High-Resolution Observations of Turbulence Distributions Across Tropopause Folds. *Journal of Geophysical Research: Atmospheres*, 126(6):e2020JD033857.
- Thames, A. B., Brune, W. H., Miller, D. O., Allen, H. M., Apel, E. C., Blake, D. R., Paul Bui, T., Commane, R., Crouse, J. D., Daube, B. C., Diskin, G. S., Digangi, J. P., Elkins, J. W., Hall, S. R., Hanisco, T. F., Hannun, R. A., Hintsä, E., Hornbrook, R. S., Kim, M. J., McKain, K., Moore, F. L., Nicely, J. M., Peischl, J., Ryerson, T. B., St. Clair, J. M., Sweeney, C., Teng, A., Thompson, C. R., Ullmann, K., Wennberg, P. O., & Wolfe, G. M. (2020). Missing OH reactivity in the global marine boundary layer. *Atmospheric Chemistry and Physics*, 20(6):4013–4029.

- Thompson, C. R., Wofsy, S. C., Prather, M. J., Newman, P. A., Hanisco, T. F., Ryerson, T. B., Fahey, D. W., Apel, E. C., Brock, C. A., Brune, W. H., Froyd, K., Katich, J. M., Nicely, J. M., Peischl, J., Ray, E., Veres, P. R., Wang, S., Allen, H. M., Asher, E., Bian, H., Blake, D., Bourgeois, I., Budney, J., Bui, T. P., Butler, A., Campuzano-Jost, P., Chang, C., Chin, M., Commane, R., Correa, G., Crouse, J. D., Daube, B., Dibb, J. E., DiGangi, J. P., Diskin, G. S., Dollner, M., Elkins, J. W., Fiore, A. M., Flynn, C. M., Guo, H., Hall, S. R., Hannun, R. A., Hills, A., Hintsa, E. J., Hodzic, A., Hornbrook, R. S., Huey, L. G., Jimenez, J. L., Keeling, R. F., Kim, M. J., Kupc, A., Lacey, F., Lait, L. R., Lamarque, J.-F., Liu, J., McKain, K., Meinardi, S., Miller, D. O., Montzka, S. A., Moore, F. L., Morgan, E. J., Murphy, D. M., Murray, L. T., Nault, B. A., Neuman, J. A., Nguyen, L., Gonzalez, Y., Rollins, A., Rosenlof, K., Sargent, M., Schill, G., Schwarz, J. P., Clair, J. M. S., Steenrod, S. D., Stephens, B. B., Strahan, S. E., Strode, S. A., Sweeney, C., Thames, A. B., Ullmann, K., Wagner, N., Weber, R., Weinzierl, B., Wennberg, P. O., Williamson, C. J., Wolfe, G. M., & Zeng, L. (2022). The nasa atmospheric tomography (atom) mission: Imaging the chemistry of the global atmosphere. *Bulletin of the American Meteorological Society*, 103(3):E761 – E790.
- Ungermann, J., Blank, J., Dick, M., Ebersoldt, A., Friedl-Vallon, F., Giez, A., Guggenmoser, T., Höpfner, M., Jurkat, T., Kaufmann, M., Kaufmann, S., Kleinert, A., Krämer, M., Latzko, T., Oelhaf, H., Olchewski, F., Preusse, P., Rolf, C., Schillings, J., Suminska-Ebersoldt, O., Tan, V., Thomas, N., Voigt, C., Zahn, A., Zöger, M., & Riese, M. (2015). Level 2 processing for the imaging Fourier transform spectrometer GLORIA: Derivation and validation of temperature and trace gas volume mixing ratios from calibrated dynamics mode spectra. *Atmospheric Measurement Techniques*, 8(6):2473–2489.
- Van Dingenen, R., Dentener, F. J., Raes, F., Krol, M. C., Emberson, L., & Cofala, J. (2009). The global impact of ozone on agricultural crop yields under current and future air quality legislation. *Atmospheric Environment*, 43(3):604–618.
- Wang, C. & Prinn, R. G. (1999). Impact of emissions, chemistry and climate on atmospheric carbon monoxide: 100-yr predictions from a global chemistry–climate model. *Chemosphere - Global Change Science*, 1(1-3):73–81.
- WMO, W. M. O. (1957). Meteorology—A three-dimensional science: Second session of the commission for aerology. *WMO Bulletin*, VI(4):136–137.
- Wofsy, S., Afshar, S., Allen, H., Apel, E., Asher, E., Barletta, B., Bent, J., Bian, H., Biggs, B., Blake, D., Blake, N., Bourgeois, I., Brock, C., Brune, W., Budney, J., Bui, T., Butler, A., Campuzano-Jost, P., Chang, C., Chin, M., Commane, R., Correa, G., Crouse, J., Cullis, P. D., Daube, B., Day, D., Dean-Day, J., Dibb, J., DiGangi, J., Diskin, G., Dollner, M., Elkins, J., Erdesz, F., Fiore, A., Flynn, C., Froyd, K., Gesler, D., Hall, S., Hanisco, T., Hannun, R., Hills, A., Hintsa, E., Hoffman, A., Hornbrook, R., Huey, L., Hughes, S., Jimenez, J., Johnson, B., Katich, J., Keeling, R., Kim, M., Kupc, A., Lait, L., McKain, K., McLaughlin, R., Meinardi, S., Miller, D., Montzka, S., Moore, F., Morgan, E., Murphy, D., Murray, L., Nault, B., Neuman, J., Newman, P., Nicely, J., Pan, X., Paplawsky, W., Peischl, J., Prather, M., Price, D., Ray, E., Reeves, J., Richardson, M., Rollins, A., Rosenlof, K., Ryerson, T., Scheuer, E., Schill, G., Schroder, J., Schwarz, J., St.Clair, J., Steenrod, S., Stephens, B., Strode, S., Sweeney, C., Tanner, D., Teng, A., Thames, A., Thompson, C.,

- Ullmann, K., Veres, P., Wagner, N., Watt, A., Weber, R., Weinzierl, B., Wennberg, P., Williamson, C., Wilson, J., Wolfe, G., Woods, C., Zeng, L., & Vieznor, N. (2021). Atom: Merged atmospheric chemistry, trace gases, and aerosols, version 2.
- Xia, Y., Xie, F., & Lu, X. (2023). Enhancement of Arctic surface ozone during the 2020–2021 winter associated with the sudden stratospheric warming. *Environmental Research Letters*, 18:024003.
- Young, P. J., Naik, V., Fiore, A. M., Gaudel, A., Guo, J., Lin, M. Y., Neu, J. L., Parrish, D. D., Rieder, H. E., Schnell, J. L., Tilmes, S., Wild, O., Zhang, L., Ziemke, J., Brandt, J., Delcloo, A., Doherty, R. M., Geels, C., Hegglin, M. I., Hu, L., Im, U., Kumar, R., Luhar, A., Murray, L., Plummer, D., Rodriguez, J., Saiz-Lopez, A., Schultz, M. G., Woodhouse, M. T., & Zeng, G. (2018). Tropospheric Ozone Assessment Report: Assessment of global-scale model performance for global and regional ozone distributions, variability, and trends. *Elementa: Science of the Anthropocene*, 6. 10.
- Zahn, A., Weppner, J., Widmann, H., Schlote-Holubek, K., Burger, B., Kühner, T., & Franke, H. (2012). A fast and precise chemiluminescence ozone detector for eddy flux and airborne application. *Atmospheric Measurement Techniques*, 5(2):363–375.
- Ziereis, H., Schlager, H., Schulte, P., Van Velthoven, P. F., & Slemr, F. (2000). Distributions of NO, NO<sub>x</sub>, and NO<sub>y</sub> in the upper troposphere and lower stratosphere between 28° and 61° N during POLINAT 2. *Journal of Geophysical Research Atmospheres*, 105(D3):3653–3664.

# Anexo A

## Resumen vuelos durante SouthTRAC

Vuelo	Origen	Fecha-hora de salida	Destino	Fecha-hora de llegada
Primera Etapa				
ST07	Buenos Aires, Argentina	09-09-2019 07:02:29	Río Grande, Argentina	09-09-2019 13:38:19
ST08	Río Grande, Argentina	11-09-2019 23:05:36	Río Grande, Argentina	12-09-2019 07:21:15
ST09	Río Grande, Argentina	13-09-2019 23:01:49	Río Grande, Argentina	14-09-2019 07:52:48
ST10	Río Grande, Argentina	16-09-2019 23:00:18	Río Grande, Argentina	17-09-2019 07:44:44
ST11	Río Grande, Argentina	18-09-2019 23:05:59	Río Grande, Argentina	19-09-2019 07:04:17
ST12	Río Grande, Argentina	20-09-2019 22:58:06	Río Grande, Argentina	21-09-2019 07:53:17
ST13	Río Grande, Argentina	24-09-2019 14:03:50	Río Grande, Argentina	24-09-2019 23:27:44
ST14	Río Grande, Argentina	26-09-2019 23:31:58	Río Grande, Argentina	27-09-2019 08:35:50
ST15	Río Grande, Argentina	29-09-2019 15:31:07	Río Grande, Argentina	30-09-2019 00:10:33
ST16	Río Grande, Argentina	30-09-2019 16:00:32	Río Grande, Argentina	30-09-2019 22:03:14
ST17	Río Grande, Argentina	02-10-2019 15:05:05	Río Grande, Argentina	02-10-2019 23:44:06
ST18	Río Grande, Argentina	06-10-2019 13:05:18	Buenos Aires, Argentina	06-10-2019 18:02:08
Segunda Etapa				
ST23	Buenos Aires, Argentina	06-11-2019 15:05:50	Río Grande, Argentina	06-11-2019 22:21:32
ST24	Río Grande, Argentina	09-11-2019 11:17:21	Río Grande, Argentina	09-11-2019 20:03:21
ST25	Río Grande, Argentina	12-11-2019 11:10:27	Río Grande, Argentina	12-11-2019 20:12:17
ST26	Río Grande, Argentina	15-11-2019 16:57:41	Río Grande, Argentina	16-11-2019 02:07:49

Tabla A.1: Resumen de vuelos de HALO durante campaña SouthTRAC utilizados. Se indica el nombre del vuelo, lugar de destino, lugar origen, fecha y hora de salida y de llegada del vuelo. Tiempo en hora UTC.

# Anexo B

## Resumen vuelos durante ATom

Vuelo	Origen	Fecha-hora de salida	Destino	Fecha-hora de llegada
AT1	Christchurch, Nueva Zelanda	11-10-2017 17:57:35	Punta Arenas, Chile	12-10-2017 03:50:05
AT2	Punta Arenas, Chile	14-10-2017 11:35:25	Punta Arenas, Chile	14-10-2017 22:15:55
AT3	Punta Arenas, Chile	17-10-2017 09:57:25	Isla Ascensión, Reino Unido	17-10-2017 19:25:05

Tabla B.1: Resumen de vuelos durante ATom-3 utilizados en este estudio. Se indica un número de vuelo, lugar de destino, lugar origen, fecha y hora de salida y de llegada del vuelo. Tiempo en hora UTC.

# Anexo C

## Agrupamiento *k-means*

Se tiene el conjunto total de datos de perfiles verticales de razón de mezcla de ozono lazados desde Ushuaia. Para el agrupamiento se consideran las observaciones obtenidas en la tropósfera media y alta, definida, para este trabajo, entre 5 y 15 de altitud, perteneciente a los perfiles válidos entre septiembre y noviembre. De esta manera, el conjunto de datos agrupados, en 3 grupos ( $k = 3$ ), queda definido por:

$$G = \{G_1, G_2, G_3\}$$

Antes de aplicar el método *k-means*, se normaliza la varianza de los valores de ozono por nivel de altitud. Ésto para disminuir el peso de los niveles con mayor varianza al momento de aplicar el método. Para esto se calculo:

$$x' = \frac{x - \mu}{\sigma}$$

Con  $x'$  la anomalía de ozono por nivel,  $\mu$  y  $\sigma$  siendo el promedio y la desviación estándar de la razón de mezcla de ozono por nivel de altitud, respectivamente.

El método *k-means* consiste en agrupar las observaciones,  $x_j$ , en  $k$  grupos, con tal de minimizar la varianza interna de cada grupo. De aquí en adelante  $x_j$  corresponde la anomalía de ozono calculada según el procedimiento descrito antes. De esta forma, el método consiste en:

$$\operatorname{argmín}_G \sum_{i=1}^k \sum_{x_j \in G_i} ||x_j - \mu_i||^2$$

El algoritmo del método es el siguiente:

1. Elección de centroides iniciales. Los  $k$  centroides iniciales se definen aleatoriamente de entre el conjunto de observaciones.

2. Asignación de las muestras. Cada observación  $x_j$  es asignada al grupo cuya distancia euclidiana al centroide del mismo es mínima. Es decir:

$$G_i^{(t)} = \left\{ x_p : \left\| x_p - m_i^{(t)} \right\|^2 \leq \left\| x_p - m_j^{(t)} \right\|^2 \forall j, 1 \leq j \leq k \right\}$$

3. Actualización de centroides. Asignadas las observaciones, se calcula un nuevo centroide para los grupos.

$$\mu_i^{(t)} = \frac{1}{|G_i^{(t)}|} \sum_{x_j \in G_i} x_j$$

Se repiten los pasos 2 y 3 hasta que la variación de los centroides en cada iteración converge a un valor menor a un límite de tolerancia o, hasta cuando se supera un límite de iteraciones.

# Anexo D

## Vorticidad potencial

La vorticidad potencial de Ertel ha sido usada como trazador estratosférico (*e.g.*, Holton *et al.*, 1995; Rondanelli *et al.*, 2002). Esta variable se define en coordenadas isentrópicas, es decir, utilizando la temperatura potencial,  $\theta$ , como coordenada vertical. Ésta se define como:

$$PV(x, y, \theta) = (\zeta_\theta + f) \left( -g \frac{\partial \theta}{\partial p} \right)$$

Siendo  $g$  la aceleración de gravedad,  $\zeta_\theta$  la vorticidad relativa en coordenadas isentrópicas,  $f$  la vorticidad planetaria,  $p$  la presión atmosférica y  $\left( \frac{\partial \theta}{\partial p} \right)$  la estabilidad atmosférica.

Durante procesos o fenómenos en condiciones adiabáticas y sin fricción,  $PV$  se conserva, por lo que actúa como trazador del movimiento horizontal de las parcelas de aire sobre una superficie isentrópica.

## Anexo E

# Validación de ERA5 respecto a los ozonosondeos de Ushuaia

A continuación se realiza una breve validación de los perfiles verticales de razón de mezcla de ozono, temperatura, razón de mezcla de vapor de agua y viento zonal obtenidos de ERA5, respecto a las mediciones de los ozonosondeos de Ushuaia. También se valida la altura de la tropopausa termal y química obtenida con ERA5. Para estas validaciones se considera una validación de ERA5 a la hora de lanzamiento de cada ozonosondeo y una validación a las 13:00, que es la hora de mayor frecuencia de lanzamientos y que es utilizada para crear los ciclos anuales de la figura 4.1b y los compuestos sinópticos de la figura 4.4. Para la validación se utilizan las interpolaciones cada 50 m de los perfiles verticales de ERA5.

Para la validación de los perfiles verticales se calcula por mes y altitud el coeficiente de correlación de Pearson, la raíz del error cuadrático medio (definido como  $RECM = \sqrt{\frac{1}{N} \sum_i (x_{obs,i} - x_{ERA5,i})^2}$ ) y la raíz cuadrática media normalizada (definida como  $RECMN = \frac{RECM}{x_{obs}}$ ). Tanto la validación de ERA5 a la hora de lanzamiento de los ozonosondeos (figura E.1) como a las 13:00 (figura E.2) muestran en general que ERA5 representa de buena manera temperatura y viento zonal, con bajos errores, a excepción de viento zonal cerca de la superficie. Para razón de mezcla de ozono se tiene una correlación más robusta sobre los 6 km, probablemente debido a la parametrización química que utiliza el modelo, donde representa la química estratosférica y no la troposférica (Hersbach *et al.*, 2020). Para razón de mezcla de vapor de agua se tiene una correlación más robusta bajo los 12 km. Por lo tanto, en general se puede asumir que ERA5 representa bien los perfiles vertical de estas variables entre la superficie y 15 km de altitud, teniendo en consideración ciertos cuidados.

Las figuras E.3 y E.4 muestran la validación de las alturas de la tropopausa termal y química a la hora de lanzamiento de los ozonosondeos y a las 13:00, respectivamente. Para estas se calculó el coeficiente de correlación de Pearson y la raíz del error cuadrático medio por mes. En general, se observan una buena representación de ERA5 de la altura de la tropopausa, donde se observan correlaciones robustas sobre 0,7 y errores menores a 1,3 km para ambas tropopausas y considerando la hora de lanzamiento del ozonosondeo y las 13:00.

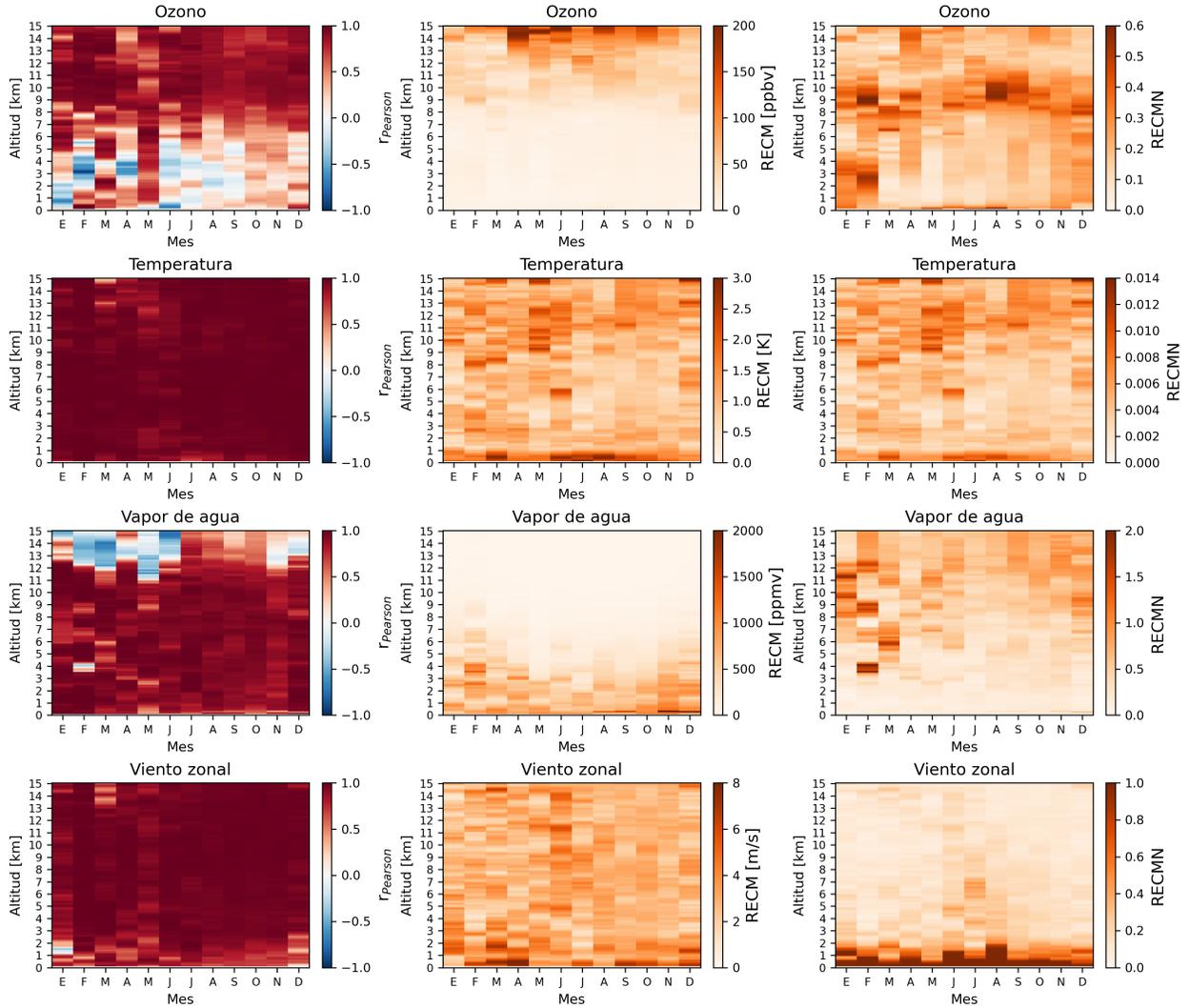


Figura E.1: Validación de perfiles verticales de razón de mezcla de ozono (primera fila de arriba hacia abajo), temperatura (segunda fila), razón de mezcla de vapor de agua (tercera fila) y viento zonal (cuarta fila) obtenidos de ERA5 respecto a las mediciones de los ozonosondeos de Ushuaia a la hora de lanzamiento. Se calcula el coeficiente de correlación de Pearson ( $r_{\text{Pearson}}$ , columna izquierda), el error cuadrático medio (ECM, columna del medio) y el error cuadrático medio normalizado (ECMN, columna derecha). Se validan las interpolaciones a 50 m para cada mes entre la superficie y 15 km de altitud.

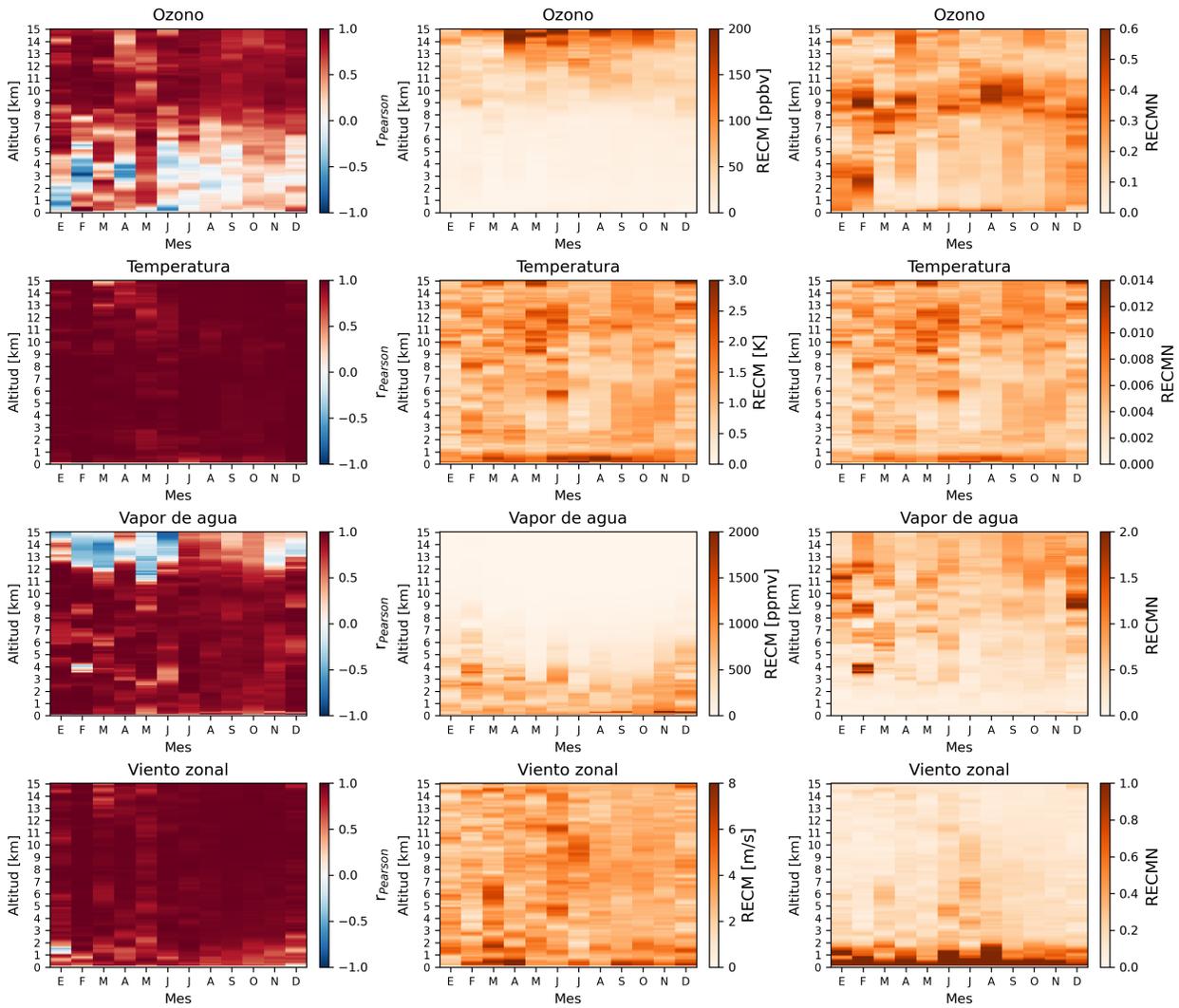


Figura E.2: Similar a la figura E.1, pero considerando los perfiles de ERA5 a las 13:00 UTC.

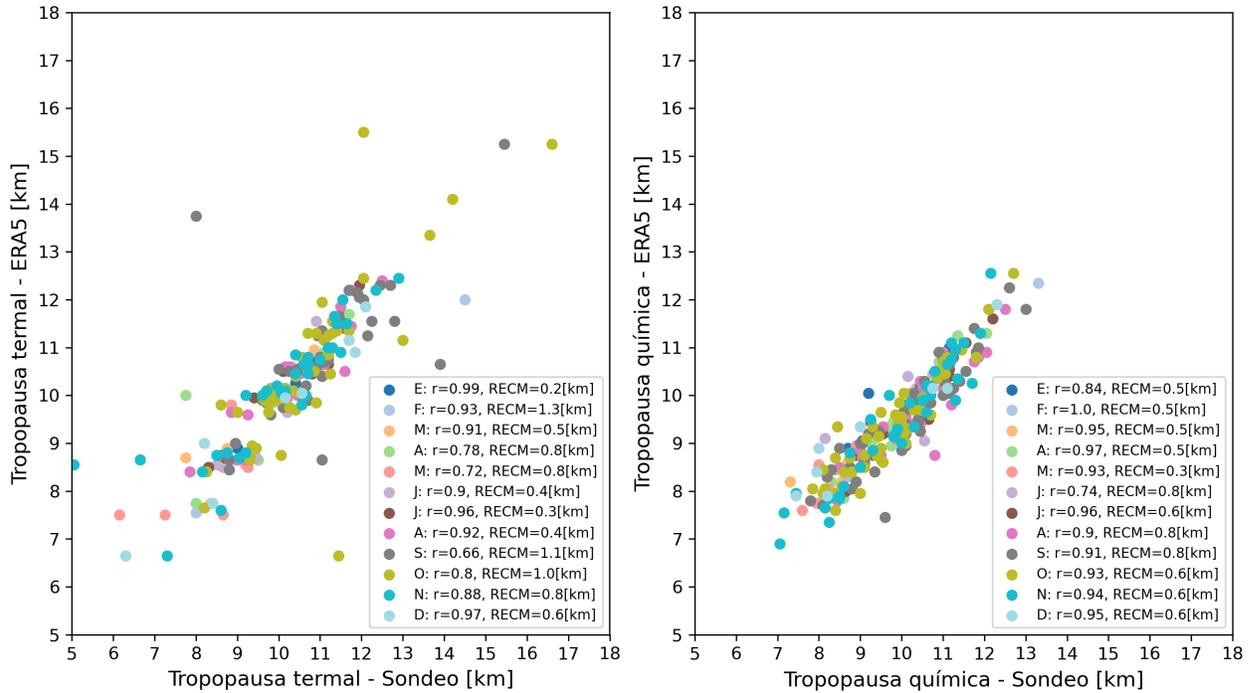


Figura E.3: Validación de altura de tropopausa termal (panel izquierdo) y química (panel derecho) por mes usando ERA5, a la hora de lanzamiento de cada ozonosondeo, respecto a las alturas calculadas de los ozonosondeos. En la leyenda de cada gráfico se indica el coeficiente de correlación de Pearson ( $r$ ) y el error cuadrático medio (ECM) para cada mes.

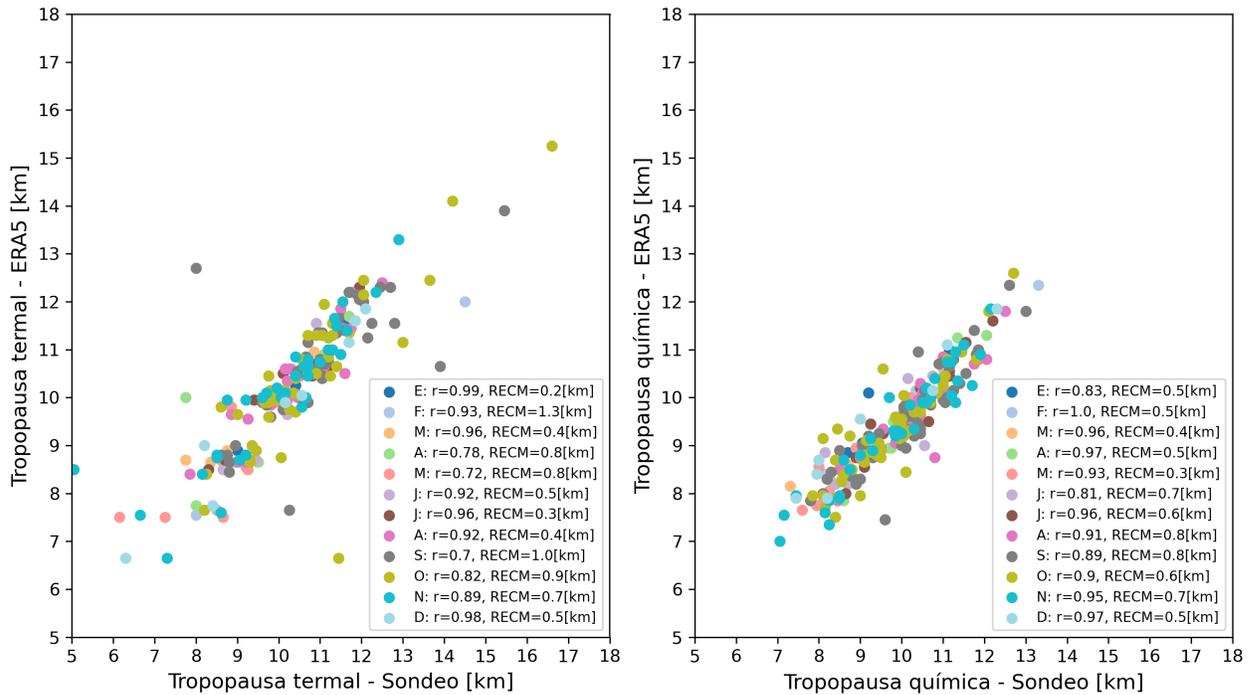


Figura E.4: Similar a la figura E.3 pero considerando las estimaciones de tropopausa de ERA5 a las 13:00 UTC.

# Anexo F

## Ciclo anual de perfiles verticales

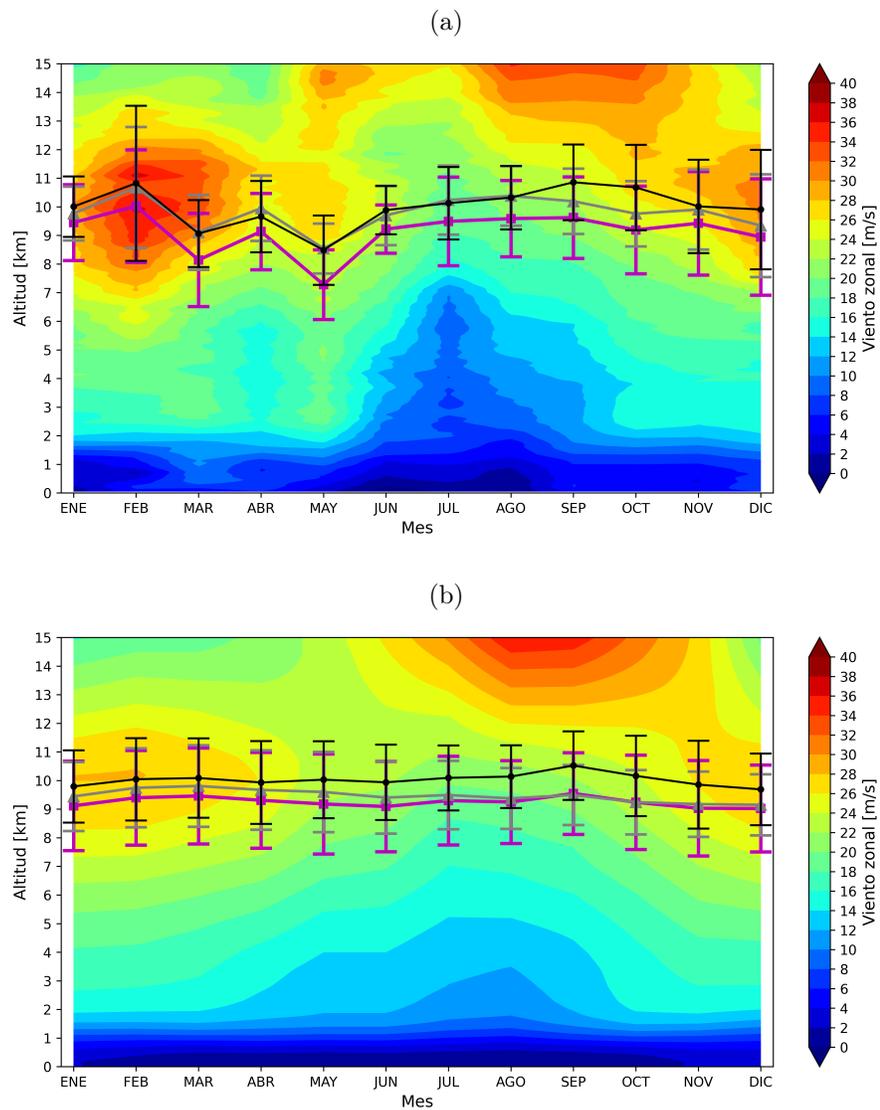


Figura F.1: Similar a figura 4.1 pero para viento zonal en m/s.

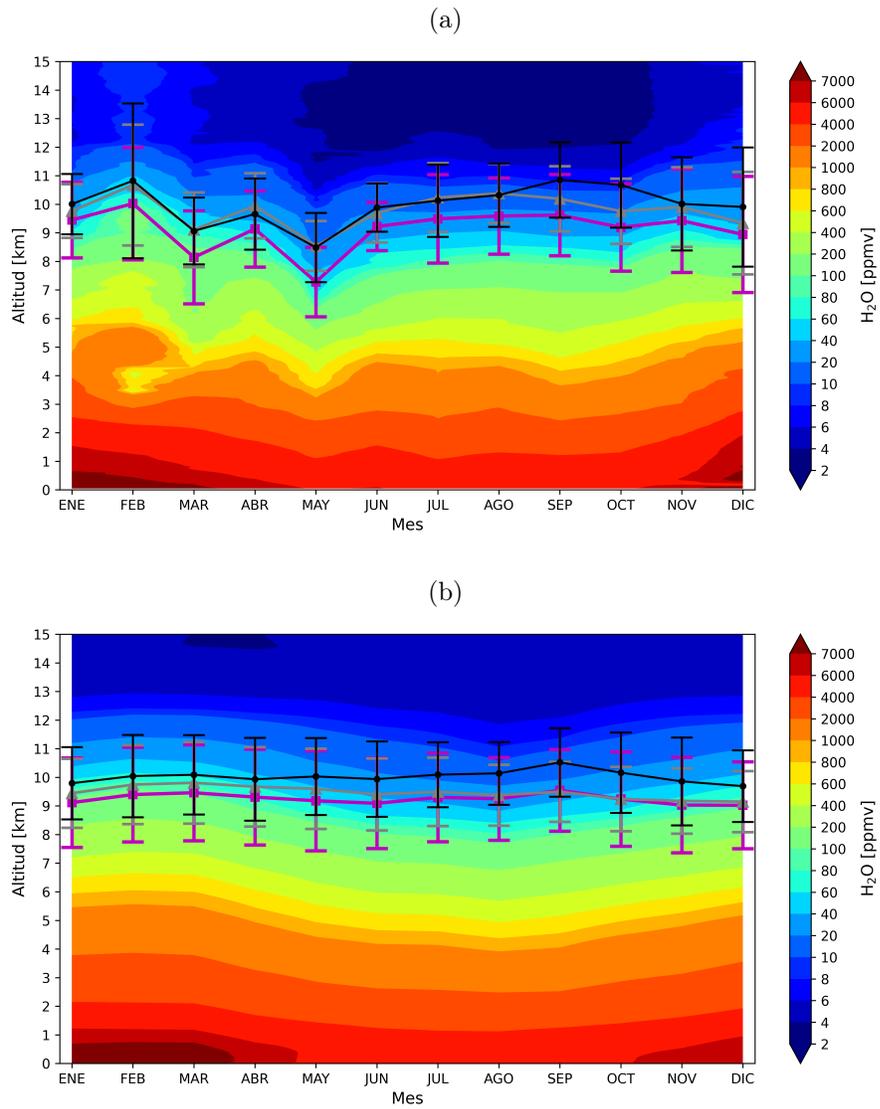


Figura F.2: Similar a figura 4.1 pero para razón de mezcla de vapor de agua en ppmv. Notar que la escala de colores es no lineal.