Universidade do Estado do Rio de Janeiro
Centro Biomédico
Instituto de Biologia Roberto Alcântara Gomes

Alexandre Castagna Mourão e Lima

A influência da deposição atmosférica da poeira mineral da Patagônia na biomassa fitoplanctônica do setor Atlântico do Oceano Austral

Rio de Janeiro
2013

Alexandre Castagna Mourão e Lima

A influência da deposição atmosférica da poeira mineral da Patagônia na biomassa fitoplanctônica do setor Atlântico do Oceano Austral

Dissertação apresentada, como requisito parcial para obtenção do título de mestre, ao Programa de Pós-Graduação em Ecologia e Evolução, da Universidade do Estado do Rio de Janeiro.

Orientador: Prof. Dr. Heitor Evangelista da Silva

Rio de Janeiro

2013

CATALOGAÇÃO NA FONTE

UERJ / REDE SIRIUS / BIBLIOTECA CTC/B

M929 Mourão e Lima, Alexandre Castagna.

A influência da deposição atmosférica da poeira mineral da Patagônia na biomassa fitoplanctônica do setor Atlântico do Oceano Austral/ Alexandre Castagna Mourão e Lima. - 2013.
128 f. : il.

Orientador: Heitor Evangelista da Silva.
Dissertação (Mestrado) - Universidade do Estado do Rio de Janeiro, Instituto de Biologia Roberto Alcântara Gomes.

1. Oceanografia química – Teses. 2. Produtividade primária - Antártico, Oceano - Teses. 3. Ecologia marinha - Teses. I. Silva, Heitor Evangelista da. II. Universidade do Estado do Rio de Janeiro. Instituto de Biologia Roberto Alcântara Gomes. III. Título.

CDU 551.464

Autorizo, apenas para fins acadêmicos e científicos, a reprodução total ou parcial desta dissertação, desde que citada a fonte.

Assinatura

Data

Alexandre Castagna Mourão e Lima

A influência da deposição atmosférica da poeira mineral da Patagônia na biomassa fitoplanctônica do setor Atlântico do Oceano Austral

Dissertação apresentada, como requisito parcial para obtenção do título de mestre, ao Programa de Pós-graduação em Ecologia e Evolução, da Universidade do Estado do Rio de Janeiro.

Aprovada em 17 de junho de 2013.

Banca examinadora:

_____
Prof. Dr. Heitor Evangelista da Silva (Orientador)
Instituto de Biologia Roberto Alcântara Gomes - UERJ

_____
Prof. Dr. Paulo Sergio Salomon
Instituto de Biologia - UFRJ

_____
Prof. Dr. Milton Kampel
Divisão de Sensoriamento Remoto – INPE

_____
Profª. Drª. Glyeici Aparecida Moser
Instituto de Oceanografia – UERJ

_____
Prof. Dr. Sambasiva Rao Patchnilan
Instituto de Química – UFF

Rio de Janeiro

2013

DEDICATÓRIA

À minha mãe, Maria, pelo exemplo,
incentivo e eterno carinho.

Ao meu anjo, Luna, pela parceria,
apoio e encanto.

AGRADECIMENTOS

É difícil listar aqui todos os que contribuíram para que alcançássemos esse objetivo. As influências e contribuições são tantas e diversas e passam pelo nosso meio profissional, família, amigos e mesmo alguns que nunca conhecemos pessoalmente. Algumas ajudas são mais diretas e imediatas, outras mais indiretas, construídas ao longo de anos.

Sou muito grato aos que ajudaram tão diretamente, como o Dr. Diego Gaiero que confiou e incentivou esse trabalho, nos fornecendo sua matéria prima: poeira da Patagônia! À Drª Cátia Fernandez que nos recebeu com grande disposição; ao Dr. Cláudio Valeriano, ao Gilberto e à Carla, que nos ajudaram tanto nos momentos finais; ao Dr. Sérgio Resende, que nos confiou com seus preciosíssimos canisters, oferecendo total apoio ao projeto; à tripulação do NPo Maximiano que nos deram suporte e apoio, em especial o Comte. Benedito de Souza; à Drª Gleyci Moser, que me ajudou a tirar nossas dúvidas metodológicas inúmeras vezes, sempre muito paciente e receptiva; à Susana Leles, cujo trabalho zeloso e eficiente nos deu mais motivo para alegria. À Beatriz Marques que enfrentou comigo às adversidades, naturais e humanas, com muita competência para realizamos com proveito essa nova experiência; ao amigo José Eduardo Arruda, pela enorme ajuda e apoio, se voluntariando nas horas vagas de seu projeto como o terceiro membro da nossa equipe! Aos profs. Walter Helbling e Virginia Villafañe que de muito longe exerceram influência definitiva no *setup* deste trabalho; ao Dr. Nelson Veissid que caçou comigo um importante raio de sol, nos últimos momentos de um final de tarde!

Sou grato ao carinho, presença e conselhos que recebi da minha família, dos tios Tereza e Guilherme, dos padrinhos Flávia e Paulo, da minha querida mãe e do Augusto – ranzinza, chato e contido, tudo de fachada! Sou também muito grato à Anna, Zé e Leonardo, que me receberam de braços abertos em sua casa e família.

Sou grato aos amigos com quem partilhei momentos tão importantes, pelo muito que deles aprendi e pelas agradáveis memórias que me proporcionaram. Ao Leonardo Vasquez e ao Pedro Ribeiro, sempre primeiros na minha lembrança; ao Jorge, Yuri, Luiza, Carol, Bruna, Ju, Beatriz e Natalia, uma segunda família querida; ao Oompa, Bugi, Gil, Abelha, Mudy, Bruno, Jaca, Thales, Vivian, Maíra, Juju e Aline, amigos que enriqueceram tanto a minha experiência.

Sou grato à família LARAMG por todo exemplo e parceria; Gustavo, Dani, Cataldo, Saulo, Luiza, Elaine, Márcia, Eduardo e Alencar, busco sempre me espelhar em suas qualidades. Sou especialmente grato ao ACAF que com espírito de grupo chegou a “meter a mão no bolso” para ajudar nas horas de dificuldade; e à Lorna, um espírito crítico indomável, cujos debates (intensos!) contribuíram muito para meu amadurecimento profissional e também deste trabalho.

Sou muito grato e nutro abertamente admiração por uma figura de lida quotidiana, o querido prof. Heitor, que ao longo dos anos se tornou um amigo; uma figura fascinante, de dedicação inequívoca à ciência, de interesse genuíno em aprender, descobrir e ensinar sobre esse curioso mundo em que vivemos; que por sua capacidade em motivar, direcionar, abrir oportunidades e emancipar seus alunos, incorpora integralmente a qualidade de orientador.

Sou por fim, em todos os momentos, muito grato a uma pessoa linda que me aceitou ao seu lado para compor uma nova família, Luna, que me encanta com seu jeito meigo e que me ensina continuamente, da forma mais sincera, a amar e me emocionar com a vida em suas expressões mais simples.

Aristóteles disse que "A mais doce de todas as coisas é o conhecimento”. E ele está certo. Mas você estaria terrivelmente enganado se fosse supor que a publicação de uma nova visão produziria doçura ilimitada.

- Ernest Mach, A New Sense (Popular Scientific Lectures 1897).

RESUMO

LIMA, Alexandre Castagna Mourão e. **A Influência da Deposição Atmosférica de Poeira Mineral da Patagônia na Biomassa Fitoplanctônica do setor Atlântico do Oceano Austral**. 2013. 128 f. Dissertação (Mestrado em Ecologia e Evolução) – Instituto de Biologia Roberto Alcântara Gomes, Universidade do Estado do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2013.

O Oceano Austral é a região oceânica de maior extensão em que os macronutrientes necessários à produção primária permanecem em níveis elevados por todo ano. Essa condição é conhecida como *High Nutrient Low Clorophyll* (HNLC) e é determinada, em grande parte, pela relativa escassez de micronutrientes, particularmente o ferro. Diversos experimentos comprovaram que a entrada de ferro neste sistema intensifica a produção biológica, aumentando a fixação do carbono e, eventualmente, sua exportação para águas profundas. Este fenômeno recebeu muita atenção nos últimos 20 anos devido a sua possível influencia no clima, via ciclo do carbono. A relação inversa entre concentração de CO_2 na atmosfera e o fluxo de poeira mineral observados em registros glaciais da Antártica Central sugere que a deposição atmosférica pode ser uma importante via para o aporte de micronutrientes. Porém, a contribuição da deposição de poeira mineral para a produção primária nesta região permanece para ser demonstrada e seu possível papel no sistema climático ainda não é conclusivo. No caso do setor Atlântico do Oceano Austral, que recebe influência da Patagônia, os baixos fluxos modernos de poeira mineral e a baixa solubilidade do ferro associado à estrutura dos alumínios-silicato levam muitos autores a postular que fontes oceânicas de micronutrientes sejam mais determinantes. Faltam, no entanto, evidências experimentais. Neste trabalho, abordamos o estudo da fertilização do setor Atlântico do Oceano Austral pela poeira da Patagônia utilizando duas ferramentas: (1) o sensoriamento remoto orbital de aerossóis minerais e clorofila-*a* em escala interanual; e (2) um experimento de fertilização, com poeira da Patagônia, realizado na Passagem de Drake, considerando fluxos estimados para a era moderna e para o último glacial. Após doze dias de bioensaio, os tratamentos de adição de poeira mostraram a elevação da clorofila-*a* e da abundância de células em níveis acima dos controles. Níveis intermediários e maiores de adição não diferiram entre si na intensidade de resposta biológica, separando-se apenas da menor adição. Esses resultados indicam que a poeira da Patagônia, mesmo nos fluxos atuais, é capaz de prover os micronutrientes escassos na coluna d'água, com potencial para deflagrar aumentos significativos de biomassa. Através da análise por sensoriamento remoto, identificamos uma região de alta correlação entre poeira e clorofila-*a*, que está localizada entre a Frente Subtropical e a Frente Polar, se estendendo da Argentina ao sul da África. Esta região difere das águas ao sul da Frente Polar pela menor profundidade da camada de mistura, menor concentração de silicatos, baixa biomassa de diatomáceas e, estima-se, maior estresse fisiológico devido à escassez de ferro e menor aporte oceânico deste nutriente. Em conjunto, essas características parecem criar condições que tornam a resposta biológica mais sensível à deposição de poeira mineral. Estes resultados lançam nova luz sobre o controle atual da produção primária na região e sobre a hipótese da regulação climática pelo fitoplâncton no Oceano Austral, mediado pela deposição de poeira da Patagônia.

Palavras-chave: Poeira mineral. Ferro. Fertilização. Oceano Austral. Patagônia.

ABSTRACT

The Southern Ocean is the larger ocean region where the macronutrients needed for primary production remain in high levels through the year. This condition is known as High Nutrient Low Chlorophyll (HNLC) and is conditioned, largely, by the relative shortage of micronutrients, particularly iron. Several experiments proved that the supply of iron to this system enhances biological production, increasing carbon fixation and, eventually, its exportation to deep waters. This phenomenon received much attention in the last 20 years due to its possible influence in the climate, through carbon cycle. The inverse relationship between the atmospheric CO_2 concentration and the mineral dust flux observed on the Central Antarctic glacial records suggest that atmospheric deposition may be an important source for the supply of micronutrients. However, the contribution of mineral dust deposition for the primary production in this region remains to be demonstrated and its possible hole in the climate system it's not yet conclusive. In the case of Atlantic Southern Ocean, that's influenced by Patagonia, the low modern flows of mineral dust and the low iron solubility associated with aluminum-silicate structure led many authors to state that oceanic sources of micronutrients are more determinants. However, experimental evidence are lacking. In the present work, we approach the study of fertilization of Atlantic Southern Ocean by Patagonian dust employing two different tools: (1) orbital remote sensing of mineral aerosols and chlorophyll-a on inter-annual scale; and (2) a fertilization experiment with Patagonian dust, carried through in Drake Passage, considering estimated flux for the modern era and for the last glacial. After twelve days of bioassay, the dust addition treatments showed increase on chlorophyll-*a* and cell abundance beyond controls levels. Intermediary and higher levels of addition didn't differ between each other regarding the intensity of biological response, separating only of the lower addition treatment. These results indicate that even modern Patagonia dust flux is capable of providing micronutrients that are scarce in the water column, with potential to deflagrate a bloom. Through remote sensing analysis we have identified a region with high correlation between dust and chlorophyll-*a*, that's located between the Subtropical Front and the Polar Front, extending from Argentina to south of Africa. This region differs from waters south of the Polar Front by means of a deeper mixed layer, lower silicate concentrations, low diatom biomass and, is estimated, greater iron physiological stress and lower iron oceanic supply. Together, these properties seem to create conditions to which biological response would be more sensible to dust deposition. These results cast new light over controls on modern primary production in the region and over the phytoplankton climatic regulation in the Southern Ocean, mediated by Patagonian dust deposition.

Keywords: Mineral dust. Iron. Fertilization. Southern Ocean. Patagonia.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - Distribuição espacial da concentração superficial de clorofila-*a*, nitrato e fosfato no Oceano Austral.....18

Figura 2 - Distribuição espacial do Fe em águas oceânicas e costeiras próximas à Península Antártica 19

Figura 3 - Esquema das forçantes ambientais atuantes no Oceano Austral no cenário de limitação e liberação da limitação por Fe 22

Figura 4 - Distribuição vertical do Fe em diferentes regiões oceânicas 23

Figura 5 - Distribuição espacial dos aportes oceânicos e atmosféricos de Fe e do Índice de Estresse por limitação de Fe no setor Atlântico do Oceano Austral 25

Figura 6 - Séries temporais de CO2, fluxo de Fe e fluxo de matéria orgânica nos últimos 1,2 Ma.....28

Figura 7 - Mapa de ventos sobre a Patagônia e o setor Atlântico do Oceano Austral.....30

Figura 8 - Emissão de poeira da Patagônia no dia 25 de abril de 2009, observado pelo sensor MODIS/Aqua.....31

Figura 9 - Composições de cor verdadeira mostrando uma seqüência de eventos de emissão pela Patagônia, entre março e junho de 2009.....32

Figura 10 - Climatologia da concentração superficial de clorofila-*a* observada sobre a Passagem de Drake entre os meses de outubro e novembro (1997-2010) 38

Figura 11 - Fotografias do sistema de coleta e bioensaio a bordo do NPo Maximiano 39

Figura 12 - Atenuação óptica na coluna d'água em função do comprimento de onda, da concentração de clorofila e da concentração de matéria orgânica dissolvida 45

Figura 13 - Microscopia de varredura e constituintes principais da amostras de solo da Patagônia 48

Figura 14 - Comparação de magnitude de tempestades de poeira na Patagônia e no Saara 51

Figura 15 - Esquema resumo do sistema de microcosmos usado no experimento 52
Figura 16 - Representação esquemática do deslocamento dos dados meteorológicos com o módulo Ensemble do Hysplit.....55
Figura 17 - Perfil de temperatura para o ponto de coleta observada pelo XBT.....56
Figura 18 - Variação temporal da absorbância em 665 nm no interior dos bioensaios.....57
Figura 19 - Distribuição da concentração superficial de clorofila na semana da coleta (23 a 30 de outubro de 2012) 59
Figura 20 - Geomorfologia e [Chl-*a*] para novembro e fevereiro na região de coleta 62
Figura 21 - Resultados do modelo Hysplit para as semanas anteriores à coleta 63
Figura 22 - Concentração de células e composição relativa do microfitoplâncton para os tratamentos a T0 e T12.....66
Figura 23 - Assinatura espectral de cenas com presença de poeira mineral e com baixa presença de nuvens e aerossóis 75
Figura 24 - Esquema representando o processo de emissão de poeira 80
Figura 25 - Limites superior e inferior do efeito artefato em função da concentração de clorofila-*a* e de poeira mineral 84
Figura 26 - Distribuição das áreas fonte estimadas para o setor meridional da América do Sul.....85
Figura 27 - Séries temporais anuais de AAI sobre áreas fonte de poeira mineral e de tefra no setor meridional da América do Sul 86
Figura 28 - Correlação anual entre [Chl-*a*] e AAI sobre a Patagônia para o período de 2003 a 2010.....88
Figura 29 - Indicação da ACC e frentes (Orsi et al., 1995), sobrepostas ao mapa de correlação entre [Chl-*a*] e AAI.....89
Figura 30 - Curvas de profundidade média da camada de mistura para o período de outubro a março sobrepostas ao mapa de correlação entre [Chl-*a*] e AAI 90
Figura 31 - A entrada e saída de massas de água no Oceano Austral.....92
Figura 32 - Série temporal do número de focos de queimada anuais ao sul de 30ºS sobre a América do Sul 95

Figura 33 - Comparação entre correlações da [Chl-*a*] com o aporte eólico e oceânico 96

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Amplitude de deposição média anual de poeira mineral estimada por modelos para a Passagem de Drake 49
Tabela 2 - Estimativa de adições de macronutrientes aos bioensaios pela solubilização da poeira mineral 68

LISTA DE SIGLAS E SIMBOLOS

[Chl-*a*]	Concentração de clorofila-*a* superficial inferida por sensoriamento remoto orbital.
µg	Micrograma (10^{-6} g)
µM	Micromolar (10^{-6} mol L^{-1})
AAI	*Absorptive Aerosol Index*
	Índice de Aerossol Absortivo
ACC	*Antarctic Circumpolar Current*
	Corrente Circumpolar Antártica
AOT	*Aerosol Optical Depth*
	Profundidade Óptica de Aerossóis
ASTR	*Along Track Scanning Radiometer*
AVHRR	*Advanced Very High Resolution Radiometer*
ca.	*Circa*
	Aproximadamente
cf.	*Confer*
	Ler também
Co	*Kobald*
	Cobalto
DOM	*Dissolved Organic Matter*
	Matéria Orgânica Dissolvida
DU	*Dobson Unit*
	Unidade Dóbson
ENVISAT	*Environment Satellite*
ESA	*European Space Agency*
	Agência Espacial Européia
e.g.	*Exempli gratia*
	Por exemplo
EP	*Earth Probe*
Fe	*Ferrum*
	Ferro

GIOVANNI	*Goddard Earth Sciences Data and Information Services Center Interactive Online Visualization and Analysis Infrastructure*
HN	Hemisfério Norte
HNLC	*High Nutrient Low Chlorophyll*
HS	Hemisfério Sul
Hysplit	*Hybrid Single Particle Lagrangian Integrated Trajectory Model*
INPE	Instituto Nacional de Pesquisas Espaciais
KNMI	*Koninklijk Nederlands Meteorologisch Instituut*
	Instituto Real de Meteorologia dos Países Baixos
LNLC	*Low Nutrient Low Chlorophyll*
m	Metro
Ma	*Mega annun*
	Milhões de anos
Mn	*Manganèse*
	Manganês
NDVI	*Normalized Difference Vegetation Index*
	Índice de Vegetação por Diferença Normalizada
nM	Nanomolar (10^{-9} mol L^{-1})
NOAA	*National Ocean and Air Administration*
NPo	Navio Polar
OMI	*Ozone Mapping Instrument*
OPERANTAR	Operação Antártica
PA	Poliamida (Nylon)
PAR	*Photosynthetic Active Radiation*
	Radiação Fotossinteticamente Ativa
PDMS	Polidimetilsiloxano (Silicone)
PF	*Polar Front*
	Frente Polar
PMMA	Polimetil-metacrilato (Acrílico)
PROANTAR	Programa Antártico Brasileiro
PTFE	Politetrafluoretileno (Teflon)
PVC	Policloreto de Vinila

SAF	*Subantarctic Front*
	Frente Subantártica
SCIAMACHY	*Scanning Imaging Absorption Spectrometer for Atmospheric Chartography*
SeaWiFS	*Sea-viewing Wide Field-of-view Sensor*
STF	*Subtropical Front*
	Frente Subtropical
TEMIS	*Tropospheric Emission Monitoring Internet Service*
TOMS	*Total Ozone Mapping Spectrometer*
TUV	*Tropospheric Ultraviolet and Visible Radiation Model*
UV	Radiação Ultravioleta
WFA	*World Fire Atlas*
XBT	*Expendable Bathythermograph*
	Batitermógrafo descartável
Zn	*Zink*
	Zinco

SUMÁRIO

INTRODUÇÃO 17
1 ABORDAGEM POR INCUBAÇÂO EM MICROCOSMO 34
1.1 **Fundamentação Metodológica: Experimentos em Microcosmos** 34
1.2 **Material e Métodos** 36
1.2.1 Visão Geral 36
1.2.2 Área de Coleta 37
1.2.3 Aparato Experimental 38
1.2.4 Pré-tratamento 41
1.2.5 Cálculo da Atenuação Ótica 43
1.2.6 Amostras de Solo da Patagônia 46
1.2.7 Níveis de Tratamento 47
1.2.8 Técnicas de Análise 52
1.2.8.1 Concentração de Clorofila 52
1.2.8.2 Abundância e Composição do Fitoplâncton 53
1.2.8.3 Trajetórias de Massas de Ar 54
1.3 **Resultados e Discussão** 56
1.4 **Conclusões do Experimento em Microcosmo** 69
2 ABORDAGEM POR SENSORIAMENTO REMOTO 72
2.1 **Fundamentação Metodológica: Sensoriamento Remoto Orbital** 72
2.2 **Métodos** 73
2.2.1 Visão Geral 73
2.2.2 Índice de Aerossóis Absortivos 74
2.2.3 Definição das Áreas Emissoras 79
2.2.4 Índice de Biomassa Fitoplanctônica 81
2.3 **Resultados e Discussão** 85
2.4 **Conclusões do Sensoriamento Remoto Orbital** 98
3 CONCLUSÃO GERAL 100
4 CONSIDERAÇÕES FINAIS 102
REFERÊNCIAS 105
APÊNDICE A - Modelo Bio-ótico de Baker e Simth (1982) 122
APÊNDICE B - Processamento de Dados Remotos 124

INTRODUÇÂO

Controles da Produção Primária no Oceano Austral

Em contraste com a maioria das regiões oceânicas do globo, onde os macronutrientes são prontamente consumidos pela produção biológica (Watson e Lefèvre 1999), no Oceano Austral, as concentrações de nitrato (NO_3^-) e fosfato (PO_4^{3-}) permanecem elevadas por todo ano (Figuras 1A e B; Boyd et al. 2007).

Comparativamente, enquanto algumas regiões do Oceano Austral apresentam grande acúmulo sazonal de biomassa (e.g., Blain et al. 2007; Pollard et al. 2007), a maioria das áreas permanece com baixas concentrações mesmo durante a primavera e o verão (Figuras 1A e B). Esta condição ficou conhecida como *High Nutrient Low Chlorophyll* [1] (HNLC), indicando a subutilização dos nutrientes pelos produtores primários (Watson e Lefèvre 1999; Boyd et al. 2007).

Essas observações foram realizadas ainda na primeira metade do século XX (Ruud 1930; Hart 1934), quando os padrões de abundância do fitoplâncton e concentração de macronutrientes na Antártica foram explicados por um conjunto de condições físicas e químicas, notadamente a irradiância, a estratificação da coluna d'água e a concentração de micronutrientes, principalmente o ferro (Hart 1934).

A condição HNLC também foi encontrada para o Pacífico equatorial e subártico, onde os primeiros estudos modernos foram conduzidos na tentativa de revelar os controles da produção primária nestas regiões (Martin e Gordon 1988), com foco na limitação por micronutrientes.

A hipótese de que micronutrientes poderiam limitar a produção primária havia sido proposta pela observação de que diatomáceas mostravam maior crescimento em bioensaios com adição de filtrados de ferro ou solo (referências em Hart 1934) e, posteriormente, que maiores níveis de biomassa foram observados na Antártica apenas para áreas sobre maior influência costeira (Hart 1942). Mas o conhecimento sobre a distribuição oceânica de ferro (Fe) e outros metais-traço necessários para

---

[1] "Altos Nutrientes e Baixa Clorofila", em uma tradução livre.

fisiologia celular, como manganês (Mn), cobalto (Co) e zinco (Zn), ainda era escassa.

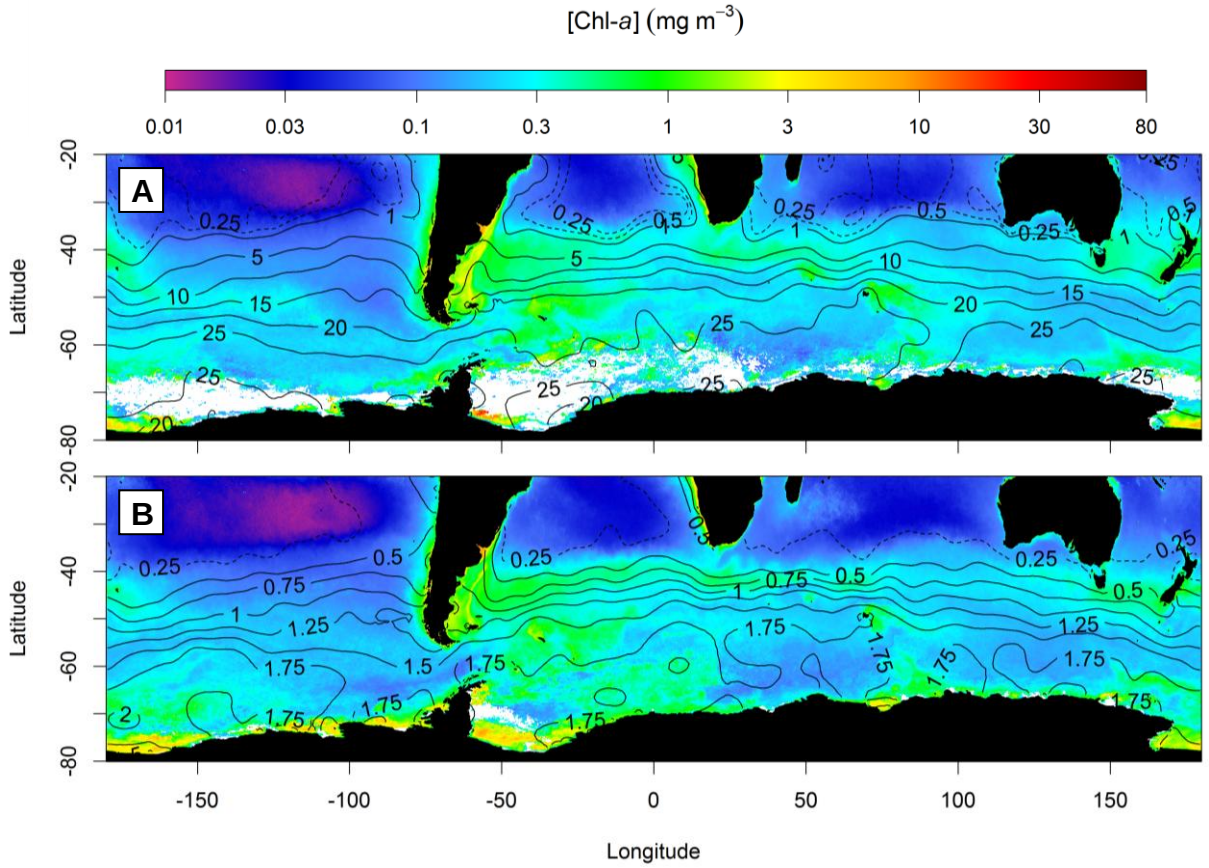

Figura 1 – Distribuição da concentração superficial de clorofila-*a*, nitrato e fosfato no Oceano Austral.
Legenda: Dados de clorofila para a primavera (A) e para o verão (B) austrais, sobrepostas pelas curvas de concentração superficial anual de nitrato (A) e fosfato (B), em micromolar (µM). Notar a predominância de regiões com ~ 0,3 mg m^{-3} de clorofila-*a*.
Fonte: Dados de clorofila do SeaWiFS (Feldman e McClain 2010) e de nutrientes do *World Ocean Atlas* 2009 (Garcia et al. 2010).

A hipótese da regulação por micronutrientes permaneceu controversa até a segunda metade do século XX, devido às observações de elevadas concentrações no oceano, em padrão aparentemente aleatório, que mais tarde se descobriu serem fruto de técnicas inadequadas de mensuração (Martin e Gordon 1988; Martin 1991). Com novas técnicas introduzidas na década de 70 (Bruland et al. 1979), observou-se concentrações de Fe, por exemplo, de apenas 0,16 nanomolar (nM) nas áreas oceânicas do Oceano Austral, em contraste com > 7 nM nas zonas costeiras (Figura 2; Martin et al. 1990b; Nolting et al. 1991). A nova distribuição dos metais-traço mostrou um destacado contraste entre concentrações oceânicas e costeiras,

especialmente para o Fe e o Mn, necessários para o fitoplâncton em maior quantidade por unidade de carbono que os demais micronutrientes (Morel et al. 1991).

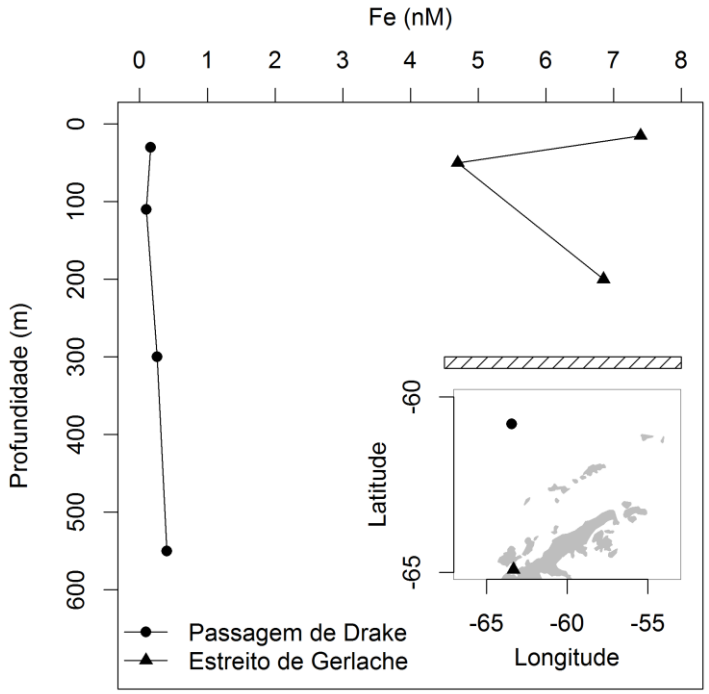

Figura 2 – Distribuição espacial do Fe em águas oceânicas e costeiras próximas à Península Antártica.
Fonte: Adaptado de Martin et al. (1990b).

Os resultados de experimentos de incubação em microcosmo com adição de micronutrientes solúveis realizados no Pacífico subártico, mostraram forte efeito sobre os produtores primários. Ocorreu grande acúmulo de biomassa, remoção dos macronutrientes e alteração da composição do fitoplâncton para o domínio de diatomáceas nos tratamentos, enquanto que os controles em geral permaneceram relativamente próximos às condições iniciais (Martin et al. 1989; Coale 1991). Estes resultados foram muito destacados para os tratamentos com adição de Fe, enquanto um efeito uma ordem de grandeza menor foi observado para os demais micronutrientes (e.g., Coale 1991).

O Fe é um micronutriente de destaque porque ao mesmo tempo em que compõe diversas vias bioquímicas centrais da fisiologia celular (Geider e La Roche 1994), sua espécie predominante em condições oxidantes, o Fe^{3+}, é largamente insolúvel no pH básico (~ 8) da água do mar (Zhuang et al. 1990). Assim, apesar de ser o quarto elemento mais abundante da crosta terrestre, sendo introduzido nas

plataformas continentais em grandes quantidades pela descarga fluvial e erosão costeira, é em grande parte precipitado da coluna d'água antes de atingir águas oceânicas, resultando em concentrações sub nanomolares (< 1 nM).

Estes estudos também mostraram, no entanto, que as concentrações reduzidas de Fe não são limitantes para o nano e picofitoplâncton local (< 20 µm), que mostrou alta produção primária, mas incapaz de consumir os macronutrientes e acumular biomassa devido à intensa herbivoria do zooplâncton (Martin 1991). Esse resultado deriva de um conjunto de condições que interagem para favorecer organismos menores, como: (1) alta relação superfície volume e do baixo requerimento celular de Fe por esses organismos (Morel e Rueter 1991); e (2) a maior demanda de Fe para organismos > 20 µm para síntese de clorofila quando em condições da baixa irradiância (Sunda e Huntsman 1997; Timmermans et al. 2005), características de ambientes em altas latitudes. Ou seja, apenas o microfitoplâncton, em especial as diatomáceas, pareciam limitadas pelas concentrações ambientais de Fe. Por outro lado, as diatomáceas apresentam maior defesa contra a herbivoria pelo microzooplâncton, devido a sua frústula de sílica. Assim, com a liberação da limitação por Fe, as diatomáceas apresentam taxa de crescimento mais elevada que seus herbívoros do mesozooplâncton, escapando do controle da herbivoria e acumulando biomassa (Irigoien 2005).

Para o Oceano Austral, experimentos do mesmo tipo conduzidos na Passagem de Drake e nos mares de Wedell, Scott e Ross, em geral mostraram resultados similares, com ainda maior destaque para o efeito do Fe em relação aos dos demais micronutrientes (De Baar et al. 1990; Martin et al. 1990a; Buma et al. 1991; Helbling et al. 1991). Em contraste com a maioria dos experimentos do Hemisfério Norte (HN), porém, as incubações ao redor da Antártica mostraram elevado crescimento dos controles, em alguns casos, sem separação dos tratamentos mesmo em águas nitidamente HNLC (De Baar et al. 1990; Helbling et al. 1991).

Nestes locais, freqüentemente a concentração inicial de Fe esteve acima de 1 nM, limite observado por Martin et al. (1991) para remover a condição HNLC. Como ressaltaram De Baar et al. (1990), os experimentos de microcosmos realizados implicaram em níveis maiores de iluminação, representaram uma "camada de mistura" estável e removeram em grande parte a predação pelo abundante micro e mesozooplâncton, capaz de herbivoria sobre as diatomáceas (Irigoien 2005). O

crescimento do controle, por tanto, indica que esses fatores também precisam ser considerados para o Oceano Austral. Esses resultados não são contraditórios se considerados suas posições espaciais, com águas mais ao norte e distantes das zonas de influência costeira na Antártica mostrando padrões iguais aos observados para as áreas HNLC do HN. Ou seja, tornaram claro que o Fe não é o único e em alguns casos nem o mais importante fator regulador da produção primária no Oceano Austral, principalmente em águas com influência costeira, que podem se estender por quilômetros sobre áreas oceânicas (Measures et al. 2012).

Estas observações, associadas às limitações de bioensaios em microcosmos, apontaram para a necessidade de estudos *in situ*, onde a complexidade dos fatores físicos e interações biológicas pudessem ser observadas para avaliar o papel do Fe nos ecossistemas reais. Diversos destes experimentos foram realizados desde então, onde estações oceanográficas sob a influência de elevações do fundo oceânico foram ocupadas ou toneladas de Fe solúvel foram despejados sobre áreas ~100 km^2 do Oceano Austral (revisões em De Baar et al. 2005; Boyd et al. 2007). Novamente um contraste foi encontrado, onde regiões no Pacífico apresentaram em geral maior resposta que regiões no Oceano Austral, que também teve respostas claras à adição de Fe, mas em menor magnitude.

No Oceano Austral, o forte sistema ciclônico de ventos de oeste cria camadas de mistura profundas, reduzindo a irradiância percebida pelo plâncton, e as baixas temperaturas aumentam o tempo de resposta biológica (De Baar et al. 2005). No entanto, o sistema de fortes ventos de oeste também gera altas taxas de diluição, que rapidamente reduzem a concentração de Fe adicionado para níveis anteriores à adição e ao mesmo tempo redistribuem o plâncton, reduzindo a concentração de clorofila e biomassa (Coale et al. 2004). Este fator também compõe a diferença na magnitude de resposta biológica observada entre o Pacífico norte e o Oceano Austral (De Baar et al. 2005). Portanto, apesar da menor resposta, estas observações forneceram a comprovação definitiva de que para vastas áreas do Oceano Austral a adição de Fe poderia promover o rápido acúmulo de biomassa e desenvolvimento das diatomáceas.

A sinergia entre as condições de irradiância, limitação por Fe e herbivoria criando a condição HNLC no Oceano Austral é esquematizada na Figura 3. Em condições normais (Figura 3A), a baixa irradiância e baixa concentração de Fe são desfavoráveis à produção do micorfitoplâncton, enquanto que o nano e

picofitoplâncton, não afetados pela limitação de luz e micronutrientes, têm sua produção consumida por herbívoros do nano e microzooplâncton. Com a remoção da limitação por Fe para os produtores primários (Figura 3B), mesmo com baixa irradiância o fitoplâcton de todas as classes de tamanho encontra condições favoráveis de produção, porém o mesozooplâncton, principal herbívoro do microfitoplâncton tem ciclo de vida mais lento e não consegue aumentar seu consumo na mesma taxa de aumento da produção, resultando em acúmulo de biomassa e em uma alteração da dominância do fitoplâncton para diatomáceas.

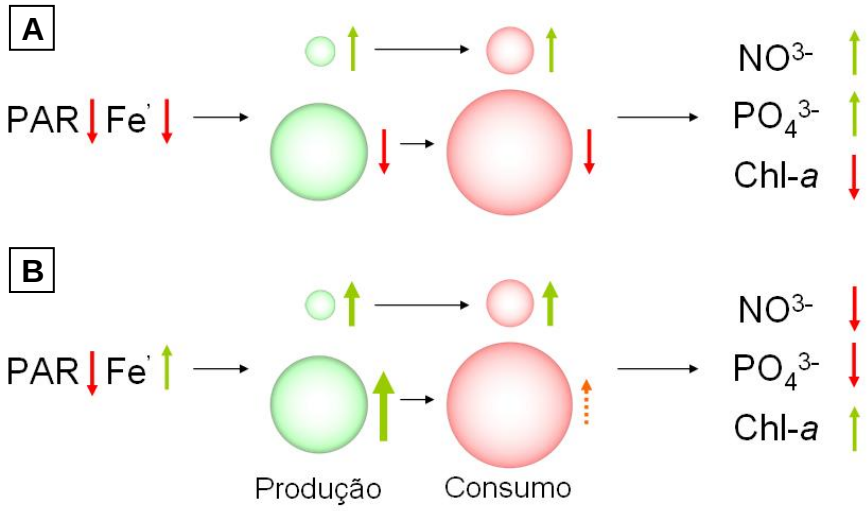

Figura 3 – Esquema das forçantes ambientais atuantes no Oceano Austral no cenário de limitação (A) e liberação da limitação por Fe (B).
Legenda: PAR representa a energia solar fotossinteticamente ativa, Fe' representa as concentrações das diferentes espécies de Fe e Chl-*a* representa a concentração de clorofila-*a* como uma medida de biomassa. O acúmulo de biomassa no cenário de liberação da limitação por ferro ocorre em grande parte pelo atraso de resposta no consumo pelo mesozooplâncton (seta laranja tracejada), que não é capaz de crescer na velocidade do aumento da produção do microfitoplâncton.

A questão se volta então para quais seriam os fatores que controlam o aporte de Fe, e por conseqüência, a produção biológica. As fontes de Fe, e seus moduladores, ganharam grande atenção devido à relação do Oceano Austral com o ciclo do carbono. As águas polares e subpolares são as principais regiões do oceano de troca entre as águas superficiais, em equilíbrio com a atmosfera, e as águas profundas, que representam o maior reservatório de carbono (Watson e Lefèvre 1999). Assim, fatores que possam intensificar a produção biológica no Oceano Austral, a maior região HNLC, poderiam potencialmente remover CO_2 do

sistema oceano superficial-atmosfera, pela exportação de detritos orgânicos da superfície, influenciando o clima.

Evidências de que a fertilização induzida por aporte de Fe resultaria na exportação de carbono para águas profundas, no entanto, foram menos concretas (Boyd et al. 2007). Recentemente, porém, Smetacek et al. (2012) foram capazes de demonstrar de maneira convincente este processo ocorrendo no Oceano Austral.

Para regiões HNLC distantes da influência costeira, as principais fontes de "novo" Fe para a coluna d'água são: (1) fontes oceânicas, pela difusão, mistura vertical e ressurgência; (2) advecção de águas costeiras; e (3) fontes atmosféricas, pela deposição úmida (precipitação) ou seca de poeira mineral.

O Fe apresenta uma distribuição vertical típica de nutrientes (Figura 4), com baixas concentrações em águas superficiais, onde é consumido, e maiores concentrações após a zona eufótica, onde é remineralizado pela decomposição orgânica (Johnson et al. 1997; Boyd e Ellwood 2010). O Fe também pode ser reduzido a Fe^{2+} nos sedimentos, aumentando sua concentração próximo ao fundo (De Baar et al. 1990). Assim, processos de mistura vertical, ressurgência e difusão podem suprir a camada eufótica com "novo" Fe, com evidências apontando que o ressurgência seria a principal fonte para o Oceano Austral (Klunder et al. 2011).

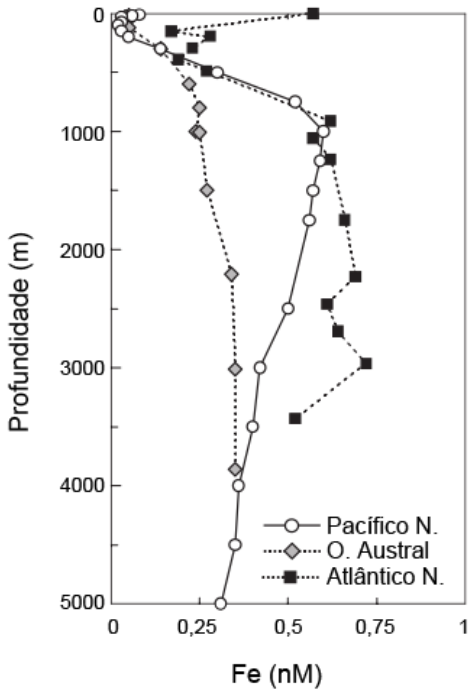

Figura 4 – Distribuição vertical do Fe em diferentes regiões oceânicas.
Fonte: Adaptado de Boyd e Ellwood (2010).

Por outro lado, a poeira mineral representa uma forma eficiente de transporte de sedimentos para áreas oceânicas, sendo o segundo aerossol mais abundante na atmosfera, depois do *spray* marinho (Kaufman et al. 2002). A poeira mineral é primariamente emitida em regiões áridas onde o clima seco favorece a formação de bacias endorreicas, regiões de drenagem interna que sazonalmente secam, expondo sedimento fino à ação dos ventos (Prospero et al. 2002; Elmore et al. 2008). A poeira mineral, em contraste com a erosão costeira e o aporte fluvial, pode inserir sedimentos diretamente em áreas profundas do oceano, além da plataforma continental. Para o Oceano Austral, estimativas recentes apontam para a entrada de ~ 52 Tg poeira ano^{-1} (Huneeus et al. 2011), que se considerados sua composição de ~3,5% de Fe (Duce e Tindale 1991), indicam o aporte de 1,8 Tg Fe ano^{-1}.

Estas fontes, oceânica e atmosférica, estão representadas nas Figuras 5A e B. A análise quantitativa de ambas as fontes, no entanto, é difícil. Modelos de deposição atmosférica de poeira não estão suficientemente validados e são em geral calibrados contra (e.g., Tegen e Fung 1994) ou derivados de (e.g., Duce et al. 1991) concentrações atmosféricas, com poucos dados nas altas latitudes (> 40º) do Hemisfério Sul (HS). Modelos de aporte de Fe por processos oceânicos carecem de medidas de concentração de Fe na coluna d'água e são derivados pela correlação com outro nutriente com distribuição vertical similar (e.g., Fung et al. 2000).

Outra questão fundamental é que, apesar de a poeira mineral conter ~3,5% de Fe, a maior fração deste material pode estar inacessível para uso biológico. Acredita-se que em geral apenas a fração dissolvida do Fe poderia ser diretamente captada pelos organismos (Boyd et al. 2010) e, desse componente, apenas a fração de Fe^{2+} (Zhu et al. 1997). Mas existe pouca certeza de qual fração é de fato biodisponível, sendo comum a suposição de que esta fração é equivalente à fração solúvel (Mahowald et al. 2009; Boyd et al. 2010). Ainda existe bastante incerteza em relação a esta fração, que varia entre ordens de magnitude, em parte devido à inconsistência metodológica nos ensaios de solubilidade (Mahowald et al. 2009).

O efeito da solubilidade da poeira mineral sobre a importância relativa à fontes oceânicas pode ser observado nas Figuras 5A e B, onde a Figura 5B apresenta a contribuição eólica para 10% de solubilidade; para 1% de solubilidade, o aporte eólico seria uma ordem de grandeza menor que o apresentado, significando um aporte menor ou equivalente ao oceânico principalmente abaixo de 50ºS. As Figuras 5C e D mostram o efeito da solubilidade na limitação por Fe no Oceano

Austral. Estas imagens mostram a modelagem de um índice de estresse por escassez de Fe (Fung et al. 2000), mantendo o aporte oceânico constante e variando a solubilidade da poeira mineral entre 10% (C) e 1% (D).

Contudo, alguns experimentos preliminares realizados com amostras de poeira mineral (Martin et al. 1989) e a observação fortuita de uma tempestade de poeira sobre o Pacífico subártico (Bishop et al. 2002), forneceram provas materiais de que a poeira, nos fluxos observados atualmente, é capaz de eventualmente fornecer o Fe limitante para essas regiões no HN. O papel da via eólica em fornecer metais traço limitantes para a coluna d'água no Oceano Austral, no entanto, ainda permanece em intenso debate (e.g., Cassar et al. 2007; Boyd et al. 2010; Johnson et al. 2011).

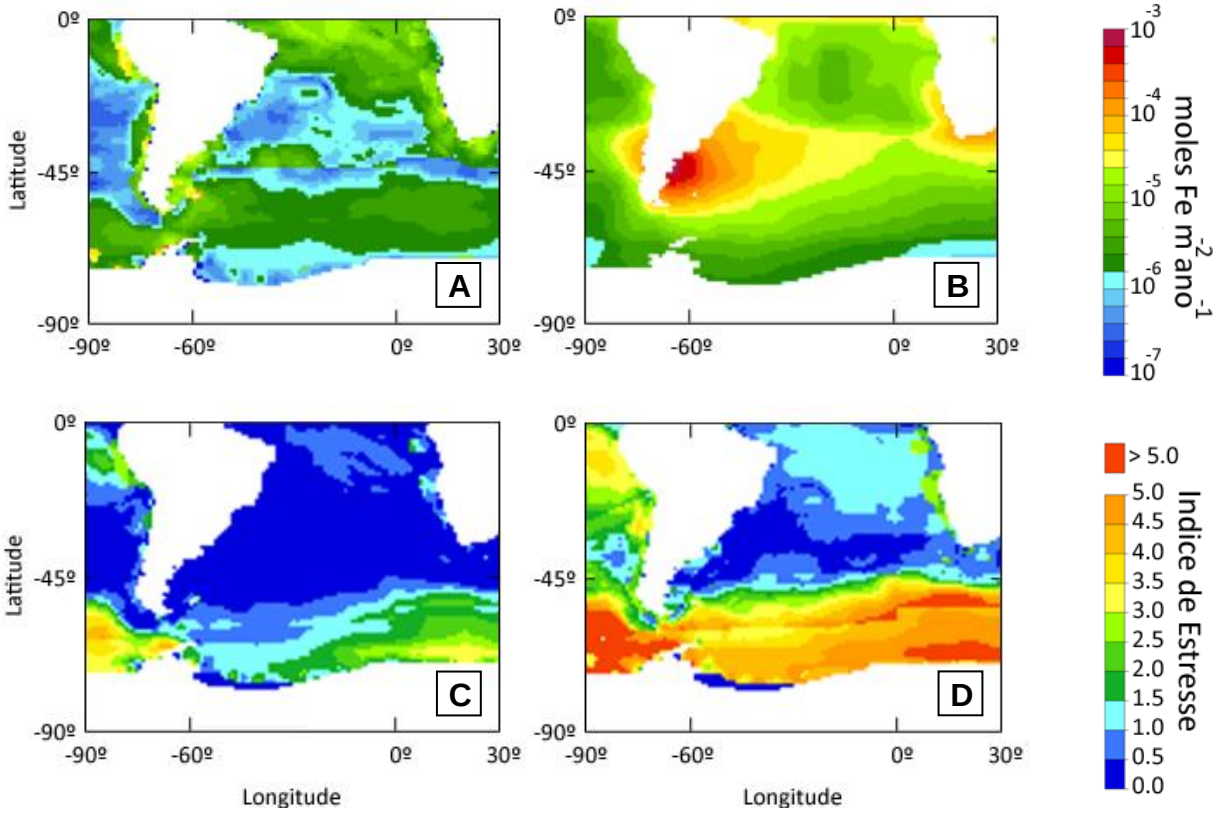

Figura 5 – Distribuição espacial dos aportes oceânicos e atmosféricos de Fe e do Índice de Estresse por limitação de Fe no setor Atlântico do Oceano Austral.
Legenda: (A) Estimativa de aporte por via oceânica; e (B) por via eólica, considerando 10% de solubilidade. (C) Índice de Estresse no cenário de 10% de solubilidade; e (D) no cenário de 1% de solubilidade. Índice de Estresse calculado como a diferença entre o aporte total e a demanda.
Fonte: Adaptado de Fung et al. (2000).

Para a Patagônia, por exemplo, principal fonte influenciando o setor Atlântico do Oceano Austral (Li et al. 2008), acredita-se que a solubilidade seja baixa (e.g., Johnson et al. 2010), o que aliado a baixos fluxos modernos, resultaria em reduzida influência no Oceano Austral (Meskhidze et al. 2007; Johnson et al. 2011).

A solubilidade da poeira mineral na água do mar é em larga escala desconhecida e dependente das condições oceânicas (Baker et al. 2006), particularmente a concentração de moléculas orgânicas dissolvidas, que agem como quelantes naturais, mantendo o Fe^{3+} em solução (Johnson et al. 1997). Assim, em geral é estudada a extração em ambiente ácido (pH < 1). Essa extração é considerada equivalente à fração solubilizada a pH elevados após longo tempo (semanas) de exposição na coluna d'água (Boyd et al. 2010). Estes ensaios são escassos para o setor Atlântico do Oceano Austral, mas foram realizados sobre áreas costeiras da Patagônia (Gaiero et al. 2003), onde se encontrou a solubilidade variando entre 7 e 10% para o aerossol. Ressaltamos, entretanto, a incerteza quanto à real fração biodisponível.

Devido à dificuldade de obter informações concomitantes de eventos de deposição de poeira e da resposta biológica associada a esse aporte, nosso conhecimento da interação poeira-biota para essa região, no período atual, deriva de modelos numéricos e sensoriamento remoto. Com essas ferramentas, existem evidências apontando tanto para um efeito claro da poeira em vastas regiões do Oceano Austral (Erickson et al. 2003; Cassar et al. 2007), quanto para sua ausência (Meskhidze et al. 2007; Johnson et al. 2011). Estes resultados contraditórios recentes são fruto da falta de dados reais de fluxo, biodisponibilidade e interação poeira-oceano e o debate sobre o controle atual de fontes de poeira atmosférica sobre o Oceano Austral tem permanecido em grande parte, especulativo.

Acoplamento entre o Ciclo da Poeira e o Clima no Pleistoceno

A deposição de poeira também pode ter um impacto na produção deste sistema em escalas de tempo maiores, com implicações para as variações climáticas do Pleistoceno (de 2,6 a 0,01 Ma).

Análises de testemunhos de gelo na Antártica central, mostram que durante os períodos recentes de glaciação, o fluxo de poeira mineral e a concentração de CO_2 na atmosfera estão inversamente relacionados (Figuras 6A, 6B e 6C; Maher et al. 2010), com fluxos uma ordem de grandeza maiores dos que os atuais. Esta observação, considerando a extensa área HNLC do Oceano Austral e a sua influência sobre a regulação do CO_2 atmosférico, levou Martin (1990) a propor que o aporte de Fe pela poeira mineral sobre o Oceano Austral poderia ser uma das forças motoras das glaciações. Esta hipótese ficou conhecida como a “Hipótese do Ferro”, embora devesse ser mais propriamente denominada de “Hipótese da Poeira Mineral”.

A relação entre o aporte de micronutrientes pela poeira e o CO_2 pode ser dirigida por ambos componentes, mas no modelo atual mais aceito (Maher et al. 2010; Martínez-Garcia et al. 2011), a poeira atuaria apenas como retroalimentação positiva à alteração já iniciada do clima pela redução no CO_2.

Por exemplo, variações no fluxo de poeira para a Antártica poderiam ser explicadas pela redução da temperatura e do CO_2. O clima mais frio e seco causaria a expansão das áreas emissoras sobre os continentes, e a redução do nível do mar teria feito surgir novas áreas de emissão, expondo os sedimentos da plataforma continental (Iriondo 2000). A redução da concentração de CO_2 também poderia contribuir diretamente para restringir ainda mais a cobertura vegetal das áreas áridas, removendo barreiras para erosão eólica (Mahowald et al. 1999). E, por fim, o clima mais seco favoreceria o transporte a longa distância, reduzindo a remoção úmida da atmosfera, permitindo maiores fluxos sobre regiões oceânicas e sobre a Antártica (Lunt e Valdes 2002).

Assim, o maior fluxo de poeira e, portanto, de metais-traço para o Oceano Austral e outras regiões HNLC poderia permitir a utilização completa dos macronutrientes, alterando a composição do fitoplâncton dos oceanos para dominância de diatomáceas e aumentando a exportação de carbono (Figura 6B, 6C e 6D). Este processo explicaria ao menos parte da redução do CO_2 atmosférico durante as glaciações. Esta hipótese reforça a idéia da importância da deposição da poeira mineral no clima atual, quando a condição HNLC seria o resultado dos baixos fluxos modernos.

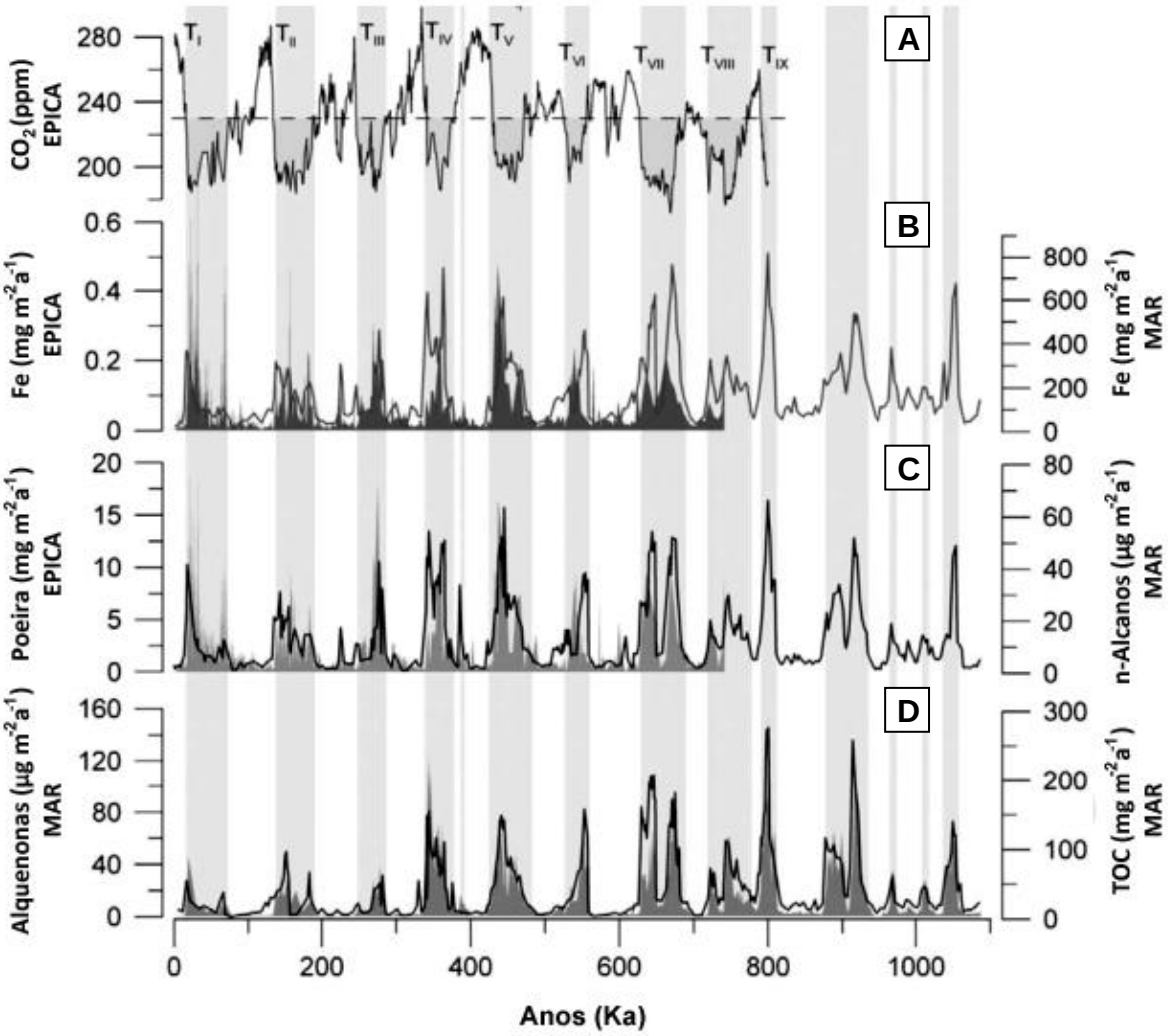

Figura 6 – Séries temporais de CO_2, fluxo de Fe e fluxo de matéria orgânica nos últimos 1,2 Ma.
Legenda: "EPICA" representa dados para testemunhos de gelo coletados na Antártica e "MAR" representa dados para sedimentos marinhos coletados no setor Atlântico do Oceano Austral. (A) Série temporal de CO_2; (B) Fluxo de Fe sobre a Antártica (linha cinza) e sobre o oceano (curva preenchida em cinza escuro); (C) Fluxo de poeira sobre a Antártica (linha preta) e de n-alcanos sobre o oceano (curva preenchida em cinza intermediário); (D) taxa de acumulação anual de Alquenonas (linha preta) e carbono orgânico total (TOC; curva preenchida em cinza intermediário) sobre o fundo oceânico, ambos usados como *proxy* para exportação de matéria orgânica da superfície. Alquenonas são compostos orgânicos de difícil degradação produzidos por cocolitoforídeos e n-alcanos derivam da abrasão da poeira sobre a cera cuticular de plantas terrestres.
Fonte: Adaptado de Maher et al. (2010).

Contudo, a Hipótese do Ferro deve ser decomposta em três componentes: (1) A produção na área HNLC do Oceano Austral é regulada principalmente pela biodisponibilidade de Fe; (2) a produção intensificada pelo aporte de Fe é exportada para águas profundas, removendo CO_2 do sistema oceano superficial – atmosfera; e

(3) que a poeira mineral é capaz de suprir o Fe biodisponível necessário para a coluna d'água.

Como apresentado anteriormente, o primeiro componente foi largamente comprovado com experimentos e observações para várias regiões do Oceano Austral, enquanto que o segundo componente apenas recentemente parece ter recebido confirmação. Por exemplo, dados recentes de sedimentos marinhos coletados no setor Atlântico do Oceano Austral, na região norte da Corrente Circumpolar Antártica, mostram níveis maiores de poeira e de exportação de opala (derivada da frústula de diatomáceas) e alquenonas (produzido por cocolitoforídeos), durante os períodos glaciais (Martínez-Garcia et al. 2011).

Esta região está sob influência da zona de deposição da Patagônia (Li et al. 2008), que também é reconhecida como a principal contribuinte para a poeira mineral nos testemunhos de gelo da Antártica central (Basile et al. 1997). É também apenas para esse setor do Oceano Austral que os sedimentos oceânicos mostram aumento na exportação de opala nos períodos glaciais (Maher et al. 2010). Em conjunto essas informações ressaltam ao mesmo tempo a importância da Patagônia e do setor atlântico do Oceano Austral para a inter-relação entre poeira mineral, produção primária e clima.

Apesar dos dados de Martínez-Garcia et al. (2011) oferecerem uma evidência indireta para o terceiro componente da hipótese de Martin (1990), Maher et al. (2010) sugerem que outras fontes de sedimento são tão prováveis quanto a poeira mineral para este local. Portanto, assim como a relação poeira-oceano no presente, ainda falta evidência direta do acoplamento biogeoquímico entre os componentes deste sistema para as glaciações. É desconhecido, por exemplo, se mesmo os fluxos glaciais de poeira emitida pela Patagônia poderiam ter causado o efeito observado nos registros sedimentares do Atlântico/Oceano Austral.

Fontes de Poeira na Patagônia

A Patagônia é uma região de planalto, localizada principalmente em território argentino, entre 38 e 52ºS, sendo limitada à oeste pelos Andes, à leste pelo Oceano Atlântico/Oceano Austral. Seu clima é determinado pela combinação de um sistema

persistente e intenso de ventos de oeste (Figura 7) e pelos Andes, que condicionam a precipitação orográfica da umidade vinda do Pacífico sobre o setor chileno, resultando em um clima seco na região (Paruelo et al. 1998b).

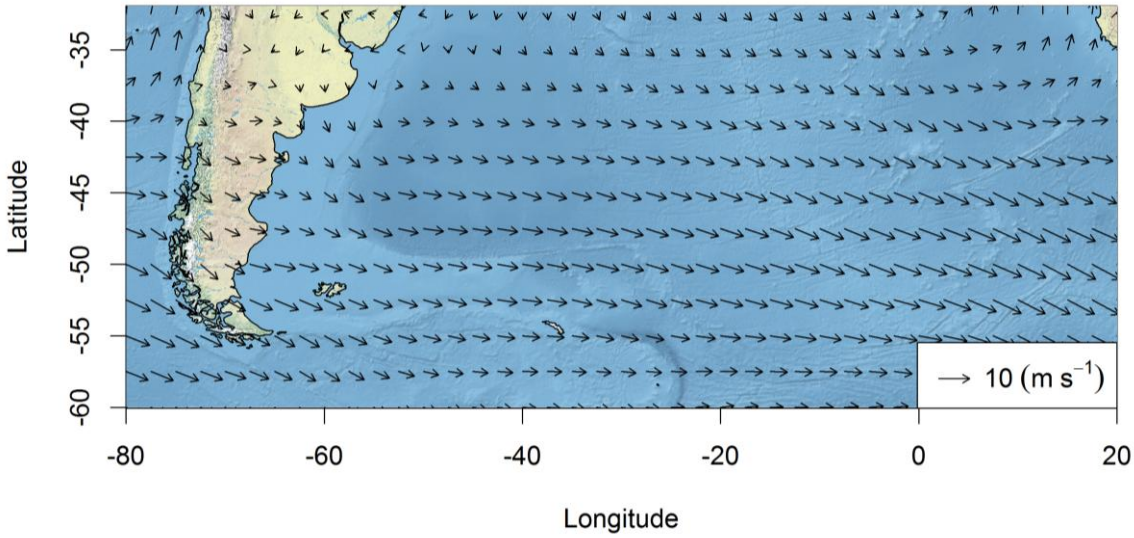

Figura 7 – Mapa de ventos sobre a Patagônia e o setor Atlântico do Oceano Austral. Média climatológica anual.
Fonte: Dados de vento obtidos do projeto de Reanálise NCEP/NCAR (Kalnay et al. 1996).

Devido à baixa precipitação anual, concentrada no inverno, cerca de 70% da área tem drenagem interna, criando sítios de acúmulos de sedimento. Com o déficit de umidade na primavera e no verão esses sedimentos ficam expostos para a erosão eólica (Figura 8). O clima seco e frio resulta em uma vegetação esparsa, dominada por gramíneas e arbustos, facilitando a ação do vento sobre a superfície.

O forte sistema dos ventos de oeste tem maior freqüência de calmarias no inverno, mas sendo intenso e presente por todo o ano, com média de 40 km h^{-1} (Paruelo et al. 1998b; Gaiero et al. 2003). Este sistema se intensifica no verão, com velocidades superiores a 100 km h^{-1} (Gaiero et al. 2003).

Em conjunto esses fatores contribuem para criar condições propícias para a emissão de poeira mineral, principalmente durante o verão e outono, eventualmente com grandes tempestades de poeira (Figura 9).

O clima árido, mesmo nas zonas costeiras, condiciona ainda pouca remoção úmida do aerossol pela chuva, permitindo que a poeira seja transportada por maiores distâncias no oceano (Gaiero et al. 2003). Também devido ao clima árido, em conjunto com presença de reservatórios de origem glacial e antrópica que retém

materiais em suspensão, 90% do sedimento do interior da Patagônia é exportado pela via eólica, em contraste com a via fluvial (Gaiero et al. 2003). Existe menor certeza de importância relativa da erosão costeira, que pode ser responsável por mais de 50% do total dos sedimentos emitido pelas áreas interiores e costeiras da Patagônia (Pierce e Siegel 1979; Gaiero et al. 2003). Porém, apesar da maior parte do material da via eólica se depositar sobre a extensa plataforma continental argentina, como as outras fontes, a poeira pela via atmosférica é capaz de atingir o oceano aberto em pouco mais de 24 horas de transporte (Gassó e Stein 2007).

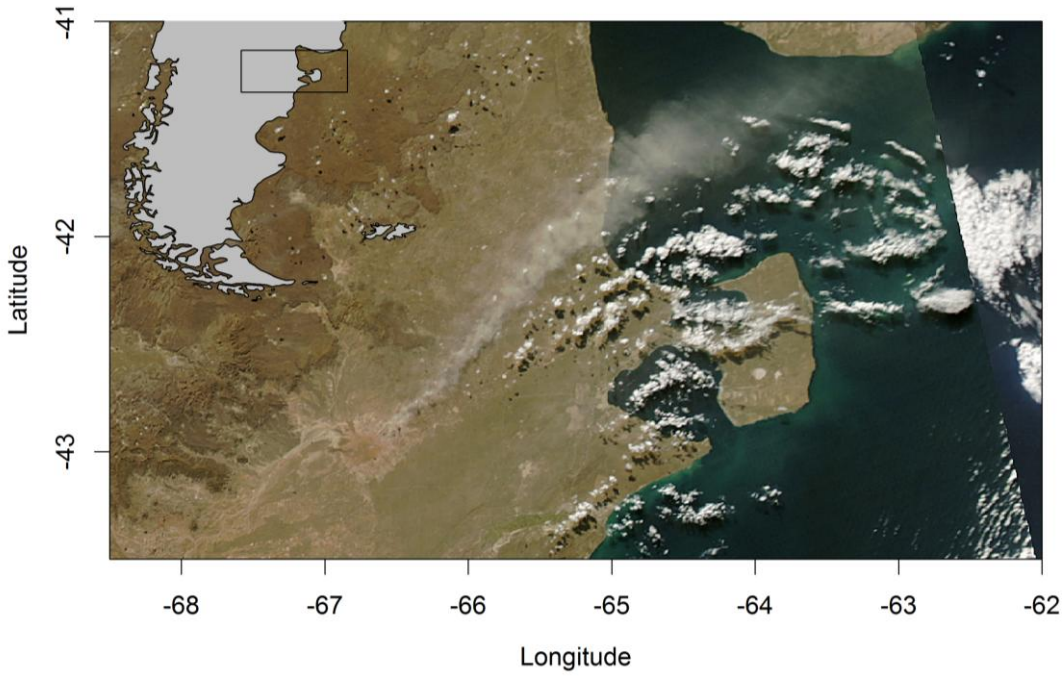

Figura 8 – Emissão de poeira da Patagônia no dia 25 de abril de 2009, observado pelo sensor MODIS/Aqua.
Nota: Destaque mostra região nordeste da Patagônia, com uma pluma partindo de um leito seco.
Fonte: Imagens em cor verdadeira obtidas do projeto *Land Atmosphere Near Real-time Capability for EOS* (LANCE).

Gaiero et al. (2003, 2004) realizaram uma ampla caracterização do solo das áreas fonte de poeira mineral e do aerossol na costa da Patagônia. Estes materiais contêm em média cerca de 4,2 e 3,7% de Fe, sendo destes 2 e 9% solúveis, respectivamente.

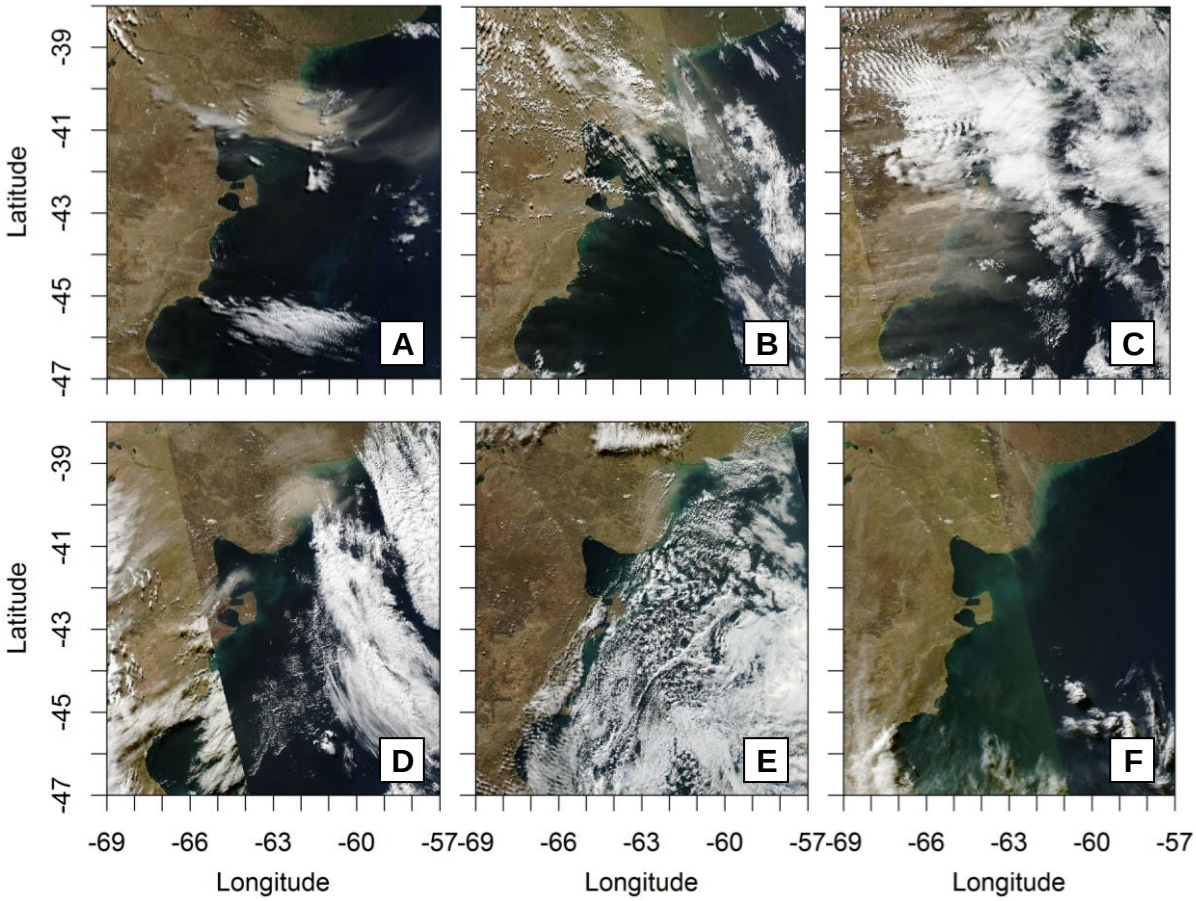

Figura 9 – Composições de cor verdadeira (645, 553, 465 nm) mostrando uma seqüência de eventos de emissão pela Patagônia, entre março e junho de 2009.
Legenda: Da esquerda para a direita: dias 28 de março (A), 2 (B), 5 (C) e 23 de abril (D), 31 de maio (E) e 12 de junho (F).
Fonte: Imagens em cor verdadeira obtidas do projeto *Land Atmosphere Near Real-time Capability for EOS* (LANCE).

Objetivos

O objetivo geral deste trabalho é avaliar a interação da poeira mineral, emitida pela Patagônia, com as águas oceânicas do setor Atlântico do Oceano Austral. Especificamente, são objetivos deste trabalho:

- Determinar experimentalmente para quais fluxos a poeira da Patagônia é capaz de prover ao fitoplâncton os micronutrientes que podem intensificar a produção primária, deflagrando o acúmulo de biomassa;

- Avaliar para quais áreas do setor Atlântico do Oceano Austral a deposição de poeira mineral da Patagônia pode ser atualmente uma importante reguladora para a produção primária.

1 ABORDAGEM POR INCUBAÇÂO EM MICROCOSMO

1.1 Fundamentação Metodológica: Experimentos em Microcosmos

Até o momento, todos os trabalhos que avaliaram a relação moderna entre a poeira da Patagônia e a resposta biológica no setor Atlântico do Oceano Austral foram baseados no sensoriamento remoto orbital e na modelagem numérica. A despeito das informações advindas destas ferramentas para a compreensão atual do processo de fertilização oceânica por poeira mineral, especificamente para esta região os resultados tem sido conflitantes e o tema permanece um debate ativo (Erickson et al. 2003; Cassar et al. 2007; Meskhidze et al. 2007; Johnson et al. 2011).

A interação da poeira com o oceano é difícil de ser estudada por sensoriamento remoto orbital. Essas dificuldades serão apresentadas mais profundamente na seção 2, mas em parte decorrem da natureza indireta e incompleta das informações obtidas por estes sensores (e.g., Cropp et al. 2005).

Modelos de fertilização por poeira também têm sua utilidade reduzida, porque as interações físico-químico-biológicas são muito complexas, dinâmicas e variáveis nas escalas espaço-temporais de interesse. Mas principalmente porque muitos parâmetros que compõe esses modelos ainda apresentam incertezas muito elevadas, como o processo de solubilização do material mineral e premissas sobre a biodisponibilidade (e.g., Johnson et al. 2011).

Observações *in situ* da interação da deposição de poeira mineral com o oceano poderiam contribuir para aquilatar essa discussão. Tais observações foram relatadas para outros ambientes, mas como dependem da co-ocorrência fortuita entre eventos de deposição e a presença de navios de pesquisa oceanográfica (e.g., Herut et al. 2005) ou de bóias perfiladoras com capacidade de observar parâmetros biológicos (Bishop et al. 2002), são raras e nenhuma ainda foi relatada para a Patagônia.

Simulações deste processo por meio de experimentos de adição em mesoescala oceânica, como os realizados com Fe solúvel (Boyd et al. 2007), poderiam ampliar nosso conhecimento do contexto químico mais complexo da

poeira, que envolve outros minerais essenciais ou tóxicos, que apresentaram resposta biológica em experimentos de microcosmos. Essas simulações, com mistura de grandes quantidades de poeira no oceano, no entanto, implicariam em um impacto, logística e custo de dimensões que não seriam justificáveis como primeira abordagem experimental, tendo em vista a controvérsia atual.

A alternativa a essas simulações de mesoescala são experimentos de microcosmos, configurados como incubações a bordo de navios, com água local e amostras de aerossol ou solo. Tais experimentos representam vantagens logísticas e financeiras, além da maior facilidade de replicação e experimentação com diferentes fontes minerais e condições oceânicas.

Certamente a simplificação imposta por microcosmos resulta em uma redução do realismo que impede sua aplicação para quantificar respostas específicas de ecossistemas (Carpenter 1996, 1999) como, por exemplo, o destino do carbono orgânico extra sintetizado pela fertilização (Boyd et al. 2007). Para estas situações são necessárias observações em sistemas naturais, que incluem toda a complexidade da teia trófica e demais processos físico-químicos de larga escala.

Porém diversas questões qualitativas e quantitativas podem apropriadamente serem abordadas por experimentação em pequena escala. Por exemplo, apesar das dúvidas levantadas com relação à extrapolação dos resultados de limitação por Fe em microcosmos para os ecossistemas (Chisholm e Morel 1991), experimentos de fertilização em mesoescala mostraram resultados compatíveis (Boyd et al. 2007; Veldhuis e Timmermans 2007), uma vez compensada a diluição oceânica do material adicionado (Watson e Lefèvre 1999). Em geral, o mesmo é observado para alteração da composição do fitoplâncton com relação aos grandes grupos taxonômicos (e.g., Coale et al. 1996), apesar do ceticismo inicial devido aos efeitos da amostragem e confinamento (e.g., Buma et al. 1991). Dessa forma, consideramos que um estudo em microcosmo é oportuno e suficiente para avaliar, como um modelo de primeira ordem, se a poeira mineral da Patagônia pode suprir micronutrientes limitantes para os produtores primários do Oceano Austral.

Apesar da potencial utilidade desta ferramenta para estabelecer propriamente a disponibilização de Fe por via eólica para os produtores primários, poucos estudos foram realizados com a adição de poeira mineral a sistemas oceânicos. Uma das áreas mais proeminentes deste tipo de estudo são as águas oligotróficas do mediterrâneo (e.g., Herut et al. 2005; Guieu et al. 2010), consideradas *Low Nutrient*

Low Chlorophyll (LNLC). Para águas HNLC, no entanto, nossa revisão da literatura encontrou apenas dois estudos (Martin et al. 1991; Visser et al. 2003), apenas um deles realizado em águas do Oceano Austral e nenhum com poeira da Patagônia.

O Programa Antártico Brasileiro, por meio do Navio Polar (NPo) Almirante Maximiano, fornece uma plataforma conveniente para avaliar diretamente, pela primeira vez, a fertilização por poeira mineral da Patagônia em águas do Oceano Austral.

1.2 Material e Métodos

1.2.1 Visão Geral

Para avaliar o impacto da deposição de poeira mineral nos produtores primários do Oceano Austral, foi desenvolvido um experimento de fertilização em microcosmos com amostras de solo da Patagônia em três níveis de adição representativos dos cenários atuais e glaciais.

Amostras de água do mar de dez metros de profundidade na Passagem de Drake, Antártica, foram coletadas por um sistema de vácuo em 31 de outubro de 2012, durante a Operação Antártica (OPERANTAR) XXXI. Essas amostras de água foram distribuídas em oito recipientes de cultivo com capacidade de vinte litros, utilizando um sistema de filtragem *in line*, com malha de 200 µm, para evitar a entrada de grandes consumidores.

Duas réplicas de cada tratamento e controle foram mantidas em bioensaio por doze dias, com acompanhamento da variação na biomassa (densidade de células, concentração de clorofila) e composição dos produtores primários, sem reposição de volume.

Todo o material em contato com o bioensaio é feito de plástico e foi preparado utilizando técnicas padronizadas para trabalhos com metais-traço.

1.2.2 Área de Coleta

A área de coleta foi definida considerando-se a rota previamente estabelecida pelo NPo Almirante Maximiano para a OPERANTAR XXXI. A Passagem de Drake, estreito que separa a América do Sul da Península Antártica, foi selecionada como área de coleta por três motivos: (1) apresentar as condições HNLC (Hopkinson et al. 2007); (2) estar sob influência de deposição mineral da Patagônia (Li et al. 2008, 2010); e (3) por apresentar condições de temperatura da água do mar similares às observadas no período de estadia do navio ao redor das ilhas Shetland do Sul. Este último motivo é importante devido ao grande deslocamento latitudinal que poderia ser observado ao longo do experimento, caso fossem utilizadas águas mais ao norte, implicando em variações de temperatura.

Especificamente, o ponto de coleta escolhido (59,02ºS, 58,23ºW; Figura 10) está localizado no setor nordeste da Elevação Transversal (Zona de Fratura) de Shackleton, representando um comprometimento entre a proximidade com as Ilhas Shetland do Sul e a baixa influência de águas costeiras. Este cuidado é necessário porque a circulação próxima à Península Antártica, devido à presença da Elevação Transversal de Shackleton, propicia a mistura e transporte de águas costeiras, ricas em micronutrientes, para porção sul da Passagem de Drake na região da Ilha Elefante (Zhou et al. 2010; Jiang et al. 2013), o que pode mascarar estudos de fertilização mesmo em águas distantes da plataforma (Helbling et al. 1991; Hopkinson et al. 2007).

Esta região do Oceano Austral apresenta uma súbita transição entre águas com baixa biomassa vindas do setor Pacífico para águas ricas em clorofila no setor Atlântico (Hopkinson et al. 2007), provavelmente devido à influência costeira (Measures et al. 2012). As concentrações de clorofila para o entorno da área de coleta são normalmente baixas por todo ano, com picos geralmente ocorrendo entre outubro e novembro (Park et al. 2010). A concentração média de clorofila para o período de outubro-novembro, segundo observações do sensor orbital SeaWiFS entre 1997 e 2010, é de ~0,3 mg m^{-3} (Figura 10).

O fitoplâncton na região, durante o período de primavera-verão, é em geral dominado por diatomáceas, com contribuição de dinoflagelados, porém

eventualmente ocorrendo a dominância de flagelados (e.g., Kopczyńska e Ligowki 1982; Villafañe et al. 1995).

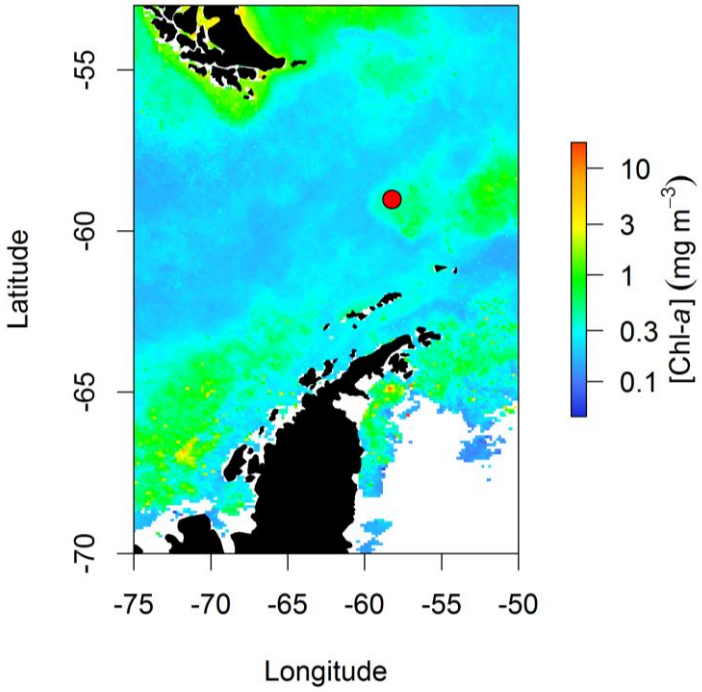

Figura 10 – Climatologia da concentração superficial de clorofila-*a* observada sobre a Passagem de Drake entre os meses de outubro e novembro (1997-2010).
Legenda: Ponto vermelho indica o local de coleta.
Fonte: Dados obtidos pelo sensor remoto SeaWiFS (Feldman e McClain 2010).

1.2.3 Aparato Experimental

Para evitar o estresse mecânico sobre o plâncton, decorrente do uso de uma bomba de teflon submersa, o sistema de coleta de água do mar baseou-se em processo de sucção por meio de uma bomba de vácuo (Edwards, modelo E2M2), instalada no deck do navio. Esta bomba foi conectada diretamente em um recipiente de coleta, tipo reservatório, com capacidade para vinte litros (Figura 11A). Este recipiente, confeccionado em acrílico (polimetil-metacrilato - PMMA), é vedado com anel de silicone (polidimentilsiloxano - PDMS). Este sistema é conectado ao mar por uma mangueira atóxica de PVC (policloreto de vinila), mantida na profundidade de coleta desejada com uso de um lastro de 50 kg, suspenso por um cabo de aço

fixado ao *A-Frame* do navio (Figura 11B). Tanto o lastro quanto o cabo de aço são revestidos por PVC.

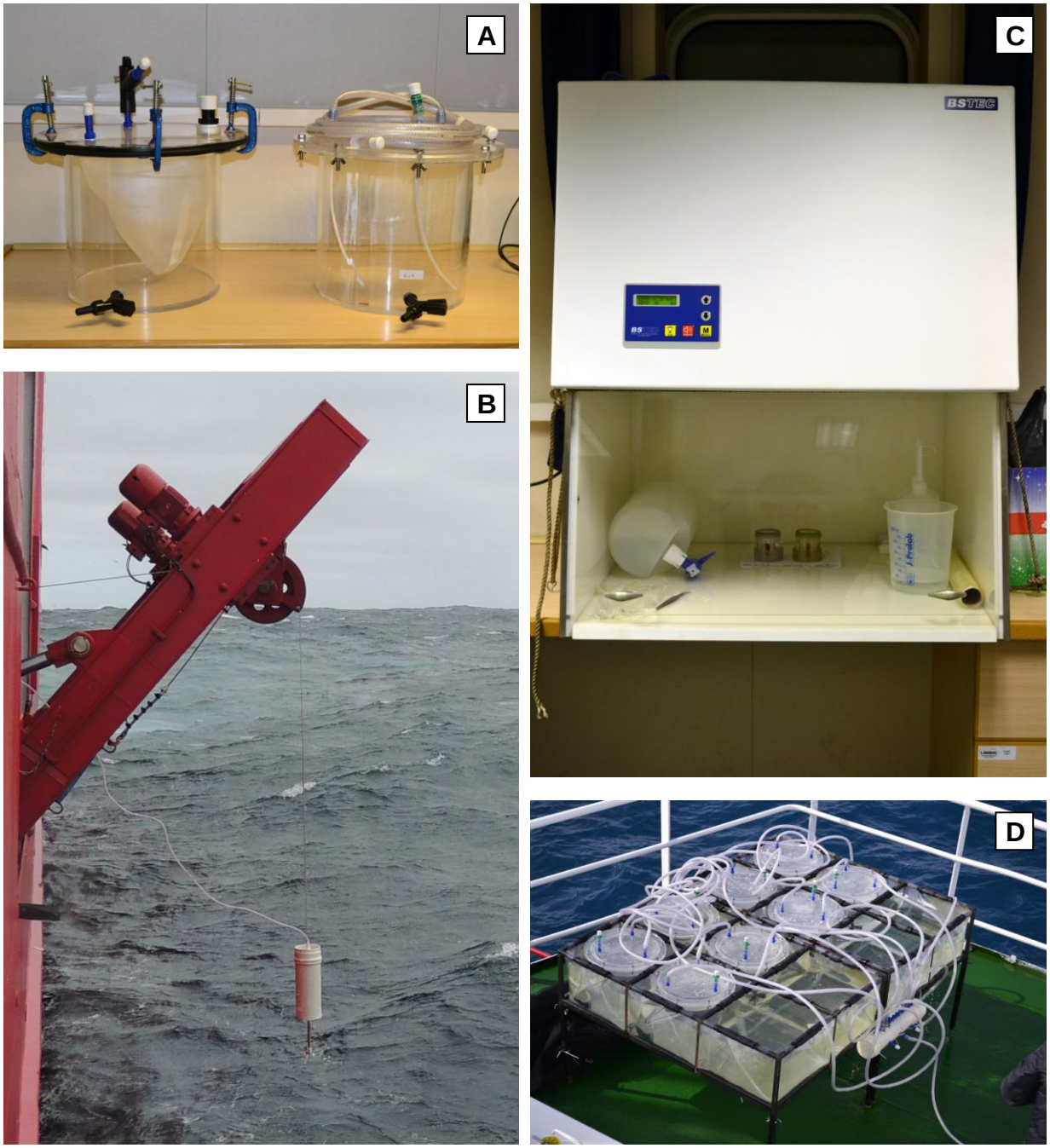

Figura 11 – Fotografias do sistema de coleta e bioensaio a bordo do NPo Almirante Maximiano.
Legenda: (A) Recipiente de coleta (esquerda) e recipiente de cultivo (direita); (B) Lastro suspenso pelo *A-frame*; (C) Câmara de fluxo laminar portátil desenvolvida pela BSTech; e (D) Estrutura de nichos metálicos, piscina e aeração.
Nota: Manto de atenuação temporariamente removido para a realização da coleta.

A coleta a dez metros de profundidade visa evitar águas superficiais contaminadas pela presença do navio e por sua exaustão. Durante a submersão da mangueira com o lastro, ar filtrado é continuamente injetado pela mangueira para evitar a entrada de água superficial no sistema, provido por um filtro de policarbonato com porosidade de 0,2 µm (Milipore, Isopore) acoplado a uma bomba de ar (GAST, DAA-V507-GD).

No interior do recipiente de coleta está acoplada uma rede de náilon (poliamida - PA) com malha de 200 µm (Limnotec) com o objetivo de fornecer uma filtragem *in line* para remoção de grandes consumidores (mesozooplâncton) que poderiam ser sugados pela mangueira de captação.

A cada vinte litros, o volume do recipiente de coleta é distribuído em porções iguais entre os recipientes de cultivo, estruturalmente similares ao recipiente de coleta (Figura 11A). A distribuição dos volumes por todos os recipientes tem o objetivo de atingir maior homogeneidade na composição da comunidade, uma vez que a vazão de coleta é baixa, sendo necessárias cerca de oito horas para o término do procedimento. O volume do último ciclo de coleta, com contribuição de amostras de cada recipiente, é utilizado para análise dos parâmetros iniciais do experimento.

Uma fração do volume coletado é utilizada como veículo para inserção da poeira mineral no interior dos recipientes. A poeira é transportada em frascos plásticos de 50 mL, que são preenchidos com a água coletada e esvaziados no interior dos recipientes de cultivo pelo conector de entrada de água. Este procedimento é repetido duas vezes para cada frasco e antes do término do preenchimento dos recipientes de cultivo, para evitar perda de material para a parede dos frascos, mangueiras e conectores. Todo manuseio dos frascos com poeira no interior do navio até o momento da inserção do material nos recipientes de cultivo é realizado no interior de uma Câmara de Fluxo Laminar portátil (BSTech), confeccionada em policarbonato (PC) e com sistema de dupla filtragem de ar (Figura 11C).

Nesse sistema a poeira mineral inserida permanece em contato com a comunidade por todo o período do experimento. Este contato prolongado deve permitir a solubilização continuada dos minerais presentes nas partículas (Bonnet e Guieu 2004), adicionando-se aos outros processos de solubilização (Baker e Croot 2010), o equilíbrio de dissolução à medida que os minerais dissolvidos são consumidos pela comunidade biológica. Este efeito é similar ao que deve ocorrer

naturalmente no sistema oceânico, onde a poeira depositada pode ter um longo período de residência na camada de mistura, durante o qual as interações diretas e indiretas com a comunidade e processos físicos como a fotoredução do Fe, podem ampliar a fração solubilizada (Boyd et al. 2010).

Após a coleta, os recipientes de cultivo são transportados até uma estrutura de nichos metálicos para acomodação e proteção mecânica, instalada na proa do segundo convés. No interior desta estrutura metálica está acoplada uma piscina plástica de PVC transparente, mantida com circulação constante de água do mar subsuperficial para controlar variações de temperatura (Figura 11D). O sistema de nichos, piscina e recipientes de cultivo é coberto por um tecido de malha grossa para reduzir a incidência de luz natural, simulando condições de iluminação para a profundidade de coleta, conforme descrito a seguir.

Cada recipiente de cultivo possui uma mangueira de teflon (politetrafluoretileno - PTFE) até sua base, por onde é injetado ar pelo sistema de aeração, movido por uma bomba de vácuo (GAST, DAA-V507-GD) conectada a um sistema de distribuição de ar. O sistema de distribuição de ar é confeccionado em PVC, com uma entrada e doze saídas, conectadas aos recipientes de cultivo por mangueiras de PVC atóxico. Após sair da bomba e antes de entrar no sistema de distribuição, o ar é filtrado por um filtro de policarbonato com porosidade de 0,2 µm (Milipore, Isopore) para evitar a entrada de particulado que possa contaminar química ou biologicamente o bioensaio. Um sistema de recepção, equivalente ao sistema de distribuição em sentido inverso, foi utilizado para saída de ar injetado no bioensaio.

Diariamente os recipientes foram agitados, antes do início das amostragens. As alíquotas para análises dos parâmetros estudados foram coletadas por meio de uma torneira instalada na base de cada recipiente de cultivo, evitando assim possíveis refluxos.

1.2.4 Pré-tratamento

O papel da contaminação por metais-traço em estudos químicos e biológicos em águas oceânicas foi pesquisado e frisado em diversos trabalhos nos últimos 40

anos (Robertson 1968a, 1968b; Bernhard 1977; Fitzwater et al. 1982; Martin et al. 1991; Guieu et al. 2010). A adição, subtração ou transformação química (Bernhard 1977) mesmo de pequenas quantidades dos diferentes micronutrientes pode causar grande impacto nos produtores primários adaptados a baixas concentrações típicas de regiões HNLC (Fitzwater et al. 1982).

Também é importante que os materiais em contato com o bioensaio não tenham efeito tóxico sobre a comunidade biológica (Bernhard e Zattera 1970; Price et al. 1986), o que pode ocorrer devido à própria natureza do material ou como resíduos químicos do processo de produção dos plásticos.

No sistema experimental utilizado, a maior parte da superfície de contato com o bioensaio é de PMMA, um plástico transparente com pureza próxima à do PTFE (Robertson 1968a). Demais componentes que compõem os recipientes de cultivo representam pequenas superfícies de PTFE, PVC, PDMS e PA. Dentre esses componentes, apenas para o PVC foi reportado um efeito tóxico, brando no entanto, e para apenas algumas marcas e espécies/condições testadas (Bernhard e Zattera 1970). O PVC é um material com alta concentração de metais-traço (Robertson 1968a), porém, a quantidade de material que poderia ser solubilizado depende do pré-tratamento recebido e da área da superfície de contato.

As mangueiras de coleta de água e de fluxo de ar são confeccionadas em PCV atóxico (siliconado ou não), próprio para água de consumo humano e por isso, foi assumido que não ocorre efeito tóxico. Cinco mil litros de ar filtrado (0,2 µm) foram ventilados pelas mangueiras de aeração após a limpeza, para reduzir o risco de volatilização residual de plasticidas.

Todos os materiais foram lavados em Extran neutro (Merck) e deixados de molho por sete dias, sendo enxaguados com água de qualidade equivalente à água destilada, provida por um sistema RiOs (Milipore).

As peças rígidas de PVC (torneiras e conectores) foram autoclavadas duas vezes, com o objetivo remover materiais passíveis de solubilização devido à estrutura do plástico e aos pigmentos presentes. As peças pequenas (conectores, torneiras, mangueiras de teflon, etc) e as redes de filtragem *in line* foram deixadas de molho por 24 horas em ácido clorídrico a 3 N, bidestilado em quartzo, gentilmente fornecido pelo Prof. Dr. Cláudio Valeriano, do Laboratório de Geocronologia e Isótopos Radiogênicos, UERJ. As mangueiras foram preenchidas com 20 mL da mesma solução ácida, tampadas nas extremidades por ponteiras de borracha e

agitadas por dez minutos. Após a lavagem com ácido, esses materiais foram enxaguados três vezes com água MiliQ (Milipore).

Para evitar a manipulação após a lavagem final, os recipientes de cultivo foram montados com as partes menores e então preenchidos com 150 mL de ácido clorídrico bidestilado em quartzo a 3 N e agitados por vinte minutos, de forma a garantir contato com toda superfície interna. Os conjuntos foram então enxaguados cinco vezes com água MiliQ e secados no interior de uma Câmara de Fluxo Laminar classe 100 (Pachane, PA320). Os recipientes abertos foram irradiados com luz UVC por 20 min para reduzir o risco de contaminação biológica.

Como passo final para a limpeza, os primeiros cinco litros inseridos em cada recipiente são desprezados após agitação, com o objetivo de atingir equilíbrio químico entre as paredes internas dos recipientes de cultivo e a água do mar, reduzindo o risco de adsorção (perda de metais para as paredes do recipiente) e solubilização. Este procedimento também deve promover o equilíbrio químico da mangueira e recipiente de coleta.

Toda manipulação e limpeza dos materiais foi realizada com luvas de polivinila sem talco.

1.2.5 Cálculo da Atenuação Ótica

Para calcular a atenuação ótica necessária para reproduzir aproximadamente as condições de iluminação na profundidade de coleta foi utilizado o modelo bioótico desenvolvido por Baker e Smith (1982). Este modelo considera águas com baixa concentração de partículas minerais em suspensão e separa a contribuição das absorções da água do mar, dos organismos e da matéria orgânica dissolvida (DOM) para a absorção total. A absorção devido à concentração de organismos é aproximada pela concentração de clorofila, implicitamente considerando que produtores e consumidores co-variam. O modelo pode ser descrito como (Baker e Smith 1982):

$$K_T(\lambda) = K_{Água}(\lambda) + K_{Chl}(\lambda) + K_{DOM}(\lambda) \quad (1)$$

$$K_{Chl}(\lambda) = k_c(\lambda) * Chl * \exp[-k_c'^2(\lambda) * (\log Chl - \log Chl_0)^2] + 0{,}001 * Chl^2 \quad (2)$$

$$K_{DOM}(\lambda) = k_d(\lambda) * DOM * \exp[-k_d' * (\lambda - \lambda_0)] \quad (3)$$

onde λ é o comprimento de onda em nm, K_T é a atenuação total, $K_{Água}$ é a absorção devido à água do mar, K_{Chl} é a contribuição dos organismos para a atenuação, K_{DOM} é a contribuição da matéria orgânica dissolvida, Chl é a concentração de clorofila em mg m^{-3}, DOM é a concentração de matéria orgânica dissolvida em mg L^{-1}, k_c, k_c', k_d, k_d', são parâmetros do modelo e Chl_0 e λ_0 são constantes.

A atenuação total para determinada profundidade foi calculada como a razão entre a irradiância na profundidade z, E(z), e a irradiância imediatamente abaixo da interface ar-água, $E(0^-)$. $E(0^-)$ é calculado aplicando-se a climatologia do albedo de superfície da água do mar, sem dependência espectral, sobre a irradiância superficial, E(0). A climatologia (1979-2012) do albedo de superfície entre outubro e novembro foi de 0,088, definida segundo o projeto de reanálise de sensores orbitais *Modern Era Retrospective-Analysis for Research and Applications* (MERRA; Rienecker et al. 2011). A irradiância na superfície, E(0), foi calculada com a versão 5.0 do modelo de transferência radiativa TUV (*Tropospheric Ultraviolet and Visible Radiation Model*; Madronich 1993). Dados auxiliares para o mesmo período da coluna atmosférica de ozônio, 306,871 unidades Dobson (*Dobson Unit*, DU), profundidade ótica de nuvens, 18,483 (adimensional), e profundidade ótica de aerossóis, 0,125 (adimensional), foram obtidas pelos sensores TOMS e OMI (ozônio), pelos dados de reanálise do MERRA (núvens) e pelo sensor MODIS/Aqua (aerossóis; disponível para 2002-2012). A coluna atmosférica de SO_2 e NO_2 foi assumida como zero DU. Todos os dados auxiliares foram calculados utilizando a ferramenta de processamento *online* de dados *Goddard Earth Sciences Data and Information Services Center Interactive Online Visualization and Analysis Infrastructure* (GIOVANNI; Acker e Leptoukh 2007).

Assim, aplicando o modelo de Baker e Smith (1982):

$$Atn = E(z)/E(0^-) = \Sigma E(0^-, \lambda) * \exp[-K_T(\lambda) * z] / \Sigma E(0^-, \lambda) \quad (4)$$

onde Atn é a atenuação, $E(0^-, \lambda)$ é a irradiância em função do comprimento de onda abaixo da interface ar-água e z é a profundidade em metros.

O modelo foi implementado no *software* R (R Core Team 2012), segundo o *script* apresentado no Apêndice A. Para a concentração de clorofila foram utilizados

os valores típicos do período estudado, 0,3 mg m^{-3}. A concentração de DOM foi estimada a partir da fórmula apresentada por Baker e Smith (1982) e a absorbância em 443 nm observada em campo para a região, apresentada por Ortega-Retuerta et al. (2010). Como os valores típicos de DOM ainda não foram caracterizados para a região, consideramos cenários sem DOM e com as concentrações observadas por Ortega-Retuerta (Figura 12). A média de ambos os cenários para a atenuação ótica integrada da Radiação Fotossinteticamente Ativa (PAR) foi de 71,7% para a profundidade de 10 metros.

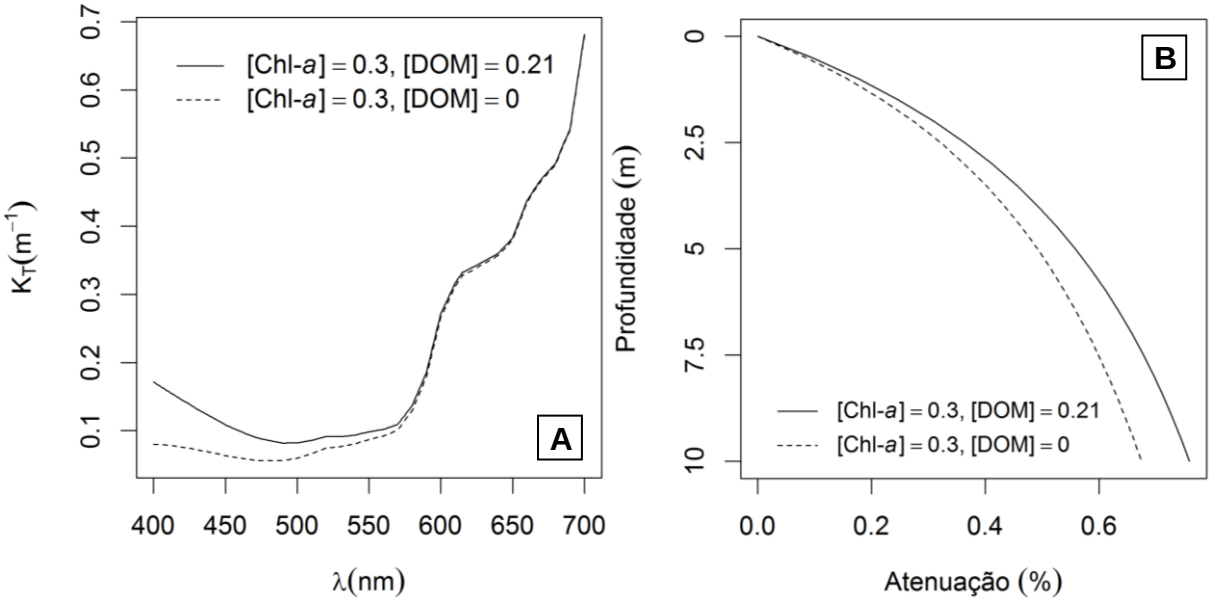

Figura 12 – Atenuação óptica na coluna d'água em função do comprimento de onda, da concentração de clorofila e da concentração de matéria orgânica dissolvida.
Legenda: (A) atenuação por comprimento de onda (nm); e (B) atenuação para a PAR por profundidade.

O sistema de atenuação é composto pela parede de acrílico do recipiente de cultivo (8 mm) e por uma tela preta confeccionada em malha grossa (tipo "Filó") que em conjunto devem promover a mesma atenuação modelada. As propriedades óticas do acrílico e da malha utilizados foram estudadas com um radiômetro caseiro, construído e calibrado pelo prof. Nelson Veissid do Instituto Nacional de Pesquisas Espaciais (INPE). As medições foram realizadas sob iluminação natural, posicionando a tampa, o tecido e o radiômetro em ângulo perpendicular ao sol.

A leitura de atenuação foi realizada para uma amostra aleatória de três tampas dos recipientes de cultivo, sendo obtida a atenuação de 8,46% ± 0,19. A atenuação dependente do número de camadas da malha tem relação exponencial, sendo a combinação mais próxima aos valores modelados o conjunto de parede do

recipiente sobreposta por uma tela composta por cinco camadas do tecido (atenuação final de 71,78%).

1.2.6 Amostras de Solo da Patagônia

O material utilizado como representativo da poeira emitida pela Patagônia foi gentilmente fornecido pelo Prof. Dr. Diego Gaiero, da Universidade de Córdoba, Argentina. Este material consiste em amostras de solo superficial (~5 cm), coletadas em três sítios ao longo da costa argentina, entre 1995 e 1998 (Gaiero et al. 2003). As amostras foram peneiradas em malha de 63 µm, com peneira de aço inox e armazenadas em embalagens plásticas (Gaiero et al. 2003).

Amostras de solo em geral apresentam menor fração de Fe solúvel que amostras de aerossol (Mahowald et al. 2009). Este padrão também foi observado para a Patagônia, com a fração solúvel no aerossol costeiro sendo em média 4 vezes maior que nos solos de áreas-fonte (Gaiero et al. 2003). O ganho de solubilidade então deve ocorrer durante o transporte atmosférico, mas a ocorrência e a importância relativa dos diferentes mecanismos propostos até o momento ainda são desconhecidas (Mahowald et al. 2005).

Tradicionalmente, o processamento ácido no micro-ambiente úmido ao redor das partículas (Spokes et al. 1994) e a fotoredução (Zhu et al. 1993) foram utilizadas como explicações para este padrão, mas observações até o momento não oferecem suporte a essas hipóteses (Zhu et al. 1997; Baker et al. 2006). A deposição gravimétrica de partículas maiores ao longo do transporte (Baker e Jickells 2006) também pode explicar parte da variação em solubilidade, porém a evidência empírica é ambígua (Buck et al. 2010).

É possível que o aumento em solubilidade ocorra também, pela mistura com a fuligem da poluição urbana/queima de biomassa (Sedwick et al. 2007). O Fe nestes materiais pode ser até 40 vezes mais solúvel que o Fe na poeira mineral, mas a sua contribuição em massa é comparativamente pequena (Sedwick et al. 2007).

É possivelmente que este mecanismo de mistura com material antropogênico mais solúvel seja responsável pelo aumento em solubilidade observado por Gaiero et al. (2003), uma vez que a distância entre fontes e a coleta de aerossol é curta e

sob um clima seco para que ocorra forte influência dos outros mecanismos propostos. Ademais, o aerossol coletado mostra um claro enriquecimento, em relação ao solo, de metais-traço associados à atividade antropogênica, como zinco e chumbo (Gaiero et al. 2003).

O impacto da influência antropogênica na fração do Fe solúvel total emitido pela Patagônia é desconhecido, mas o baixo desenvolvimento da região sugere que a contribuição seja pequena. Este efeito deve ser ainda menor durante grandes eventos de emissão, por uma simples questão de diluição. Também por este motivo é esperado que a influência de um possível processamento ácido não seja suficiente para compensar a concentração de $CaCO_3$ presente no solo, permanecendo a solubilidade do aerossol sobre o oceano praticamente igual à solubilidade no solo (Johnson et al. 2010).

Apesar da possível influência da fotoredução não poder ser avaliada diretamente ou descartada, principalmente devido à depleção de ozônio da primavera, consideramos que as amostras de solo podem ser utilizadas adequadamente para simular a deposição de poeira mineral da Patagônia. Representam a menor solubilidade e, portanto, o limite inferior de adição de metais solúveis para uma mesma deposição em massa.

Apresentamos na Figura 13, em caráter qualitativo, imagens das amostras por microscopia eletrônica de varredura (Hitachi, TM-3000) e seus constituintes dominantes, captados por uma análise de espectroscopia de energia dispersiva (Oxford Instruments, Swift ED). Essas análises foram realizadas pela Profª. Drª. Cátia Fernandes Barbosa, no Laboratório de Estudos Paleoambientais - UFF.

1.2.7 Níveis de Tratamento

A massa de poeira mineral inserida em cada bioensaio foi determinada de forma a produzir concentrações no interior do recipiente (µg L^{-1}) representativas das concentrações na coluna d'água esperadas para eventos de deposição nos cenários moderno e glacial. Uma vez que observações de fluxo de poeira no Oceano Austral são escassas, nossa estimativa se baseou em um intervalo típico de fluxos de diversos modelos para a região (Tabela 1).

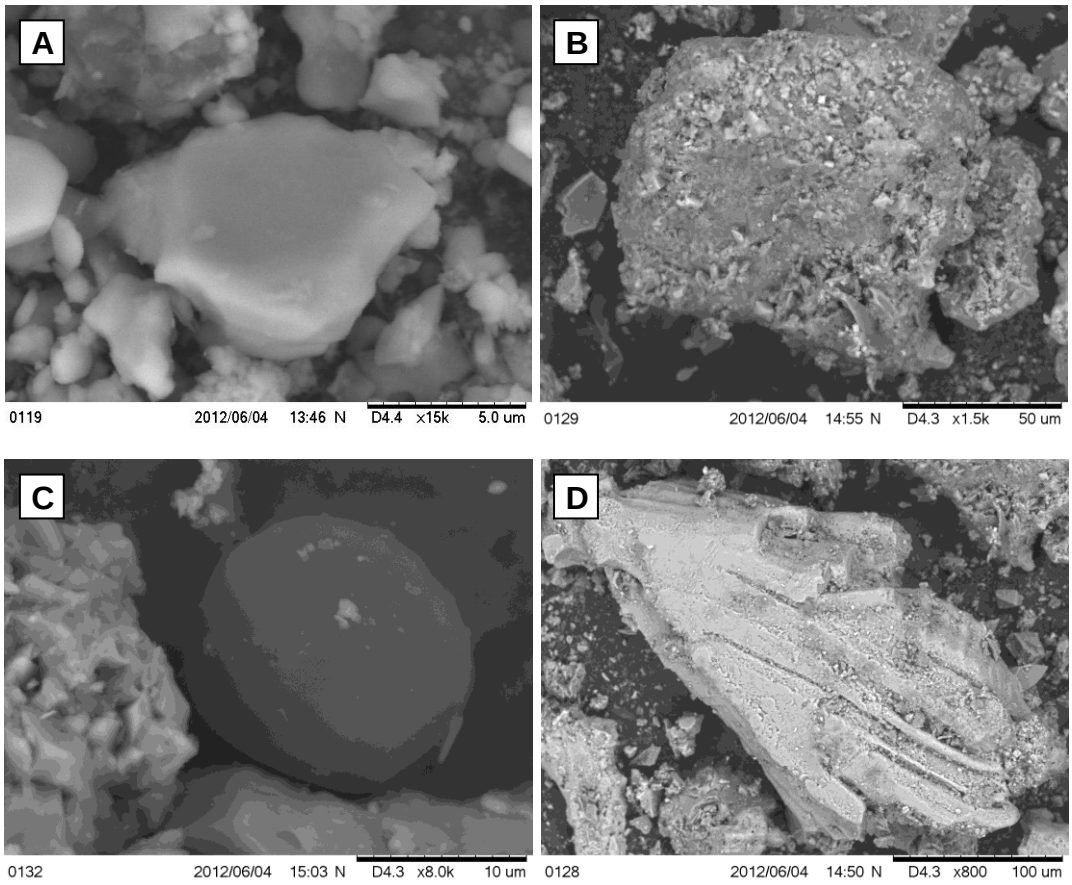

Figura 13 – Microscopia de varredura e constituintes principais da amostras de solo da Patagônia.
Legenda: (A) Partícula rica em cálcio; (B) Alumínio-silicato contendo Fe; (C) Partícula rica em carbono; e (D) Partícula rica em bromo, sódio, cloro e potássio.

Os eventos de emissão de poeira em geral são discretos no tempo e a maior porção da massa depositada sobre um sistema oceânico ao longo de um ano pode ser proveniente de poucos episódios isolados (Duce e Tindale 1991). Esses eventos sofrem influências de múltiplos fatores físicos na emissão (e.g., Tegen e Fung 1994) e deposição (e.g., Duce et al. 1991), representando fontes de incerteza nos modelos. A Tabela 1 mostra uma amplitude de variação de três ordens de grandeza no fluxo estimado para a Passagem de Drake, destacando a grande incerteza associada a esses modelos. Recentemente um trabalho de inter-comparação entre modelos de emissão de poeira, mostrou que estimativas da emissão anual da América do Sul variam entre 0,2 a 186 Tg ano^{-1}, com media em 9,8 e desvio médio de 37 Tg ano^{-1} (Huneeus et al. 2011).

Estes modelos apresentam resultados médios, mas a natureza discreta dos eventos de emissão sugere que, em escalas de tempo mais curtas, valores de

concentração atmosférica e fluxo podem ser muito maiores que a expectativa média dos modelos para o mesmo período. Por exemplo, enquanto o modelo de Ginoux et al. (2001) prevêem concentrações atmosféricas de poeira mineral na ordem de 0.5 a 0.25 µg m^{-3} para janeiro e abril na Ilha Rei George, Antártica, valores observados neste local pela *Rosenstiel School of Marine and Atmospheric Science*, da Universidade de Miami, chegaram a 1.5 µg m^{-3} para ambos os meses, possivelmente devido a influencia de eventos de poeira no curto período de medições (Ginoux et al. 2001). De forma similar, Johnson et al. (2011) encontraram emissões correspondentes a 5 e 20% do total anual ao estudar dois eventos individuais de emissão de poeira da Patagônia.

Tabela 1 – Amplitude de deposição média anual de poeira mineral estimada por modelos para a Passagem de Drake.

Fluxo de poeira (mg m^{-2} ano^{-1})	**Referência**
10 – 100	Duce et al. 1991
100 – 1000	Tegen e Fung 1994
200 – 500	Mahowald et al. 1999
300 – 1200	Fung et al. 2000
1 – 3	Gao et al. 2001
0 – 100	Ginoux et al. 2001
1.500 – 3.000	Zender et al. 2003
0 – 200	Jickells et al. 2005
900 – 1700	Li et al. 2008
4 – 20	Wagener et al. 2008
20 – 40	Johnson et al. 2010

Para calcular o fluxo para a Passagem de Drake a partir de um único evento de emissão, utilizamos os valores na ordem de grandeza observados na maioria dos modelos, i.e., o intervalo de 10^2 a 10^3 mg m^{-2} ano^{-1}. Por simplicidade e limitações técnicas que ficarão claras mais a frente, consideramos que todo o fluxo estimado para um ano poderia ocorrer em um único evento. Enquanto que esta abordagem enquadra este experimento no limite superior dos eventos de deposição para a

Passagem de Drake, este intervalo deve estar próximo do cenário observado para áreas HNLC sob maior influência da deposição de poeira mineral da Patagônia (Figura 5).

Note-se que Herut et al. (2005) mediram fluxo de ~10^3 mg m^{-2} de poeira em um único evento de emissão do Saara sobre o mediterrâneo. A comparação de composições em cor verdadeira e profundidade ótica de aerossóis para este evento e um ocorrendo na Patagônia em março de 2009, mostra que eventualmente grandes tempestades de poeira, em fluxos comparáveis, também ocorrem na região (Figura 14).

Existe a sugestão de que os fluxos atuais de poeira podem não ser suficientes para sustentar porção significativa da produção primária no Oceano Austral (Latimer e Filippelli 2001; Martínez-Garcia et al. 2011). Este cenário parece ser diferente, porém para períodos glaciais, para os quais dados de testemunhos de gelo (e.g., Petit et al. 1990) e sedimentos marinhos (e.g., Hesse 1994) apontam fluxos cerca de dez vezes maiores que os atuais. A intensificação de fluxos ocorre como uma combinação de fatores associados ao clima mais seco dos períodos glaciais, particularmente a expansão das áreas fonte e o aumento do dinamismo da atmosfera (Mahowald et al. 1999; Petit et al. 1999). Um fluxo cerca de dez vezes maior que o atual também foi encontrado pelo estudo de modelagem de Mahowald et al. (1999) para a Passagem de Drake. Considerando estes valores, estimamos um fluxo dez vezes superior ao cenário atual, i.e., de 10^3 a 10^4 mg m^{-2} ano^{-1}, considerando os cenários mínimo e máximo, respectivamente.

Assim, os fluxos de poeira utilizados como base neste experimento foram de 10^2, 10^3 e 10^4 mg m^{-2}, sendo estes valores equivalentes aos cenários mínimo atual, máximo atual/mínimo glacial e máximo glacial, respectivamente. Esta escala logarítmica deve abranger o espectro plausível de valores ocorrentes no presente e no passado, mas a grande incerteza dos modelos e a ausência de dados *in situ*, impede maior certeza.

Uma vez depositada sobre a superfície, a poeira é distribuída pela camada de mistura oceânica, que para o local e período de interesse está localizada por volta de 100 m de profundidade (De Boyer Montégut et al. 2004). Devido ao tempo de vida médio de 30 dias da poeira na camada de mistura oceânica (Boyd et al. 2010), consideramos uma distribuição homogênea no volume para calcular as concentrações esperadas de poeira mineral por litro de água do mar. Para os fluxos

utilizados neste experimento, as concentrações finais foram de 10^0, 10^1 e 10^2 µg L^{-1} (Figura 15).

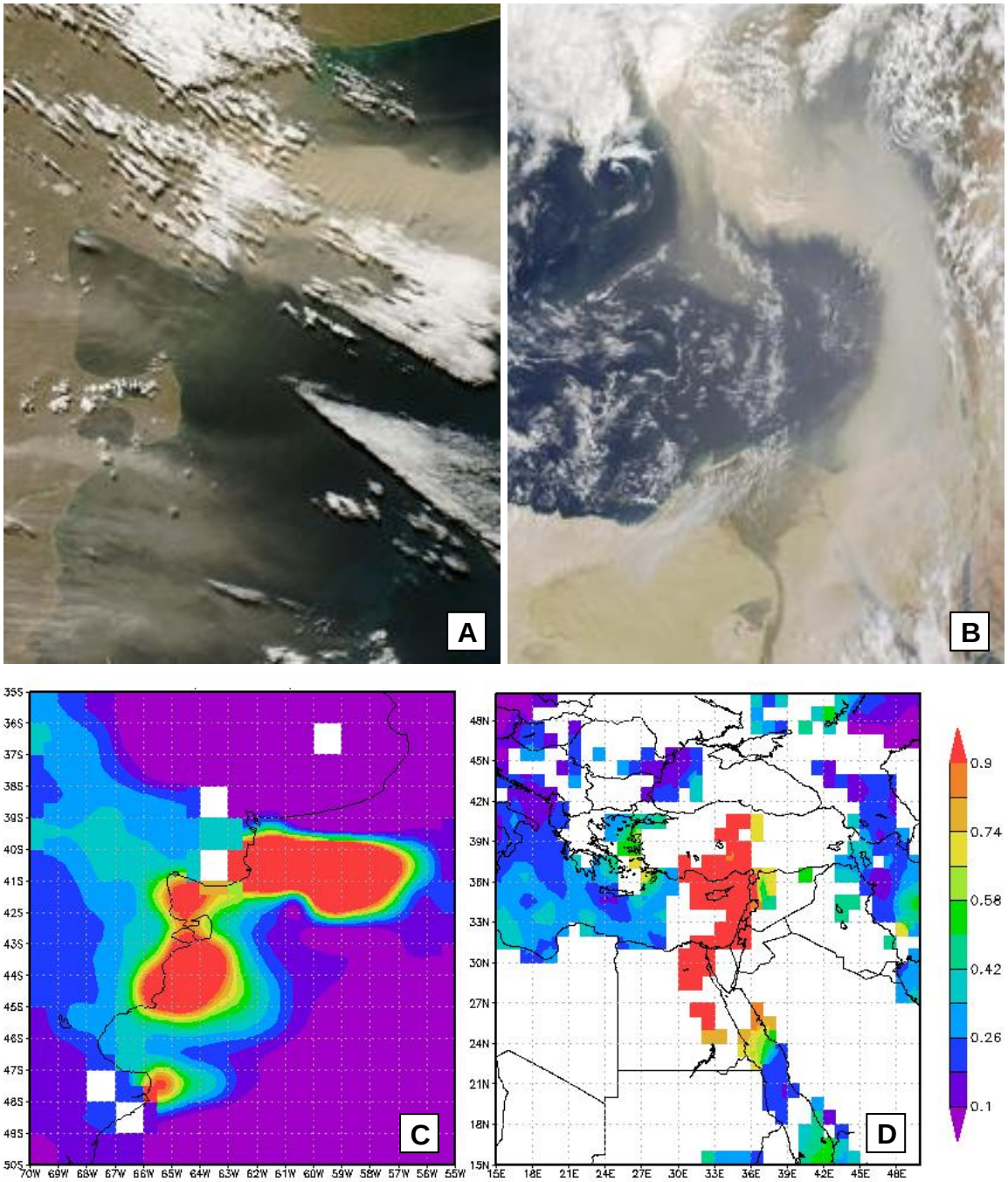

Figura 14 – Comparação de magnitude de tempestades de poeira na Patagônia e no Saara.
Legenda: A e B são composições em cor verdadeira capturadas pelo sensor MODIS/Terra em 28 de março de 2009 sobre a Patagônia e 13 de maio de 2001 Sobre o Mediterrâneo, respectivamente. C e D são cálculos de profundidade ótica de aerossóis (AOT, na sigla em inglês) para os mesmos dias de A e B, pelos sensores MODIS/Aqua e MODIS/Terra, respectivamente.
Fonte: Projeto LANCE e dados de AOT processados com o GIOVANNI.

A massa necessária para atingir essas concentrações em vinte litros de bioensaio em cada cenário foi aferida em uma balança de precisão e reservada em frascos de polietileno previamente submetidos ao processo de limpeza química.

Valores de fluxo menores que o cenário mínimo determinado se traduziriam em massas muito pequenas (e.g., 2 µg para um fluxo de 10^{1} mg m^{-2} ano^{-1} e concentração de 10^{-1} µg L^{-1}) para serem manipuladas, com maior risco de inserir variações não controladas no experimento.

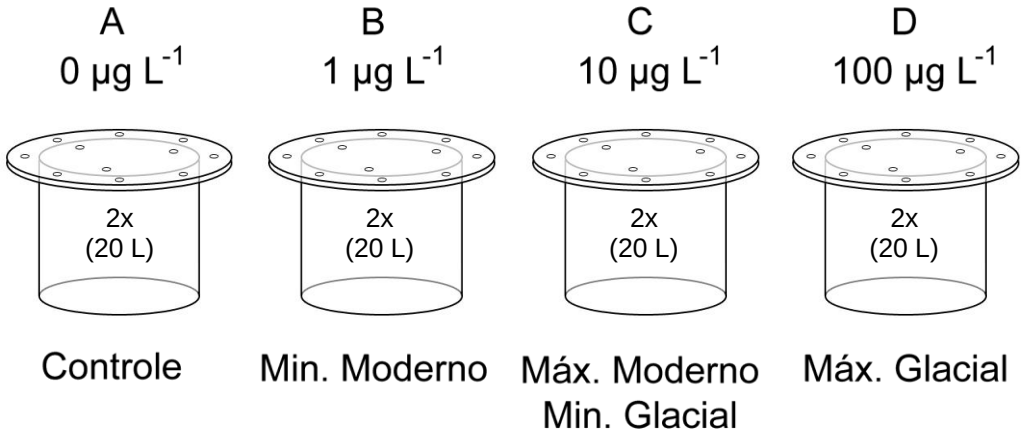

Figura 15 – Esquema resumo do sistema de microcosmos usado no experimento.

1.2.8 Técnicas de Análise

1.2.8.1 Concentração de Clorofila

A concentração de clorofila-*a* é comumente usada como estimativa indireta da biomassa de produtores primários (e.g., Bonnet et al. 2005). Apesar de não existir uma relação direta entre clorofila-*a* e biomassa, é esperado que para condições aproximadamente constantes as variações destas grandezas sejam proporcionais (e.g., Anning et al. 2001).

Amostras de 1 a 4 L foram retiradas a cada três dias dos recipientes de cultivo e filtradas em filtros de fibra de vidro com porosidade de 1 µm (Macherey-Nagel,

GF1) sob pressão de 6 pol Hg gerada por um bomba de vácuo automática (Air Cadet, 7530-40). Os filtros foram dobrados e gentilmente secos com papel absorvente para remover o excesso de água, sendo então imersos em 15 mL de Etanol 90% por 24 horas a temperatura ambiente (ca. 4ºC).

Cerca de 2 mL do volume extraído foram transferidos para cubetas de quartzo para determinação de concentração de clorofila por espectrofotometria (Femto, 700 Plus), segundo método tricromático publicado por Ritchie (2008). As análises foram realizadas a bordo, logo após as coletas.

1.2.8.2 Abundância e Composição do Fitoplâncton

Amostras de 2 L foram coletadas da condição inicial e de cada recipiente de cultivo no 6º e 12º dia do experimento, sendo as amostras concentradas a 100 mL em rede náilon com mecha de 10 µm (Limnotec). As amostras foram fixadas com 2 mL de lugol e armazenadas em garrafas plásticas âmbar por quatro meses.

As garrafas foram homogeneizadas e o volume de 5 mL transferidos para câmara de Utermöhl, permitindo a sedimentação por duas horas antes da análise em microscópio invertido (BEL, NIB-100). A contagem e identificação foram realizadas no Laboratório de Fitoplâncton da UERJ, pela oceanógrafa Suzana Gonçalves Leles, com a supervisão da Profª Drª Gleyci Aparecida Moser.

Para cada amostra foram analisados 25 campos aleatórios com a identificação no nível de gênero e contagem em classes de nano (5 a 20 µm) e o microfitoplancton (20 a 200 µm).

Intervalos de confiança podem ser objetivamente calculados para uma única amostra caso a distribuição no volume amostrado e na câmara de leitura sejam aleatórias, i.e., possam adequadamente ser representados pela distribuição de Poisson (Lund et al. 1958; Edgar e Laird 1993), uma vez que para esta distribuição a variância é igual a média. Foi assumido que a homogeneização antes das amostragens produziu uma distribuição aleatória no interior dos recipientes e garrafas e o padrão de sedimentação na câmara de leitura foi verificada pela bondade de ajuste por χ^2 contra a distribuição de Poisson, conforme Lund et al.

(1958). O intervalo de confiança exato para a distribuição de Poisson pode ser calculado com a distribuição χ^2 (Garwood 1936):

$$LI_{(1-\alpha)} = \chi^2_{(2X,\ \alpha/2)}/2 \quad (5)$$

$$LS_{(1-\alpha)} = \chi^2_{(2(X+1),\ 1-(\alpha/2))}/2 \quad (6)$$

onde X é o número de células observado, α é o nível de significância e LI e LS são os limites inferior e superior do intervalo de confiança, respectivamente.

A concentração de células foi calculada como $n_{cel}/F*vol*R_{Ac/At}$, onde n_{cel} é o número de células contadas, F é o fator de concentração, vol é o volume sedimentado e $R_{Ac/At}$ é a razão entre a área contada e a área total da câmara.

1.2.8.3 Trajetórias de Massas de Ar

Para verificar uma possível influência de materiais terrígenos transportados por via eólica para a região de interesse nos dias que precederam a coleta, foi utilizado um modelo de trajetórias de massas de ar desenvolvido pela *National Ocean and Air Administration* (NOAA), o *Hybrid Single Particle Lagrangian Integrated Trajectory* (Hysplit; Draxler e Hess 1997, 1998; Draxler 1999).

Este modelo usa informações de campos meteorológicos para calcular o deslocamento de uma parcela de ar em seu movimento horizontal e vertical, a partir do ponto de origem determinado pelo usuário. Os cálculos podem ser realizados de forma reversa para calcular a retro-trajetória, isto é, determinar o percurso percorrido pela parcela de ar até chegar ao ponto determinado pelo usuário.

O módulo *Ensemble* permite verificar a sensibilidade da resposta do modelo considerando possíveis erros ou desvios nos dados meteorológicos. Esta verificação é realizada mantendo fixo o ponto espacial de interesse, porém alterando a posição da malha tridimensional dos dados meteorológicos. As vinte e sete trajetórias resultantes são resultado do conjunto de combinações de deslocamentos nos eixos x, y e z. As unidades de deslocamento foram definidas como 250 m na vertical (z), e 1º de latitude e longitude (x, y), correspondente à máxima resolução dos dados meteorológicos utilizados (Figura 16).

Foram calculadas as retro-trajetórias por 72 horas para o dia da coleta utilizando o módulo *Esemble*, definindo, portanto, a parcela de ar a 250 metros sobre o ponto de coleta. Foram calculadas também 8 retro-trajetórias de 72 horas por dia (intervalos de 3 horas) para os 7 e 14 dias anteriores à coleta.

Com o aumento do número de trajetórias a clareza da informação é perdida no resultado gráfico do modelo. Essa dificuldade pode ser contornada sobrepondo uma grade bidimensional aos dados e calculando a freqüência relativa de ocorrência de trajetórias em cada quadrícula. O Hysplit possui um módulo para essa representação, chamado *Frequency Plot*, onde é necessário definir a altitude limite das trajetórias incluídas no calculo e a resolução da grade. Para verificar a ocorrência de trajetórias sobre potenciais fontes de material terrígeno nas duas semanas anteriores à coleta, este módulo foi utilizado, definindo como limite superior a altitude média da troposfera, dez mil metros, e a resolução espacial de 1º lat/long.

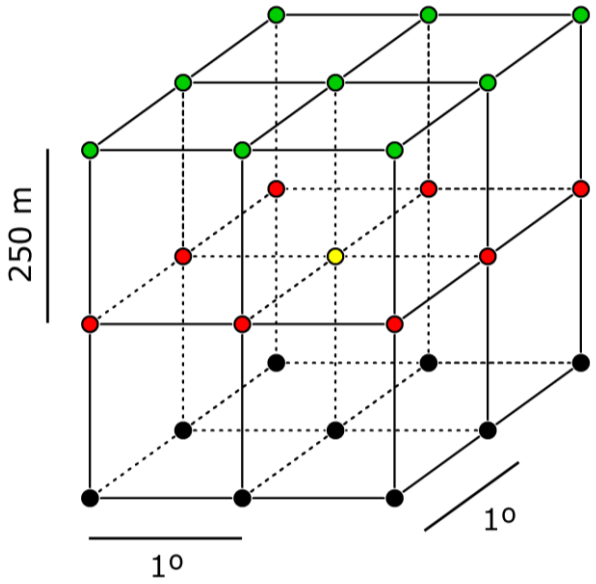

Figura 16 – Representação esquemática do deslocamento dos dados meteorológicos com o módulo Ensemble do Hysplit.
Legenda: O ponto de cor amarela representa o ponto equivalente dos dados meteorológicos em relação ao espaço real.

1.3 Resultados e Discussão

Devido às condições meteorológicas instáveis, dificuldades logísticas da primeira fase da OPERANTAR XXXI e a baixa vazão do sistema de coleta, foi possível coletar volume necessário apenas para preencher oito recipientes. Portanto, uma réplica de cada tratamento e controle tiveram de ser excluídas, sendo o experimento executado em duplicata.

O sistema de aeração foi desligado pouco após o início do experimento, quando se verificou a formação de cristais de gelo no interior dos recipientes de cultivo. A formação de cristais ocorreu porque o sistema de aeração utilizado não possui controle de temperatura, borbulhando ar à temperatura ambiente (ca. -6ºC) no interior dos recipientes, reduzindo a temperatura da água ao ponto de congelamento. Estes cristais formaram uma capa de gelo de 5 a 10 cm nos recipientes que duraram aproximadamente um dia.

A temperatura média dos 10 metros superficiais durante a coleta foi de -0.4ºC, com a termoclina ocorrendo entre 120 e 125 metros de profundidade (Figura 17), conforme observado por sensor de temperatura (*Expendable Bathythermograph*, XBT; Sippican, Deep Blue) lançado durante a coleta. Durante o experimento a temperatura subsuperficial da água do mar, utilizada para regulação de temperatura dos recipientes, permaneceu entre 0 e -1ºC.

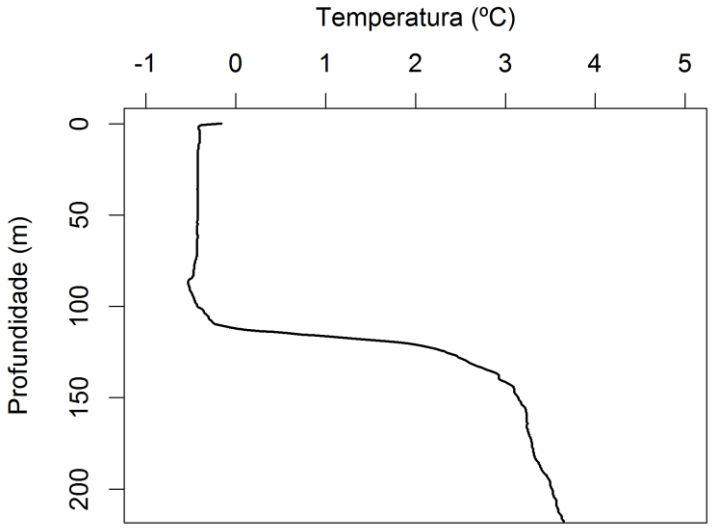

Figura 17 – Perfil de temperatura para o ponto de coleta observada pelo XBT.

As análises da concentração de clorofila por espectrofotometria mostraram fortes indícios de mau funcionamento do espectrofotômetro. Para todas as amostras, a razão Clorofila-*a*/Clorofila-*b* é menor que a unidade, o que está em desacordo com valores conhecidos (Wood 1979). Por este motivo, é possível comparar os dados apenas relativamente, sendo utilizado o valor de absorbância em 665 nm, corrigido pelo volume filtrado e volume de extração. Tentativas para calibrar essas leituras serão realizadas no futuro. As Figuras 18A e 18B apresentam os valores para cada réplica e a média e desvio padrão para cada tratamento, respectivamente.

A letra “A” será utilizada para representar as réplicas dos controles, e as letras “B”, “C” e “D” para representar as réplicas dos tratamentos de adição de 1, 10 e 100 µg L^{-1}, respectivamente.

Uma réplica do tratamento C (“C-1”) foi descartada durante o experimento, por apresentar ganho de volume entre 9º e o 12º dia do experimento, decorrente de uma falha na vedação que permitiu a entrada da água de circulação. Apesar de nenhuma alteração de volume equivalente ter sido observada para a réplica do controle (“A-2”), dados de clorofila indicam uma provável contaminação ocorrendo entre o 6º e 9º dia do experimento e os valores desta réplica para as duas últimas leituras foram excluídos do calculo da média apresentado na Figura 18B.

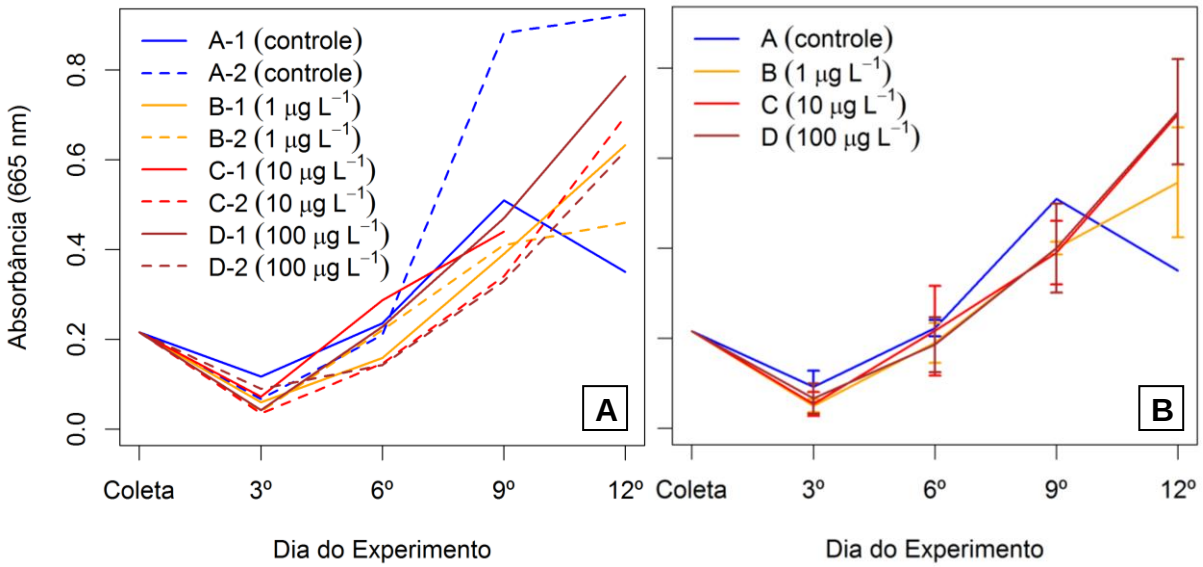

Figura 18 – Variação temporal da absorbância em 665 nm em amostras dos bioensaios.
Legenda: (A) Séries temporais por réplica; (B) Séries temporais das médias por tratamento (± desvio padrão).

Logo após a coleta os valores de absorbância decrescem. Este comportamento, embora incomum, já foi observado em experimentos de fertilização em microcosmos na Antártica (e.g., Martin et al. 1990a).

Valores de [Chl-*a*] estimados por satélite para o ponto de amostragem durante a semana de coleta foram de 0,8 mg m^{-3}, cerca de 2,5 vezes o esperado pelos valores médios para o período (Figura 19), indicando uma atenuação da luz com a profundidade mais intensa do que o esperado pela climatologia. Outro fator que deve contribuir é o contraste entre a situação experimental, considerando a irradiância para um ponto estático abaixo da superfície, que deve ser maior que a irradiância natural considerando o movimento de mistura vertical do plâncton pela camada de mistura. Assim, as condições de iluminação durante o experimento possivelmente foram maiores que a irradiância a que estavam aclimatados na coluna d'água, o que poderia resultar em fotoadaptação.

Alternativamente, é possível que a redução na concentração de clorofila seja decorrente do congelamento parcial ocorrido no primeiro dia do experimento, em adição ao impacto da manipulação da coleta (De Baar et al. 1990). Consideramos esta alternativa como a mais provável ou mais influente, mesmo considerando que o recipiente C2, que apresentou a mesmo padrão na clorofila, tenha recebido menor fluxo de ar até o sistema ser desligado devido a uma falha no sistema de distribuição, e ter, portanto, apresentado menor formação de cristais de gelo e congelamento. Ademais, capa de gelo formada aumentou a atenuação da luz, reduziu a iluminação no interior dos recipientes ao longo do primeiro dia.

Do 3º dia ao 9º dia do experimento, as réplicas de todos os tratamentos e controle mostram comportamento similar, sugerindo divergência apenas na última leitura do experimento. No 12º dia o controle reduz a absorbância, enquanto que as médias dos demais tratamentos mostram uma possível separação relacionada à quantidade de poeira inserida, com desaceleração do crescimento médio no tratamento B (1 µg L^{-1}) e manutenção da mesma taxa nos tratamentos C e D (10 e 100 µg L^{-1}, respectivamente).

Considerando um possível impacto negativo pelo congelamento parcial no início do experimento, pode ser suposto que o experimento efetivamente se inicia no 3º dia e, portanto, a separação após o 9º dia implica em um atraso de resposta de ~6 dias à fertilização por poeira.

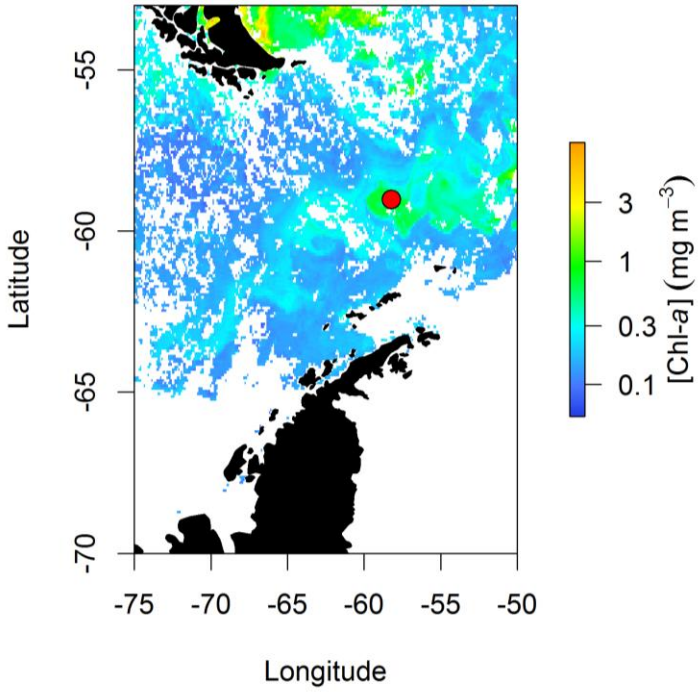

Figura 19 – Distribuição da concentração superficial de clorofila na semana da coleta (23 a 30 de outubro de 2012).
Legenda: Ponto vermelho indica o ponto de coleta.
Fonte: Dados observados pelo sensor orbital MODIS/Aqua (Feldman e McClain 2013).

O comportamento temporal similar das séries neste período é ligeiramente maior que a observada em outros estudos de fertilização na região. Em incubações com Fe solúvel no Oceano Austral observa-se a separação em 5±2 dias (De Baar et al. 1990; Martin et al. 1990a; Helbling et al. 1991; van Leeuwe et al. 1997), mais demorada que a separação de 2±1 dia observada para outras regiões HNLC do Pacífico (Martin et al. 1989; Price et al. 1991; Takeda e Obata 1995). Esta diferença pode ocorrer devido ao efeito das baixas temperaturas no metabolismo (Martin et al. 1990a), quando comparadas as temperaturas de incubação no Pacífico (~15ºC) e na Antártica (~0ºC).

Ainda mais importante que esta diferença no tempo de resposta é o crescimento significativo comumente encontrado nos controles em águas do Oceano Austral, o que também foi observado para este experimento. Comparativamente esta observação é rara para áreas HNLC do Pacífico e pode estar relacionada a limitantes ou co-limitantes próprios da região Antártica. Por exemplo, no experimento de fertilização de Martin et al. (1990a) no Mar de Ross, os controles apresentaram

crescimento tímido apenas na estação a 650 km da plataforma de gelo de Ross. O crescimento dos controles deve ser responsável por parte do aumento no tempo médio de resposta aos tratamentos.

Em conjunto essas características apontam para que para a maioria dos sítios de coleta próximos à Antártica, a limitação por micronutrientes é menos determinante frente aos outros limitantes (Scharek et al. 1997). Ressalvamos aqui que as áreas destes estudos, mesmo as estações em oceano aberto, distantes da costa e plataforma, são atualmente reconhecidas com diferentes graus de influência de águas costeiras, o que estaria de acordo com o gradiente de resposta biológica observado em muitos estudos (Martin et al. 1990a; Helbling et al. 1991; Hopkinson et al. 2007).

Assim, é possível que, apesar da distância entre nosso ponto de coleta e a quebra de plataforma Antártica, tenha ocorrido um grau intermediário de influência costeira, aumentando a concentração de Fe e reduzindo, portanto, sua influência relativa frente a outros limitantes. Esta alternativa se enquadra na transição das águas oligotróficas para mais produtivas na Passagem de Drake após a Elevação Transversal de Shackleton, como visto nas Figuras 10 e 19. Os principais limitantes reconhecidos para a região, além da deficiência em Fe, são a alta pressão de herbivoria (Frost 1991), a baixa estabilidade da coluna (Arrigo et al. 1999) e a baixa irradiância média na coluna d'água (Mitchell et al. 1991). Experimentos de fertilização em microcosmos devem ser considerados tratamentos compostos de +micronutriente, +estabilidade, -predação, sendo o nível de iluminação (+ ou -) dependente das condições experimentais (e.g., Martin et al. 1990a). O resultado experimental, portanto, para este local especificamente, deve ser interpretado à luz da sinergia destes fatores.

Desenvolvemos dois cenários explicativos para o resultado observado: (1) Durante o inverno Austral, as condições de iluminação e profundidade da camada de mistura favorecem o acúmulo de macro e micronutrientes nas águas superficiais, devido ao baixo consumo e maior aporte oceânico (Park et al. 2010). Na primavera, período em que ocorreu a coleta, as concentrações de Fe podem ainda estar altas, com menor interferência na limitação da comunidade. (2) Alternativamente ou ocncomitantemente, é possível que especificamente para o período de coleta, tenham ocorrido fenômenos que enriquecem as águas do Drake com micronutrientes. Essa alternativa tem suporte pelos níveis elevados de clorofila

observados por satélite em relação à média “climatológica”. A mistura com águas enriquecidas em metais traço vindas da plataforma (Zhou et al. 2010; Jiang et al. 2013), talvez com contribuição do degelo do início do verão, pode ter contribuído para elevar as concentrações de micronutrientes, reduzindo sua influência como fator limitante. Ambas as possibilidades poderiam explicar a diferença de tempo de resposta e crescimento do controle entre nossos resultados. A influência de águas costeiras também foi invocada para explicar resultados contrastantes com o Pacífico norte em experimentos com Fe solúvel realizado em áreas próximas do nosso ponto de coleta (Helbling et al. 1991; Hopkinson et al. 2007).

As Figuras 20A, 20B e 20C exemplificam esses mecanismos. A Figura 20A mostra geomorfologia da região, destacando a posição da Zona de Fratura de Shackleton na Passagem de Drake. As Figuras 20B e 20C mostram o contraste das médias climatológicas na concentração de clorofila-*a* entre novembro e fevereiro, meses aproximadamente eqüidistantes do solstício de verão. Com o decorrer do verão, a biomassa reduz nas zonas oceânicas, permanecendo elevada apenas nas zonas sobre influência costeira, o que inclui o ponto de coleta utilizado na OPERANTAR XXXI. Assim, recursos acumulados no inverno e influência costeira caracterizariam concentrações mais elevadas de Fe, resultando em maior tempo de resposta e grande crescimento dos controles.

O contraste com o tipo de matriz utilizado (poeira mineral x sal solúvel) também pode oferecer um explicação alternativa, ou sinérgica, como discutido mais a frente.

Com a remoção de grandes herbívoros (> 200 µm) e exposição à condições maiores e mais estáveis de iluminação, os limitantes que poderiam estar exercendo maior influência foram removidos e os bioensaios teriam respondido principalmente à esses fatores no início do experimento. Ao longo do experimento, porém, com aumento do consumo em um sistema fechado, as concentrações de micronutrientes no controle podem ter reduzido abaixo do nível de manutenção das populações, observando-se um decréscimo na absorbância. Por ter recebido menos poeira, o tratamento B entraria em uma fase de redução do crescimento enquanto os tratamentos C e D ainda tinham disponíveis nutrientes para manter o crescimento na mesma taxa.

Apesar da mistura com águas ricas da plataforma ser considerada o processo dominante de aporte de micronutrientes para a região (Measures et al. 2012), devido

à posição mais ao norte do nosso ponto de coleta, a possível influência de fontes de poeira no dia e na semana anterior à coleta foi investigado. Análises de retro-trajetória, no entanto, não indicam influência da Patagônia para a região, como pode ser observado nas Figuras 21A, 21B e 21C. Apesar desta análise não excluir uma possível influência de fontes minerais na Austrália, em geral a influência da Austrália nesta região é baixa (Li et al. 2008).

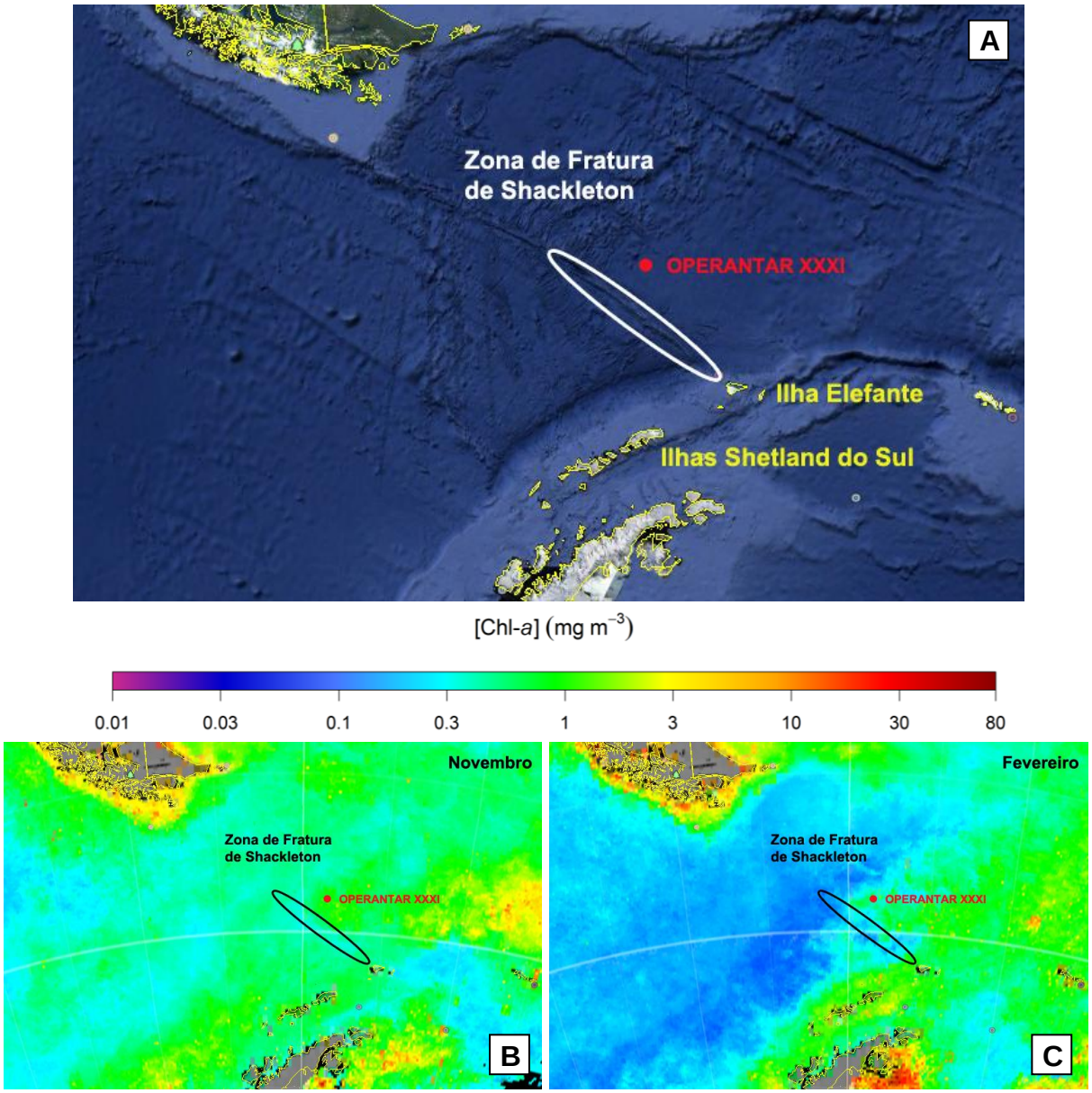

Figura 20 – Geomorfologia e [Chl-*a*] para novembro e fevereiro na região de coleta. Legenda: (A) Geomorfologia destacando a Zona de Fratura de Shackleton, as Ilhas Elefante e Shetland do Sul e o ponto de coleta usado na OPERANTAR XXXI. Climatologia de [Chl-*a*] para o mês de novembro (B) e fevereiro (C).
Fonte: Dados de [Chl-*a*] produzidos pelo SeaWiFS (Feldman e McClain 2010), sobrepostos a dados do projeto Google Earth.

É possível também que apesar do procedimento de limpeza e de coleta, os níveis residuais de metais-traço micro-nutrientes tenham sido altos no interior dos recipientes, aumentando a concentração basal de Fe para todos os recipientes. Apesar de amostras de água da condição inicial e final de cada tratamento terem sido coletadas para análise da concentração de metais-traço, o que poderia indicar qual é a hipótese mais provável, as análises só poderão ser realizadas no segundo semestre de 2013. Ressaltamos, no entanto, que o comportamento da clorofila ao longo do experimento, nos tratamentos e controle, se enquadra adequadamente na expectativa baseada nos trabalhos de adição de Fe solúvel para o Oceano Austral.

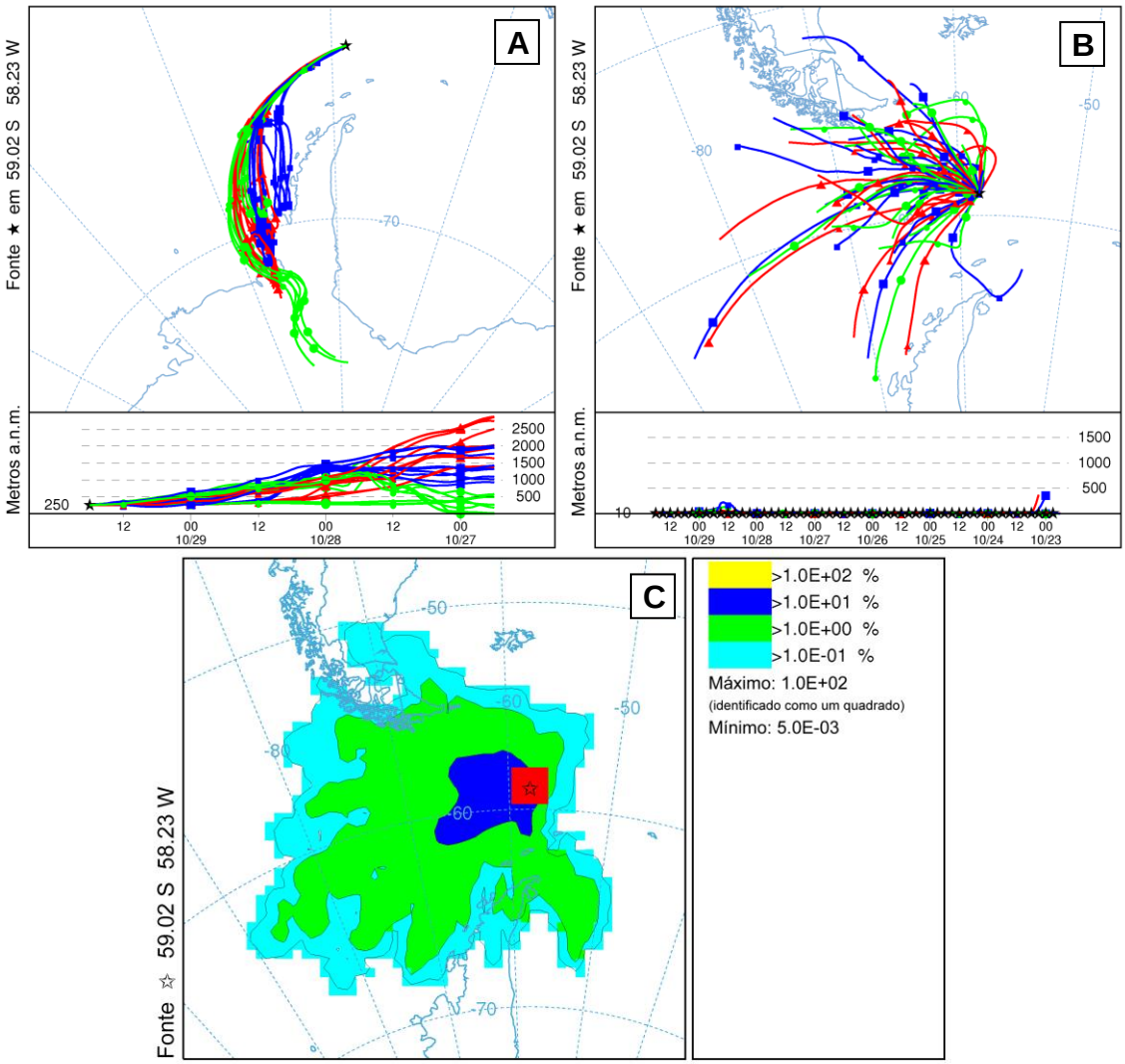

Figura 21 – Resultados do modelo Hysplit para as semanas anteriores à coleta.
Legenda: (A) Conjunto de 27 retro-trajetórias de 72 horas para o momento de coleta com o módulo Ensemble; (B) Conjunto de 56 retrojetórias de 72 horas iniciadas a cada 3 horas durante os 7 dias anteriores à coleta; (C) Similar ao B, porém para as duas semanas anteriores à coleta (112 retro-trajetórias), com representação de freqüência de ocorrência de trajetórias em uma grade de 1ºx1º lat/long.

Independente do mecanismo responsável pela resposta tardia, a separação nos valores de absorbância entre os tratamentos e controle, indica que a poeira tem potencial de fornecer micronutrientes ao sistema biológico, mesmo para o menor fluxo utilizado. Este aporte poderia desencadear um *bloom* caso as condições químicas e físicas do oceano sejam favoráveis. Para águas com graus variados de influência costeira, a condição química pode não ser favorável, mas a maioria das águas do Oceano Austral apresenta baixa influência costeira.

Esta interpretação é chave para a compreensão da ausência de separação, ao final do experimento, dos tratamentos C e D. Outros trabalhos de fertilização em geral não encontram diferença clara de resposta entre a adição de quantidades variadas de Fe (e.g., Scharek et al. 1997), porém todos os trabalhos levantados na literatura adicionam quantidade > 1 nM de Fe aos bioensaios. Ausência de separação é observada tanto para o comportamento temporal quanto para a biomassa final.

Podemos estimar a quantidade de Fe dissolvido adicionada a partir da poeira inserida nos bioensaios utilizando a formulação de Boyd et al. (2010)[2]:

$$Fe_{Adicionado} = Fe_{Sol_Inst} + Fe_{Sol_Lix} \quad (7)$$

$$Fe_{Sol_Inst} = Dep. * f_{Fe} * f_{Fe_sol_Inst} / PR \quad (8)$$

$$Fe_{Sol_Lix} = Dep. * f_{Fe} * f_{Fe_sol_Lix} * t_{Sol_Lix} / Pr * r_{Sol_Lix} \quad (9)$$

A quantidade adicionada de Fe ($Fe_{Adicionado}$) é a soma da quantidade solubilizada instantaneamente (Fe_{Sol_Inst}) e da quantidade lixiviada (Fe_{Sol_Lix}) durante a permanência na camada de mistura. Dep. é o fluxo estimado de poeira (g m^{-2}), f_{Fe} é a fração de Fe na poeira da patagônia (4,2%; Gaiero et al. 2003), $f_{Fe_sol_Inst}$ é a fração solúvel “imediata” (0,45%; Luo et al. 2008; Johnson et al. 2010), $f_{Fe_sol_Lix}$ é a fração passível de lixiviação (30%; Boyd et al. 2010), t_{Sol_Lix} é o tempo de contato com a água do mar (12 dias), r_{Sol_Lix} é o tempo necessário para solubilizar a fração

[2] Na fórmula publicada existe um erro de multiplicação, onde t_{Sol_Lix} foi acrescentado ao divisor. Na leitura e interpretação da formulação fica claro que t_{Sol_Lix} deve ser acrescentado no dividendo do calculo de Fe_{Sol_Lix}. Este erro será melhor discutido na seção 2, quando será apresentada a fórmula original.

passível de lixiviação (30 dias; Boyd et al. 2010) e Pr é a profundidade da camada de mistura (100 m; De Boyer Montégut et al. 2004).

Com essa formulação, estimamos que tenham sido adicionados aproximadamente 0,1, 1, e 10 nM de Fe aos bioensaios para os tratamentos B, C e D respectivamente. Considerando serem essas estimativas aproximações adequadas do processo real de solubilização, a resposta observada neste experimento se enquadra na ausência de separação clara em um período de 12 dias entre tratamentos com adições > 1 nM observada em incubações com Fe solúvel.

Nos experimentos de fertilização onde a concentração dos macronutrientes foi acompanhada, observou-se a completa utilização de NO_3^- e PO_4^- mesmo com a adição de apenas 1 nM de Fe. Por exemplo, na estação 158 de De Baar et al. (1990), a comunidade reduz o nitrato à 1 µM, 4% da concentração inicial (26 µM), no penúltimo dia do experimento tanto na adição de 1 quanto de 10 nM, não sendo observado crescimento no último dia para ambos os tratamentos, que apresentaram biomassa equivalente. Assim, em um sistema fechado, sem um fluxo para suprir a demanda por macronutrientes, não é possível utilizar as quantidades extras de Fe adicionadas. A depleção significativa dos macronutrientes em geral não é observada para estudos *in situ*, onde ocorrem misturas verticais e laterais da coluna d'água (Gervais et al. 2002).

Ressaltamos também que, segundo os cálculos apresentados, devido a solubilização inicial baixa, inicialmente estariam disponíveis apenas 0,003, 0,03 e 0,3 nM Fe para os tratamentos B, C e D, respectivamente. Sendo o complementar às quantidades totais calculadas liberados a uma taxa de ~0,008, 0,08 e 0,8 nM Fe dia^{-1} para a mesma seqüência de tratamentos. Ou seja, a adição lenta dos nutrientes a partir de uma matriz de poeira mineral pode explicar parte da diferença de tempo de reposta observada neste experimento em relação aos com matriz salina (e.g., $FeCl_2$).

Como a variação dentro dos tratamentos é grande e o número de réplicas ao final é reduzido, maior confiança pode ser obtida agrupando os tratamentos de adição contra o controle. Este agrupamento também parece justificável considerando a argumentação apresentada sobre a ausência de separação entre os tratamentos com adição > 1 nM de Fe. Observa-se, assim, para o último dia do experimento, valores de absorbância de 0,64±0,12 e 0,35, para os tratamentos e para o controle, respectivamente. Um teste *t* para uma amostra mostra que a

probabilidade de a média observada dos tratamentos de adição ocorrer como uma amostra de uma população com média menor ou igual ao valor do controle é 0,0029, um resultado em geral considerado “estatisticamente significativo”.

Considerando a proporcionalidade linear entre absorbância e clorofila, a média de clorofila do conjunto dos tratamentos foi aproximadamente o dobro do valor observado para o controle. Essa diferença, caso real, provavelmente representa uma razão menor na diferença de biomassa, uma vez que a liberação da limitação por Fe altera a proporção C:Chl-*a*, com uma porção do aumento da clorofila sendo resultado da maior síntese celular (Cropp et al. 2005).

Infelizmente, devido ao baixo número de réplicas, à grande variação dentro dos tratamentos, à separação tardia entre os tratamentos e controle e à possível contaminação de uma das réplicas do controle, essas observações baseadas apenas no dado de clorofila permaneceriam apenas em caráter sugestivo.

No entanto, dados de uma metodologia independente, contagem de células em microscopia, oferecem suporte às conclusões apresentadas (Figura 22).

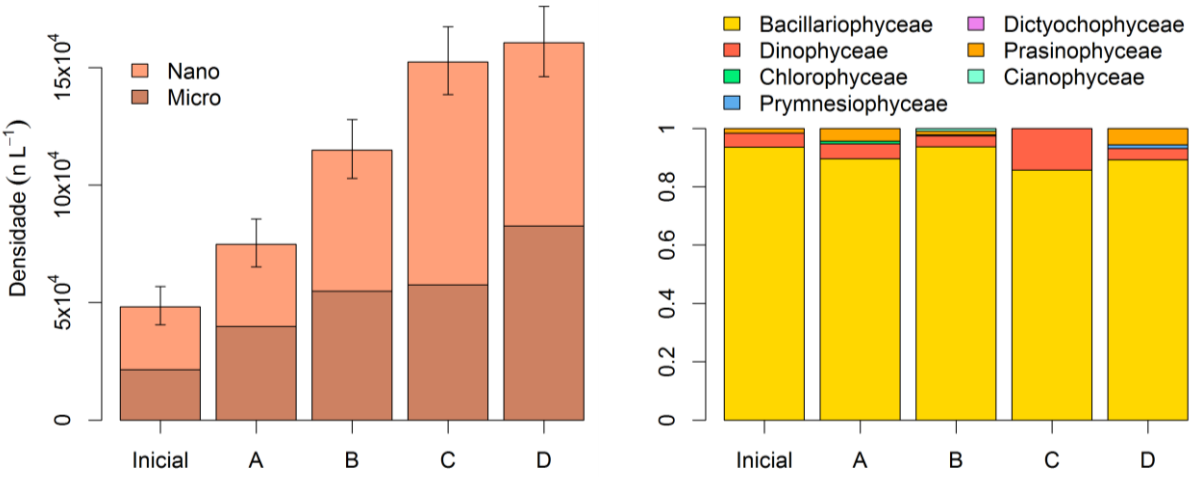

Figura 22 – Concentração de células e composição relativa do microfitoplâncton para os tratamentos a T0 e T12.
Legenda: (A) Concentração (células L^{-1}) do nano (>5 – 20 µm) e microfitoplâncton (20 – 200 µm) no T0 (“Inicial”) e T12 (“A”, “B”, “C” e “D”); (B) Distribuição relativa de grupos do microfitoplâncton. Barras de erro em (A) se referem à contagem total (>5 – 200 µm).

As contagens, avaliadas para o momento da coleta e ao final do experimento, mostram um padrão muito similar ao da clorofila, para os mesmos períodos. O controle permanece próximo à condição inicial, enquanto que os tratamentos de

adição de poeira apresentam valores maiores, com separação do tratamento “B” e equivalência dos tratamentos “C” e “D”.

No compartimento do microfitoplancton, a condição inicial apresentou dominância por *Leptocylindrus* spp. e por *Navicula* spp., com dominância geral de diatomáceas, como esperado para a região. Com o bioensaio, *Leptocylindrus* spp. reduz a pequenos valores, com *Navícula* spp. dividindo a dominância com espécies do complexo *Pleurosigma-Gyrosigma*. Diferença entre o controle e tratamentos ocorre apenas em relação ao terceiro grupo de espécies dominantes, sendo *Fragilariopsis* spp. para o controle e *Asteromphalus* spp. para os tratamentos. Mesmo com alguma diferenciação observada no nível de gêneros, o grupo dos produtores primários permanece dominado por diatomáceas do nano e microfitoplancton nos tratamentos e controle. Esta ausência de diferenciação também foi observada nos experimentos de Hopkinson et al. (2007) para a região e pode decorrer da dominância inicial já elevada de diatomáceas, que são então favorecidas tanto pelas condições de bioensaio (+estabilidade, -predação, -exportação) quanto pelas adições de micronutrientes.

Como as análises de biomassa só serão realizadas no segundo semestre de 2013, nos baseamos na similaridade na composição do fitoplâncton entre os tratamentos e controle para inferir que a variação no número de células tem relação próxima com a variação na biomassa. Ressalvamos aqui que como a contagem do nanofitoplâncton ocorreu em apenas uma classe de tamanho (5 – 20 µm), um único fator de concentração foi aplicado para toda a classe, apesar de organismos entre 5 e 10 µm não terem sido concentrado em rede. Este intervalo de 5 µm é pequeno se comparado à faixa de leitura (5 – 200 µm).

Notamos aqui que a matriz mineral em um sistema fechado pode ainda apresentar influência sobre a concentração de macronutientes, uma vez que a adição de poeira mineral representa a adição conjunta também de silício, nitrogênio e fósforo (e.g., Herut et al. 2005; Tegen e Kohfeld 2006).

Análises de solo da Patagônia em regiões próximas de zonas emissoras, realizadas por Bertiller et al. (2006), identificam que nitrogênio total e fósforo extraível correspondem a 0,07% e 0,002% em massa, respectivamente. Para o silício, (Tegen e Kohfeld 2006) apresentam uma fração global de ~27% de Si, com solubilidade de 3% (referências em Tegen e Kohfeld 2006). Usamos estes valores para estimar a adição de macronutrientes aos bioensaios, conforme apresentado na

Tabela 2. Conforme os valores apresentados, é improvável que a diferenciação observada seja devido à adição diferencial de macronutrientes.

Infelizmente, nenhum dos estudos encontrados que realizaram experimentos de fertilização com poeira em áreas HNLC pode ser diretamente comparado. Visser et al. (2003) realizaram experimentos com amostras de solo da Mauritânia (Saara) e do deserto da Namíbia em duas culturas monoespecíficas cultivadas em água filtrada do Oceano Austral. A natureza deste experimento (cultivos monoespecíficos) e as quantidades de poeira utilizadas (de 80 a 40.000 vezes as concentrações usadas neste estudo)[3] estão distantes das condições experimentais. Ademais, os autores não descrevem a duração do experimento, nem apresentam o comportamento temporal dos controles e tratamentos. Já o estudo de Martin et al. (1991) não utiliza poeira diretamente, mas o solubilizado de amostras de aerossol coletadas no Havaí, em bioensaios no Pacífico Equatorial mantidos por 7 dias. Nem a massa de poeira solubilizada nem a quantidade de Fe dissolvido adicionado foram informadas na publicação.

Tabela 2 – Estimativa de adições de macronutrientes aos bioensaios pela solubilização da poeira mineral.

Nutriente	Trat. B (µM)	Trat. C (µM)	Trat. D (µM)
Silício	0,0003	0,0029	0,0289
Nitrogênio	0	0,0005	0,005
Fósforo	0	0	0,0001

[3] Os autores consideraram apenas o fluxo ao estimar a quantidade de poeira a ser adicionada aos cultivos. Segundo as referências usadas pelos autores, o fluxo esperado para o Oceano Austral seria de 0,4 g m^{-2}. Considerando a superfície de 25 cm^2 do seu cultivo, são necessários 1 mg de poeira para atingir o mesmo fluxo. Porém, o recipiente de cultivo tem apenas 125 mL, resultando em uma concentração de 8 g m^{-3}, enquanto que, considerando a camada de mistura com 100 m de profundidade e a estimativa de fluxo usada pelos autores, a concentração esperada seria de 0,004 g m^{-3}.

1.4 Conclusões do Experimento em Microcosmo

Este experimento foi marcado por dificuldades técnicas devido nossa então inexperiência frente às complexidades de: (1) trabalhar com metais traço a bordo de um navio; (2) realizar coleta de água a bordo por sistema de vácuo, sem contaminação; e (3) desenvolver uma experimento de microcosmo em médio porte. Estas dificuldades são naturais a um trabalho piloto, mas infelizmente, durante o período deste projeto de mestrado, não foi possível realizar uma nova rodada incorporando a experiência adquirida. Ainda assim, os resultados obtidos são suficientemente coerentes com a expectativa teórica e experimentos realizados com Fe solúvel para que consideremos este piloto uma rodada válida.

Empregamos a abordagem experimental que, em nossa opinião, é a única capaz de resolver as contradições existentes quanto à fertilização do Oceano Austral por poeira da Patagônia, frente às limitações atuais dos demais métodos disponíveis para investigação deste fenômeno.

Observamos maior crescimento do fitoplâncton nos tratamentos com adição de poeira em relação ao controle, em uma escala de adições coerente com estimativas de fluxos modernos e glaciais. Ressaltamos, no entanto, que a concentração final foi calculada considerando a diluição por toda a camada de mistura em 12 dias, o que pode ser conservador. Possivelmente, concentrações muito maiores seriam observadas nas camadas superficiais do oceano seguindo um evento de deposição. Dessa forma, considerando a metade da profundidade de mistura, seriam necessários fluxos metade dos utilizados, o que ajudaria a enquadrar na amplitude do experimento mesmo eventos comuns de magnitude moderada para diversas áreas sob influência da Patagônia, ao menos segundo as estimativas atuais.

Este experimento, por ter sido realizado com amostras de solo e não com o aerossol também traz outros resultados importantes. Em primeiro lugar a solubilidade de amostras de solo é menor que as do aerossol, o que novamente ajudaria a enquadrar os fluxos resultantes de Fe dissolvido dentro de um cenário comum. Em segundo lugar, as amostras de solo não mostram contaminação por fontes industriais, permitindo avaliar o impacto da poeira, isolando esse contribuinte. A contribuição do Fe de queima de biomassa é mais difícil de isolar, uma vez que

este material também se deposita sobre as áreas fonte de poeira. A mistura resultante, assim como para a tefra depositada, deve ser de pouca duração temporal, uma vez que a taxa de erosão eólica é muito elevada na região.

Apesar da extrapolação de um resultado em microcosmo para o ambiente natural ser difícil, o conhecimento prévio dos diversos experimentos com adição de Fe solúvel em microcosmos e em mesoescala permitem ao menos construir um cenário possível de resposta no ambiente natural. Diferente dos experimentos em mesoescala, a diluição deve ser uma dificuldade menor para manter níveis elevados de micronutrientes solubilizados da poeira, uma vez que eventos de deposição ocorrem em grandes escalas espaciais. Esta característica pode compensar a perda de material pela deposição gravimétrica da poeira em solução para fora da zona eufótica. A escala espacial da deposição também deveria reduzir o efeito da diluição sobre a concentração e acúmulo de biomassa, tornando o sinal mais fácil de ser percebido. Porém, com a liberação lenta de micronutrientes, com a baixa irradiância e baixa temperatura, é esperado um tempo de resposta longo. O maior tempo de resposta e o deslocamento das massas de água seria uma dificuldade adicional para a observação dos dados em campo a um evento natural de deposição, o que infelizmente ainda não ocorreu. Por satélite, como será discutido melhor na próxima seção, a variabilidade inserida pela distribuição espacial das nuvens é muito elevada inserindo um ruído que pode ser maior que o sinal, dificultando a observação remota dessa interação em condições ambientais.

Por fim, ressaltamos que o ponto de coleta foi escolhido em grande parte por conveniência da operação e não caracteriza nossa sugestão de que as águas deste ponto estejam limitadas determinantemente por concentrações de Fe. Enquanto isso parece ser o caso para o Drake norte e oeste da Fratura de Shackleton, por dinâmica de correntes pode não ser o caso para regiões a sul e a leste, onde se localizou nossa coleta. O experimento representa, sim, uma oportunidade para entender a interação biogeoquímica da poeira com sistemas HNLC. Assim, apesar da água do mar utilizada no bioensaio sugerir ao menos co-limitação por outros fatores no ambiente, após um longo atraso de resposta, controle e tratamento se separam indicando que a poeira da Patagônia, nos fluxos modernos e glaciais, pôde suprir micronutrientes essenciais aos produtores primários. Muitos experimentos demonstraram que para águas mais ao norte do ponto de coleta, distante da influência costeira, as baixas concentrações de Fe são de fato o fator limitante mais

destacado para o desenvolvimento biológico. Para essas águas ou condições mais “receptivas”, a poeira da Patagônia pode suprir metais-traço e desencadear o acúmulo de biomassa e consumo de macronutrientes.

2 ABORDAGEM POR SENSORIAMENTO REMOTO

2.1 Fundamentação Metodológica: Sensoriamento Remoto Orbital

O uso do sensoriamento remoto provido por sensores em plataformas orbitais pode ser utilizado para a identificação e quantificação da distribuição de poeira mineral na atmosfera, assim como para o estudo da dinâmica temporal e espacial do fitoplâncton. A ampla cobertura oferecida por estes sensores, muitos capazes de sensoriamento global diário, os torna adequados para estudar processos dinâmicos em grandes escalas espaciais.

A observação remota por sensores passivos em plataformas orbitais está baseada nas interações dos diferentes componentes da atmosfera e superfície com a radiação emitida pelo sol. Esta interação altera o espectro da energia eletromagnética refletida para o sensor, permitindo inferir propriedades destes componentes (Schowengerdt 2006).

De uma forma geral, os aerossóis tornam a atmosfera mais opaca, aumentando a extinção da energia eletromagnética, por processos de espalhamento e absorção. A quantificação deste efeito é dada por uma medida de transparência da coluna atmosférica, a profundidade ótica de aerossóis (AOT, na sigla em inglês), representada pela letra grega τ (King et al. 1999). Em casos mais específicos, a interação destes aerossóis com múltiplos comprimentos de onda também permite a identificação de sua identidade predominante (Omar et al. 2009) e de sua concentração (Kaufman et al. 2005).

A remoção dos efeitos dos gases e partículas da atmosfera sobre a luz emergente (Ahmad et al. 2010) permite observar as propriedades da superfície do oceano, como a concentração de biomassa do fitoplâncton (Gordon et al. 1980), seu estado fisiológico (Behrenfeld et al. 2009) e os grupos taxonômicos dominantes (Alvain et al. 2008).

Como conseqüência da natureza indireta da medida e das múltiplas interações da luz com os componentes da superfície-atmosfera, os dados orbitais possuem menor especificidade e maior incerteza que metodologias analíticas tradicionais. Esse efeito também ocorre, porque em geral existem menos peças

independentes de informação que variáveis necessárias para derivar os parâmetros geofísicos de interesse, necessitando que algumas dessas variáveis sejam prescritas por estudos externos, e incorporadas por meio de modelos numéricos (e.g., Torres et al. 2002; Omar et al. 2009).

Apesar das limitações, existe alta correlação entre os dados de sensores orbitais, medições *in situ* e sensores na superfície (Wang e Christopher 2003; Gregg e Casey 2004; Remer et al. 2005). Dessa forma, sensores orbitais permitiram preencher com dados virtualmente toda a superfície do globo, aprimorando nossa compreensão dos fenômenos geofísicos e biológicos (e.g., Kaufman et al. 2002; McClain 2009).

Dadas estas características, diversos estudos sobre a interação da poeira mineral com o oceano foram desenvolvidos baseados exclusivamente em dados orbitais (e.g., Gabric et al. 2002), ou em conjunto com modelos (Cropp et al. 2005). A maioria destes estudos no HS foi realizada para o setor Pacífico do Oceano Austral, área sob influência da poeira emitida pela Austrália (Li et al. 2008).

Apesar da ampla discussão na literatura e a proposta relevância para regulação do clima, nossa revisão encontrou apenas quatro trabalhos analisando especificamente a relação atual entre a poeira mineral da Patagônia e a produção oceânica no setor Atlântico do Oceano Austral (Erickson et al. 2003; Cassar et al. 2007; Meskhidze et al. 2007; Johnson et al. 2011).

À luz de nossos resultados de incubação, reavaliamos esses trabalhos e realizamos novos processamentos para estudar a extensão oceânica que poderia estar respondendo ao aporte eólico de poeira da Patagônia.

2.2 Métodos

2.2.1 Visão Geral

Dados anuais da variação na concentração superficial de clorofila-*a* para o oceano e no Índice de Aerossóis Absortivos sobre as áreas emissoras de poeira da Patagônia foram correlacionas sobre o setor Atlântico do Oceano Austral para

avaliar possíveis relações biogeoquímicas. A concentração superficial de clorofila-*a* é utilizada como *proxy* para a biomassa dos produtores primários e o Índice de Aerossóis Absortivos como *proxy* para a intensidade de emissão de poeira da Patagônia.

As áreas emissoras da Patagônia foram identificadas com a correlação entre o Índice de Vegetação por Diferença Normalizada, um *proxy* para o desenvolvimento da vegetação e o Índice de Aerossóis Absortivos, baseado nas relações entre densidade de vegetação, umidade do solo e limiar de velocidade para início do processo de emissão de poeira.

O mapa de correlação resultante entre a emissão de poeira pela Patagônia e a biomassa fitoplanctônica no oceano é comparado a outros padrões espaciais conhecidos na região.

Por fim, é apresentada uma revisão crítica das evidências a favor e contra a fertilização por poeira da Patagônia no Oceano Austral.

2.2.2 Índice de Aerossóis Absortivos

Diversos sensores são capazes da observação do AOT e este sensoriamento vem sendo realizado sobre o oceano global desde os anos 80 pelo *Advanced Very High Resolution Radiometer* (AVHRR) (King et al. 1999). Sobre terras emersas a observação deste parâmetro também é possível, mas dificultada devido à maior refletividade e heterogeneidade da superfície, menor precisão na identificação de nuvens e maior diversidade das propriedades físicas dos aerossóis (Sayer et al. 2012).

A avaliação da presença de poeira mineral para a região da Patagônia é ainda dificultada, sobre terra e oceano, pela persistente presença de nuvens (Gassó et al. 2010) e pelo intenso sistema de ventos de oeste, que produz grande quantidade de *spray* marinho (Chin et al. 2002).

A presença de nuvens abaixo da camada de aerossóis inviabiliza o cálculo de AOT, devido ao elevado albedo dos hidrometeóros, que literalmente ofuscam o sinal dos aerossóis e saturam o sensor. Quando presentes por cima da camada de aerossóis apresentam uma barreira física à radiação na faixa do UV ao IV próximo,

impedindo diretamente a interação da energia eletromagnética com a poeira mineral. Este efeito causa grande ausência de dados em altas latitudes do HS.

Devido à relativa ausência de barreiras físicas de relevo nas médias e altas latitudes do HS, os ventos de oeste são particularmente intensos durante todo o ano, efetivamente produzindo grande quantidade de *spray* marinho que domina o sinal do AOT sobre o Oceano Austral e mesmo sobre a Patagônia (Chin et al. 2002; Kaufman et al. 2002). Esta característica pode introduzir erro ao utilizar este parâmetro para avaliar a concentração de poeira, mesmo sobre terras emersas.

A observação de poeira mineral na atmosfera pode ser realizada mais especificamente, tirando vantagem de sua propriedade de absorção na faixa do espectro eletromagnético correspondente ao ultravioleta (UV) e azul, com maior intensidade para os menores comprimentos de onda (Patterson 1981; Stramski et al. 2004). Este efeito possivelmente se deve à presença de Fe oxidado (Fe^{+3}), que resulta na coloração marrom-avermelhada do material mineral (Patterson 1981). Esta absorção gera uma alteração no espectro do UV refletido pela superfície em relação ao espectro que seria esperado para uma atmosfera sem nuvens ou aerossóis (Figura 23).

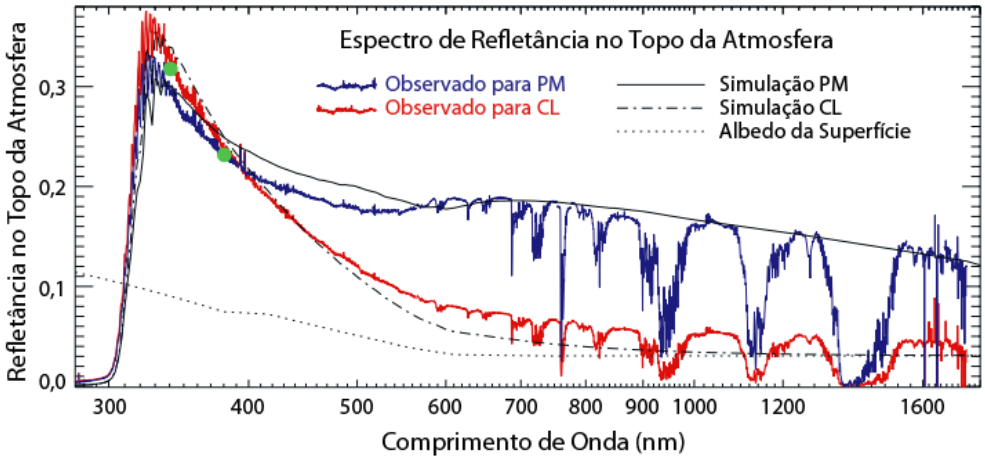

Figura 23 – Assinatura espectral de cenas com presença de poeira mineral e com baixa presença de nuvens e aerossóis.
Legenda: Linha azul representa cenas com poeira mineral (PM), linha vermelha representa cenas de “céu limpo” (CL). Linha sólida preta representa simulações com poeira mineral bimodal e linha tracejada representa simulações com atmosfera apresentando apenas espalhamento molecular. Linha pontilhada representa o albedo da superfície utilizado nas simulações e pontos verdes indicam os dois comprimentos de onda comumente utilizados para observar a poeira remotamente, 340 e 380 nm.
Fonte: Adaptado de De Graaf et al. (2007).

Baseado nesta característica foi desenvolvido o Índice de Aerossol Absortivo (AAI, na sigla em inglês), definido para o resíduo positivo da diferença entre a razão espectral observada e a modelada para uma atmosfera “limpa”, em dois comprimentos de onda na faixa do UV (Herman et al. 1997):

$$r_\lambda = -100 * (Log_{10}(R_\lambda/R_{\lambda 0})_{observado} - Log_{10}(R_\lambda/R_{\lambda 0})_{modelado}) \quad (10)$$

onde r_λ é o resíduo e $R_\lambda/R_{\lambda 0}$ é o contraste espectral da refletância entre o comprimento de onda λ e o comprimento de referência λ0. O AAI assim definido pode ser calculado para qualquer par de comprimentos de onda no UV, porém é comumente utilizado o par 340 e 380 nm. Este par apresenta alta sensibilidade à presença de aerossóis absortivos na troposfera e estratosfera, enquanto apresentam baixa influência de aerossóis não absortivos e nuvens. Estes dois comprimentos de onda se encontram em uma faixa do UV com baixa sensitividade à incertezas em parâmetros que podem influenciar a leitura de refletância, como o albedo da superfície, a concentração e o perfil de ozônio na atmosfera e a pressão superficial (cf., Tilstra et al. 2005).

A interpretação do valor de AAI, contudo, é difícil devido às múltiplas influências com grande impacto em sua magnitude, em adição ao AOT (Herman et al. 1997; Torres et al. 1998). Particularmente importante para o AAI são as propriedades físicas do aerossol, que determinam sua interação com a radiação, e sua altitude, devido ao espalhamento molecular da luz abaixo da pluma, que intensifica a absorção (De Graaf et al. 2005). Em conjunto, esses fatores levaram a recomendação do uso do AAI em caráter qualitativo (Torres et al. 2002).

Essa recomendação pode ser importante para estudos que incluam intercomparações entre áreas e sensores distintos, mas para um mesmo sensor e local existe uma alta correlação entre a magnitude do AAI e a concentração de poeira na atmosfera (Chiapello et al. 1999), possivelmente devido à relativa estabilidade no tempo dos demais parâmetros que modulam o sinal, como a altitude. Para a Patagônia, esta estabilidade parece ocorrer, com a maior parte do material emitido sendo transportada abaixo de 1 km de altitude, ao menos sobre o continente, e apenas ocasionalmente subindo para altitudes intermediárias (Gassó e Stein 2007; Johnson et al. 2010). Dessa forma, acreditamos ser possível seu uso de

maneira quantitativa, como aplicado também em outros estudos (e.g., Kaskaoutis et al. 2010).

Um dos sensores capazes de obter esse parâmetro é o *Scanning Imaging Absorption Spectrometer for Atmospheric Chartography* (SCIAMACHY) a bordo do satélite *Environment Satellite* (Envisat), lançado em 2002 e operante até 2012 (De Graaf e Stammes 2005; Tilstra et al. 2012). Este sensor apresenta vantagens frente aos sensores *Ozone Mapping Instrument* (OMI) e seu predecessor, *Total Ozone Mapping Spectrometer* (TOMS), a bordo do satélite *Earth Probe* (EP). O SCIAMACHY (2002 – presente) tem maior sobreposição temporal com os dados de sensores modernos de cor do oceano que o OMI, lançado em 2004. E embora o TOMS-EP (1996 - 2005) tenha série de extensão equivalente, cobre o período de fortes anomalias atmosféricas e oceânicas do El Niño/La Niña de 1997/1998 (Wolter e Timlin 1998; Behrenfeld et al. 2001). Em contra partida, o SCIAMACHY tem menor resolução e maior tempo de revisita que o OMI e o TOMS-EP, capazes de revisita diária.

Todos estes sensores apresentam um erro sem correção para altas latitudes (O. Torres, comunicação pessoal), particularmente sobre o oceano onde as concentrações de aerossóis absortivos são baixas. Este erro, que leva a leituras anomalamente altas, se estende até -40ºS durante o inverno devido à baixa irradiância solar. Essa característica restringe o uso do AAI sobe o oceano somente no período de verão. Devido à dificuldade de observação do AAI sobre o oceano em virtude das baixas concentrações (Gassó e Stein 2007) e ao ruído de inverno, decidimos avaliar a variabilidade do AAI apenas sobre as áreas emissoras da Patagônia, como uma medida de intensidade do termo fonte.

Outros aerossóis com característica absortiva, como a tefra vulcânica e a fuligem resultante de queima de biomassa ou atividade industrial, também contribuem para o sinal do AAI. E ambas, potencialmente, podem resultar também em fertilização do oceano (Luo et al. 2008; Langmann et al. 2010).

O desenvolvimento industrial é baixo na região e deve apresentar contribuição desprezível para o AAI, enquanto que parece existir mínima sobreposição entre áreas com emissão de poeira e queima de biomassa (Luo et al. 2008), reduzindo interferências devido à estrutura do processamento proposto. Ainda assim, como a poeira e fuligem de queima podem dispersar por grandes áreas, a série temporal da

soma anual de focos de queimada ao sul de 30ºS é utilizada aqui como *proxy* para variações interanuais na intensidade de emissão da queima de biomassa.

A tefra tem maior potencial para enfraquecer a relação direta postulada entre AAI e poeira para a região, devido à extensa cadeia de vulcões ativos dos Andes (Stern 2004). Porém dados de AAI, em um processamento diferente, já foram usados com sucesso para identificação de áreas fonte de poeira na Patagônia (Prospero et al. 2002). Mais a frente, será mostrado que as séries temporais anuais de AAI para as áreas emissoras da Patagônia e sobre os vulcões nos Andes têm comportamentos diferentes.

Os produtos operacionais do SCIAMACHY são produzidos e disponibilizados pela Agência Espacial Européia (ESA, na sigla em inglês). Além destes, produtos científicos são mantidos por equipes de pesquisa de outras instituições para fins específicos. O produto científico de AAI desenvolvido pelo Instituto Real de Meteorologia dos Países Baixos (KNMI, em neerlandês) a partir dos dados brutos do SCIAMACHY foi escolhido devido à calibração dedicada e melhor desempenho do algoritmo em relação ao AAI operacional (De Graaf e Stammes 2002, 2005; De Graaf et al. 2004).

Este aspecto é importante uma vez que a partir de 2004 o SCIAMACHY começou a apresentar sensível degradação óptica, com intensidade diferente nas bandas do UV, afetando severamente o cálculo do AAI (Tilstra et al. 2007). Este efeito foi corrigido com sucesso por uma calibração matemática (Tilstra et al. 2012) e os dados são divulgados para uso sem restrições.

O AAI produzido pelo KNMI para o SCIAMACHY foi obtido no portal *Tropospheric Emission Monitoring Internet Service* (TEMIS; www.temis.nl). Foram baixados os dados no terceiro nível de processamento, contendo a agregação dos dados das órbitas de um mesmo dia, distribuídos sobre uma malha uniforme de 1º x 1,25º. Os dados diários foram convertidos do formato nativo à GEOTIFF e amalgamados em médias aritméticas anuais (Apêndice B).

Dados de focos de incêndio foram obtidos do *Along Track Scanning Radiometer World Fire Atlas* (ATSR WFA; Arino et al. 2012). Incêndios florestais aumentam emissão da superfície no infravermelho e esta alteração pode ser captada por sensores orbitais. Como a irradiância percebida pelo sensor é a média para uma área (resolução de 1 km) é importante para a detecção a magnitude e a extensão do incêndio e a temperatura dos locais não afetados na mesma região

(pixel). A detecção é realizada no período noturno, baseada em dois limiares de temperatura para o canal de 3,7 μm: (1) 312 K (algoritmo 1); e (2) 308 K (algoritmo 2). Considera-se que o algoritmo 1 produz menor número de falsos positivos, porém, para altas latitudes este limiar pode apresentar baixa detectabilidade devido à baixa temperatura do entorno do incêndio. Atividades vulcânicas, superfícies quentes e estruturas antrópicas (e.g., cidades, refinarias) foram removidos do banco de dados do algoritmo 2 (Mota et al. 2006). Por segurança, utilizamos então as séries de ambos os limites de detecção nesta comparação.

2.2.3 Definição das Áreas Emissoras

Atualmente reconhece-se que a maior fração da massa de poeira mineral emitida provém de fontes pontuais (e.g., Prospero et al. 2002). Porém, essas fontes pontuais são menores que a resolução do AAI/SCHIAMACHY (1º x 1,25º) e a dispersão da poeira na atmosfera causa um padrão mais difuso, de área. As fontes emissoras, no entanto, podem ser adequadamente representadas por áreas ativas, uma vez que inspeções visuais de composições de cor verdadeira mostram que fontes pontuais em geral ocorrem em agrupamentos (e.g., Gassó e Stein 2007).

Buscamos então uma definição de áreas emissoras utilizando a relação entre a concentração de poeira mineral na atmosfera e parâmetros associados ao processo de emissão. Os três parâmetros mais importantes são a velocidade do vento, a umidade do solo e a cobertura da vegetação (e.g., Tegen e Fung 1994).

O processo de emissão de poeira é apresentado detalhadamente em Mahowald et al. (2005) e esquematizado na Figura 24. A emissão se inicia com a velocidade do vento ultrapassando o limiar de inércia de partículas grandes, que salteiam transportadas por pequenas distâncias, projetando partículas menores em suspensão, que são então transportadas a longas distâncias. Neste processo, a umidade do solo aumenta a coesão entre as partículas, enquanto que a estrutura da vegetação age como uma barreira física, que não apenas ampara as partículas em suspensão como reduz a energia transmitida pela massa de ar à superfície (Mahowald et al. 2005; Hagen e Casada 2013). Ambos os efeitos resultam no

aumento no limiar de velocidade de vento necessário para iniciar a emissão de poeira.

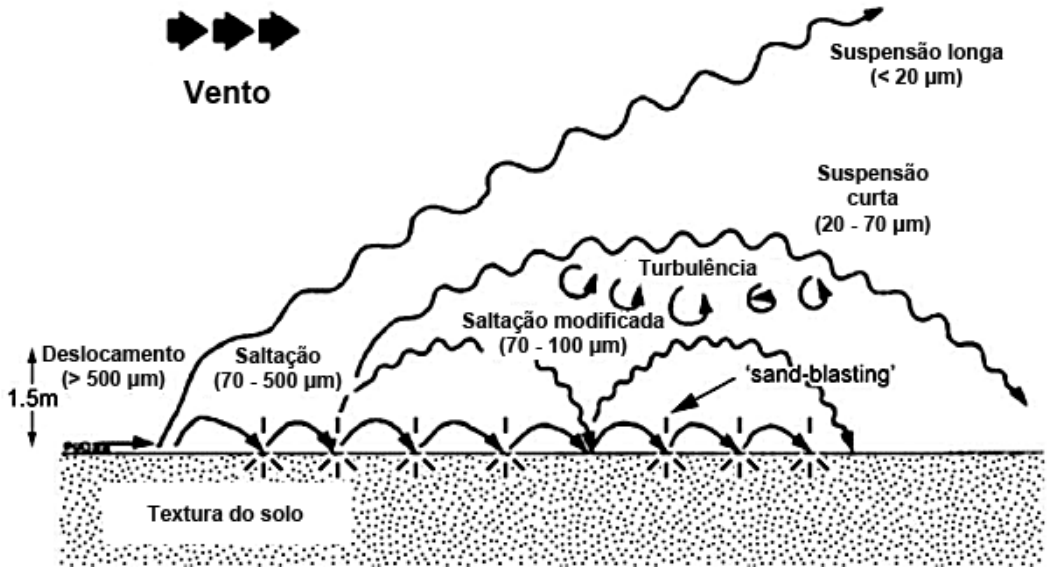

Figura 24 – Esquema representando o processo de emissão de poeira.
Fonte: Adaptado de Maher et al. (2010).

Um conjunto de fatores converge para criar a sazonalidade observada na emissão de poeira pela Patagônia (e.g., Johnson et al. 2010). O sistema de ventos de oeste agindo sobre a Patagônia cria ventos persistentes por todo o ano, que se intensificam no verão (Labraga 1994; Paruelo et al. 1998b). O inverno é a estação úmida (Paruelo et al. 1998b), com déficit hídrico durante o verão, determinando menor umidade do solo (Paruelo et al. 1998a). O crescimento vegetal e precipitação também estão relacionados entre si, com estudos para a Patagônia indicando que o crescimento da vegetação na primavera e verão está relacionado à precipitação na estação corrente e na estação anterior (Fabricante et al. 2009).

A relação destes parâmetros entre si e com a emissão de poeira permite utilizar dados de cobertura de vegetação para determinar as áreas emissoras, considerando a vegetação como integradoras das condições ambientais (Jobbágy et al. 2002), como abordado por Cropp et al. (2013), mesmo considerando possíveis dependências da vegetação em recursos hídricos subterrâneos (Elmore et al. 2008).

Enquanto que a estrutura/desenvolvimento da vegetação é um parâmetro de natureza complexa e difícil de obter, índices de vegetação podem ser utilizados como *proxy* para o desenvolvimento da vegetação relativo ao mesmo local (e.g., De

Jong et al. 2011). Um dos índices mais utilizados é o Índice de Vegetação por Diferença Normalizada (NDVI, na sigla em inglês). Este índice é baseado na diferença causada pela vegetação no espectro da luz refletida pela superfície, reduzindo a reflexão no vermelho devido à absorção da clorofila e aumentando a reflexão no infra-vermelho, devido à estrutura foliar (Brown et al. 2006).

O NDVI é atualmente produzido por diversos sensores, que devido à diferenças em suas propriedades óticas e processamentos dos dados brutos, apresentam baixa coerência para algumas regiões (Brown et al. 2006). Brown et al. (2006), no entanto, identificam as áreas desérticas como as de maior consistência entre sensores.

Utilizamos os dados de NDVI produzidos pelo *Sea-viewing Wide Field-of-view* (SeaWiFS), a bordo do satélite Orbview-II (O'Reilly et al. 1998), sendo o primeiro sensor moderno capaz de observar ao mesmo tempo parâmetros dos produtores primários em terra e no oceano. Behrenfeld et al. (2001) reportam alta coerência entre os dados de NDVI obtidos para o SeaWiFS e o NDVI obtido pela longa série temporal dos sensores *Advanced Very High Resolution Radiometer* (AVHRR).

Dados de NDVI anual produzidos para o SeaWiFS foram obtidos do portal Ocean Color (http://oceancolor.gsfc.nasa.gov/) no terceiro nível de processamento, contendo a agregação dos dados das órbitas de um mesmo ano, distribuídos sobre uma malha uniforme de 1/8º x 1/8º. Os dados foram reprojetados na mesma resolução do AAI/SCIAMACHY, utilizando a média aritmética.

O NDVI anual reprojetado foi correlacionado linearmente (coeficiente de Spearman) com o AAI e, para melhor circunscrever as áreas emissoras, foram selecionadas apenas as regiões com correlação estatisticamente significativa.

A correlação negativa entre o AAI e o NDVI é esperada tanto para regiões de queima de biomassa quanto para regiões emissoras de poeira, mas ambas podem ser separadas com base no valor médio de NDVI.

2.2.4 Índice de Biomassa Fitoplanctônica

Uma característica universal do fitoplâcton é a presença de sistemas de transformação da radiação eletromagnética em energia química, baseados na

absorção da radiação emitida pelo sol na faixa do visível por pigmentos orgânicos, particularmente a clorofila-*a*.

A clorofila-*a* tem dois principais picos de absorção, no azul e no vermelho (e.g., Bricaud et al. 1995), alterando, portanto, o espectro da radiação refletida pelo oceano para o verde. Como a alteração espectral depende da concentração de pigmentos e como a água tem forte absorção na faixa do vermelho e infravermelho (Baker e Smith 1982), algoritmos para o cálculo da concentração de clorofila-*a* foram desenvolvidos empregando a razão entre radiação refletida da superfície nas faixas do azul e do verde (O'Reilly et al. 2000).

A grandeza obtida, no entanto, deve ser considerada a concentração de clorofila superficial, [Chl-*a*], uma vez que ~90% da radiação refletida pelo oceano vem das camadas superficiais (Gordon e McCluney 1975). A profundidade para a faixa do azul em 490 nm pode chegar até ~60 metros (Werdell e Bailey 2005)[4], estando em geral entre 10 e 30 m para este comprimento de onda no oceano aberto e entre 10 e 20 metros para a faixa do verde, em 555 nm (Gordon e McCluney 1975).

A radiação emergente da água nestes comprimentos de onda no azul (443 e 490 nm) e verde (510 e 555 nm) é utilizada pelo algoritmo OC4 para calcular [Chl-*a*] a partir dos dados obtidos pelo sensor SeaWiFS (Feldman e McClain 2010). Este algoritmo utiliza a regressão de dados *in situ* para o oceano global e por isso, para o Oceano Austral especificamente, pode apresentar erro elevado, com raiz do erro médio quadrático relativo de ~100%, mas ainda dentro do objetivo de qualidade da missão (Marrari et al. 2006). Outro resultado expressivo, apresentado pelos mesmos autores, é o pequeno viés médio, de apenas 12% em relação aos dados *in situ*.

[Chl-*a*] é um parâmetro importante porque permite aproximar a biomassa de um componente definido e determinante do plâncton, os produtores primários (Cropp et al. 2005). E o acúmulo temporário de biomassa deste componente, em termos de carbono particulado e clorofila-*a*, é um resultado observado da fertilização tanto em microcosmos (e.g., Helbling et al. 1991) quanto em estudos de mesoescala oceânica (e.g., Boyd et al. 2000). Ao mesmo tempo, o aumento na proporção clorofila-

---

[4] Profundidade máxima de 60 m considerando apenas o coeficiente de absorção da água pura em 490 nm, $K_w(490)$, como 0,016. Baker e Smith (1982) apresentam $K_w(490)$ como 0,022. A profundidade pode diminuir em decorrência da absorção por outros constituintes da água, como o fitoplâncton, de acordo com a sua concentração.

a/biomassa é um padrão conhecido de resposta fisiológica à liberação da limitação por Fe, como resultado de taxas de crescimento mais elevadas e da fotoadpatação (Sunda e Huntsman 1997; Westberry et al. 2013). Essa resposta fisiológica resulta em alterações de 2 a 5 vezes mais elevadas na concentração de clorofila que na biomassa. Dessa forma, apesar de não ser possível com a [Chl-*a*] avaliar diretamente alterações na biomassa, por ser um parâmetro mais sensível pode ser utilizada diretamente para avaliar locais onde o aporte de Fe pela poeira poderia ser importante.

Uma dificuldade com os dados de [Chl-*a*] para estudar a fertilização por poeira, no entanto, é que o mesmo princípio que permite o cálculo do AAI, o espectro de absorção da poeira mineral na faixa do UV-Azul, causa um falso aumento na [Chl-*a*] para regiões sobre influência de pluma de poeira. Este viés, que ficou conhecido como “efeito artefato”, ocorre tanto para a poeira na atmosfera (Moulin et al. 2001) quanto para a depositada no oceano (Claustre et al. 2002).

Entretanto, a influência deste efeito é proporcional às quantidades relativas de clorofila e poeira (Woźniak e Stramski 2004), como mostrado na Figura 25 para a poeira na coluna d’água. A Patagônia é reconhecida como uma das menores fontes atuais de poeira (e.g., Li et al. 2008), que deve representar pequeno impacto óptico tanto nas águas costeiras da Argentina, por possuírem valores muito elevados de clorofila, quanto para as áreas oceânicas, que comparativamente recebem um fluxo ainda menor de poeira (e.g., Fung et al. 2000).

Como mostrado na seção 1, considerando o fluxo máximo atual para a Patagônia de 1 g m^{-2} e considerando a homogeneização pela camada de mistura (~100 m), concentrações esperadas de poeira na coluna d’água, 0,01 g m^{-3}, não apresentam efeito artefato segundo o modelo (Figura 25). Considerando a homogeneização apenas nos primeiros metros, com concentração máxima de 0,1 g m^{-3}, observa-se o efeito artefato máximo entre 50 e 10% para [Chl-*a*] de 0,5 e 5 mg m^{-3}, respectivamente. Dessa forma, assim como Johnson et al. (2011), baseados nos fluxos estimados de poeira, consideramos que para o setor Atlântico do Oceano Austral o efeito artefato pode ser considerado desprezível.

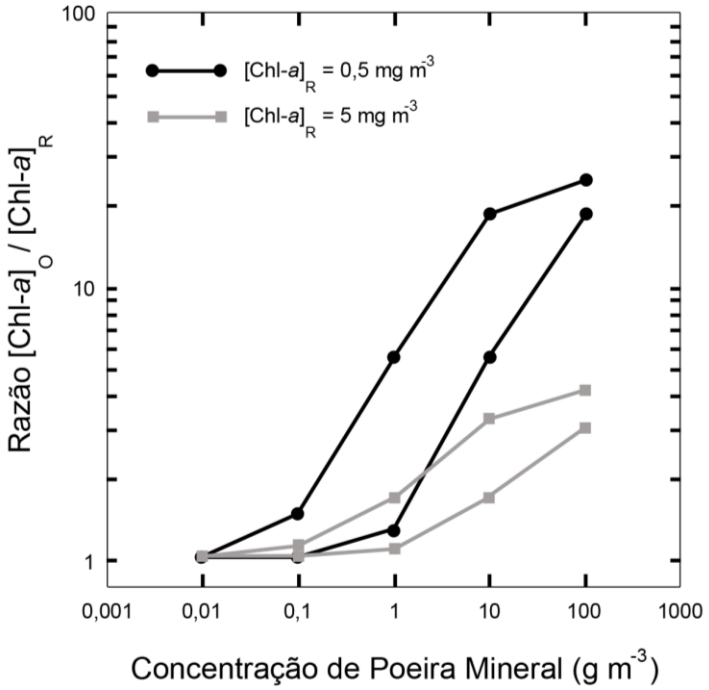

Figura 25 – Limites superior e inferior do efeito artefato em função da concentração de clorofila-*a* e de poeira mineral.
Legenda: O gráfico mostra a variação no efeito artefato como uma razão entre a clorofila observada, $[\text{Chl-}a]_O$ e a clorofila real, $[\text{Chl-}a]_R$, para duas concentrações reais de clorofila (0,5 e 5 mg m^{-3}) e dois conjuntos extremos de características físicas das partículas em suspensão em um gradiente de concentrações.
Fonte: Adaptado de Woźniak e Stramski (2004).

Portanto, dados anuais de [Chl-*a*] derivados do SeaWiFS também foram obtidos do portal Ocean Color no terceiro nível de processamento e reprojetados em 1ºx1º usando a média geométrica. Esses dados foram então correlacionados linearmente (coeficiente de Spearman) com a variação de AAI sobre as áreas fontes da Patagônia. Uma correlação *pixel* a *pixel* entre AAI e [Chl-*a*] sobre o oceano não é possível devido à baixa sensibilidade às concentrações regionais de poeira e ao elevado ruído durante o inverno sobre o oceano.

Todo o processamento foi realizado com o programa R (R Core Team 2012), e o código utilizado é reproduzido no Apêndice B.

2.3 Resultados e Discussão

Apesar da simplicidade técnica do processamento empregado para derivar as áreas fontes, o mapa resultante tem grande semelhança aos estudos recentes de identificação de fontes na Patagônia por modelos de emissão (Li et al. 2008; Johnson et al. 2010). Esse resultado também é diretamente comparável, apesar de mais circunscrito, com o obtido por Prospero et al. (2002), que utilizaram apenas dados de AAI em caráter qualitativo.

Identificamos oito áreas fontes potenciais para a ponta sul da América do Sul, sendo apenas duas áreas de maior extensão, ocorrendo sobre a Patagônia (Figuras 26A e 26B). Essas duas maiores áreas correspondem à região de estepes de Monte, mais ao norte e à transição entre regiões de semi-deserto e vegetação arbustiva, ao norte dos Bosques Petrificados (Paruelo et al. 1998a). Todas as áreas com emissão de poeira observada por composições de cor verdadeira estão representadas no mapa resultante, inclusive uma pequena região na Terra do Fogo, identificada por Gassó et al. (2010).

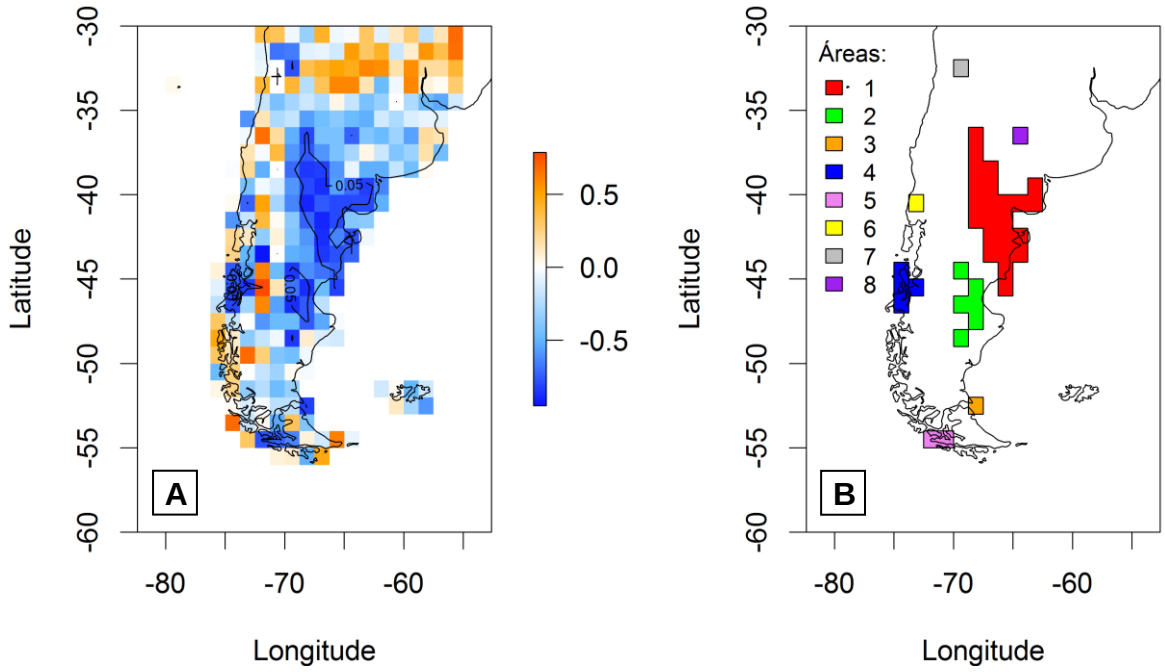

Figura 26 – Distribuição das áreas fonte estimadas para o setor meridional da América do Sul.
Legenda: (A) Distribuição das áreas com correlação negativa significativa entre NDVI e AAI anual; (B) Identificação das fontes individuais: 1 – Monte, 2 – Bosques Petrificados, 3 – Terra do Fogo, 4 – Aisén, 5 – Magallanes, 6 – Los Lagos, 7 – Mendoza, e 8 - Santa Rosa.

Este mapa também inclui outras regiões não identificadas em outros estudos e para as quais não confirmamos a ocorrência de plumas de poeira em composições de cor verdadeira entre 2008 e 2010. Três ocorrem na costa Chilena abaixo de 40ºS, sobre regiões de floresta decídua (Paruelo et al. 1998a), com alto NDVI e terreno acidentado, condições pouco propícias para a emissão de poeira e provavelmente estão relacionadas com a queima de biomassa. Duas outras pequenas fontes observadas ocorrem em uma área árida ao norte de Mendoza e outra ocorrendo na zona agrícola de Santa Rosa. A área ao redor de Santa Rosa está fora do corredor da seca que ocorre entre o Pacífico e o Atlântico cortando a América do Sul em direção sudeste, apresentando alto NDVI e provavelmente também representando uma associação com queima de biomassa.

Uma análise do comportamento temporal do AAI sobre as áreas individuais mostrou que a série conjunta para a ponta sul da América do Sul é determinada pela série de AAI das duas regiões sobre a Patagônia (Figura 27A). O sinal de AAI das demais áreas é fraco e decresce a intensidade do sinal das duas áreas na Patagônia, porém sem grande alteração do comportamento temporal. Assim, utilizamos apenas as zonas de correlação negativa com associação à áreas áridas da Patagônia para calcular a variabilidade temporal do AAI de fontes de deserto.

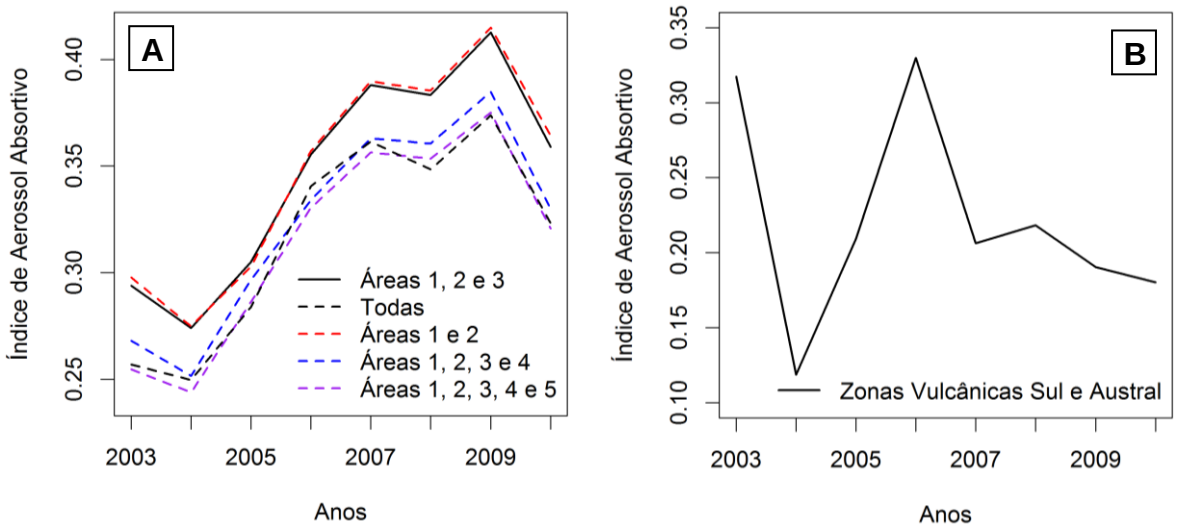

Figura 27 – Séries temporais anuais de AAI sobre áreas fonte de poeira mineral e de tefra no setor meridional da América do Sul.
Legenda: Variação de AII para a Patagônia (A) e para zonas vulcânicas dos Andes na faixa latitudinal da Patagônia (B). A linha preta sólida em (A) mostra a série utilizada para as correlações com [Chl-*a*].

A Figura 27B mostra o comportamento temporal distinto do AAI sobre os Andes nas Zonas Vulcânicas Sul e Austral (Stern 2004). É interessante que a magnitude do AAI sobre as zonas vulcânicas seja menor que sobre as zonas emissoras de poeira, um resultado não esperado dada a magnitude dos eventos eruptivos e a altitude da pluma, ambos os fatores favorecendo o aumento do AAI (Herman et al. 1997; De Graaf et al. 2005). Possivelmente isso decorre devido às características do processamento, com suavização dos eventos eruptivos nas médias anuais e posteriormente nas médias regionais. A suavização teria maior impacto sobre os vulcões porque os ventos persistentes devem aumentar os valores mínimos sobre áreas emissoras de poeira, mesmo quando não ocorrem grandes eventos de emissão. Os valores observados para a Patagônia estão todos próximos do limite inferior da amplitude de AAI, de 0 à ~5.

Observamos, contudo, que a tefra dos eventos eruptivos que se deposita sobre áreas fonte da Patagônia podem posteriormente ser remobilizadas, contribuindo com material transportado pelo vento, em conjunto com a poeira mineral. Não é possível separar essas contribuições por sensoriamento remoto, mas ressalvamos que o solo da Patagônia se distingue na forte influência do material fluvioglacial com diferenças claras entre a sua identidade química e da tefra, ao menos quando considerado amostras frescas da erupção do vulcão Hudson (Gaiero et al. 2003, 2004). Esta diferença é notória devido ao intenso histórico de vulcanismo na região e esperada freqüente deposição de material vulcânico sobre a Patagônia (Prospero et al. 2002), mostrando que a possível influência da tefra no material erodido pelo vento deve ser pontual no tempo.

O resultado da correlação entre [Chl-*a*] e AAI sobre a Patagônia é apresentado na Figura 28. O processamento realizado avalia indiretamente a relação da biomassa dos produtores primários do oceano com a deposição de poeira, assumindo que a variação no termo fonte tem relação direta com o fluxo para o oceano, sem especificamente avaliar espacialmente o transporte e deposição do material.

Johnson et al. (2010) mostraram que a posição relativa de zonas de baixa e alta pressão durante a emissão é importante para determinar o deslocamento latitudinal da pluma de poeira, assim como sua altitude, o que influência na distância de transporte. Esses processos são certamente importantes para eventos individuais, mas não afetam o padrão de deposição anual, como pode ser visto para

vários modelos de deposição (e.g., Li et al. 2008; Luo et al. 2008; Johnson et al. 2010).

Possivelmente por este motivo o padrão apresentado está marcadamente de acordo com os resultados de Erickson et al. (2003), mesmo considerando a grande diferença na natureza de nossos trabalhos. Erickson et al. (2003) estudam a correlação das anomalias mensais entre a deposição prevista pelo modelo GOCART (Ginoux et al. 2001) e a [Chl-*a*] derivada do SeaWiFS, entre 2000 e 2001 e seu resultado é apresentado na Figura 33A.

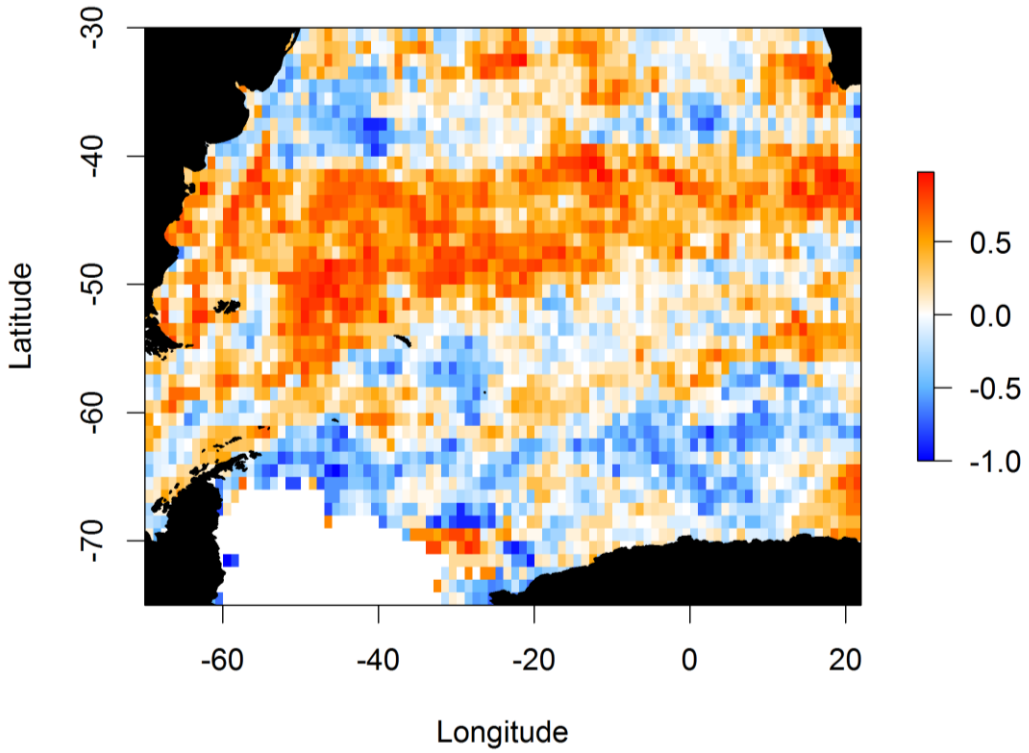

Figura 28 – Correlação anual entre [Chl-*a*] e AAI sobre a Patagônia para o período de 2003 a 2010.

A forte atuação dos ventos de oeste direciona a maioria das massas de ar que passam sobre a Patagônia para leste/sudeste, com apenas 13 a 20% das trajetórias divergindo fortemente para sul e ultrapassando meridiano de 70ºS em menos de 10 dias (Li et al. 2010). A área de maior correlação positiva também está integralmente inserida nos limites do corredor de tempestade do Atlântico Sul /Oceano Austral (Iriondo 2000).

Apesar de poucos *pixels* apresentarem coeficiente de correlação acima de 0,75 [5], o padrão observado tem relações com propriedades físicas, químicas e biológicas do oceano que oferecem suporte ao resultado.

Toda a área de maior correlação está circunscrita à Corrente Circumpolar Antártica (ACC, na sigla em inglês; Orsi et al. 1995), cujo limite norte delimita o Oceano Austral e a área HNLC. Mais especificamente a área de maior correlação ocorre entre a Frente Subtropical, Frente Subantártica e a Frente Polar (STF, SAF e PF, nas siglas em inglês, respectivamente), como pode ser observado nas Figuras 29A e 29B.

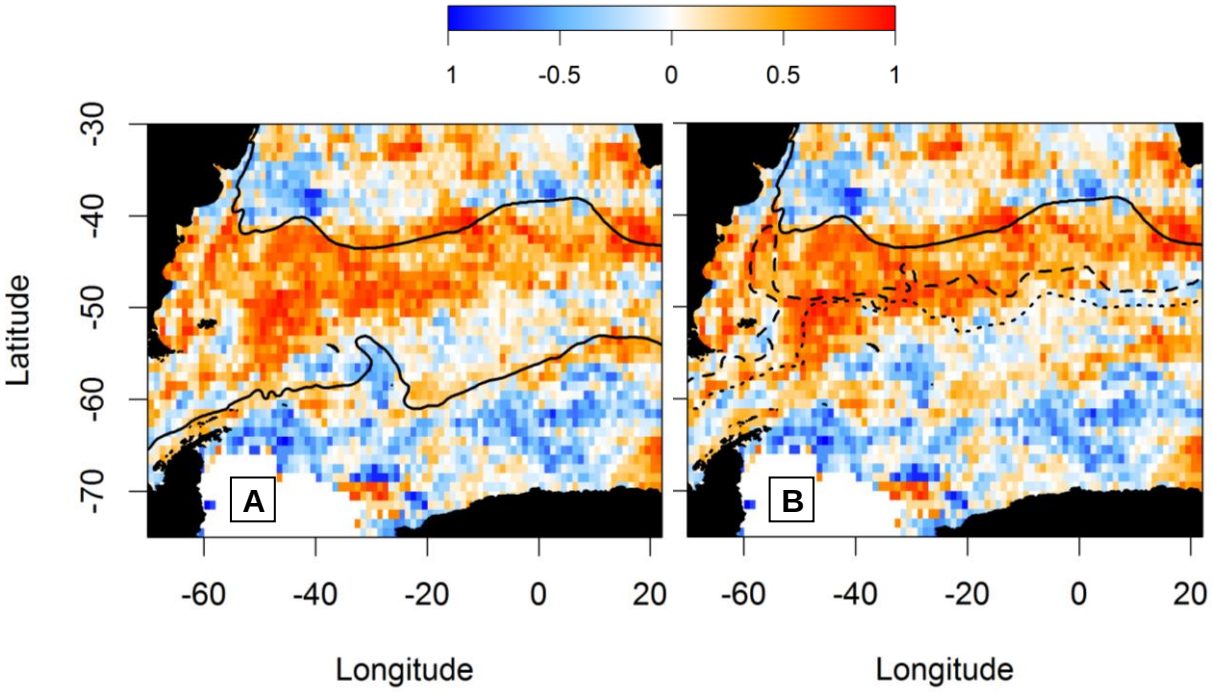

Figura 29 – Indicação da ACC e frentes (Orsi et al. 1995), sobrepostas ao mapa de correlação entre [Chl-*a*] e AAI.
Legenda: (A) Identifica os limites norte e sul da ACC; e (B) indica a posição da STF (linha sólida), SAF (linha tracejada) e PF (linha pontilhada).
Fonte: Dados geoespaciais obtidos do banco de dados Harris e Orsi (2001, 2008).

Também observamos que a área de menor correlação positiva dentro da ACC está grosseiramente localizada em águas mais profundas (Figura 30), definidas pela profundidade média da camada de mistura no período de outubro-março (De Boyer Montégut et al. 2004).

---

[5] Limiar de corte de significância estatística, considerando um teste bicaudal em nível de significância de 0,05, para 6 graus de liberdade (n = 8).

As regiões ao norte e sul da PF possuem características químicas contrastantes (Cassar et al. 2007). Dados de nutrientes do *World Ocean Atlas* 2009 (Garcia et al. 2010) mostram alta concentração (>30 µM) de silicatos (SiO_4^{-4}) ao sul da PF, enquanto que na área de maior relação positiva este nutriente é menos abundante (<5 µM). As concentrações de nitrato e fosfato igualmente se tornam mais abundantes ao sul da PF, com concentrações intermediárias, mas ainda elevadas, entre a PF e a STF.

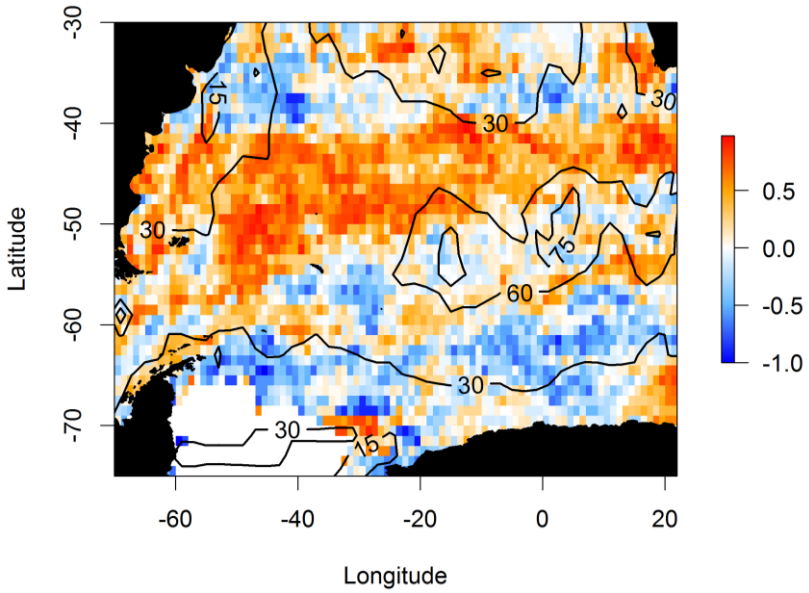

Figura 30 – Curvas de profundidade média da camada de mistura para o período de outubro a março sobrepostas ao mapa de correlação entre [Chl-*a*] e AAI.
Legenda: Os limiares das curvas são otimizados para ressaltar possíveis relações com o padrão de resposta.
Fonte: Dados geoespaciais da profundidade da camada de mistura (De Boyer Montégut et al. 2004) obtidos do portal *French Research Institute for Exploration of the Sea* (http://www.ifremer.fr).

Não é estranho, portanto, que estas regiões separadas pela PF apresentam dominância por grupos distintos do fitoplâncton. A dominância do fitoplâncton, observada por satélites para esta região norte da ACC ao norte da PF, é de nanoeucariotos e *Synechococcus* por todo o período de crescimento, enquanto as áreas ao sul apresentam dominância de diatomáceas (Alvain et al. 2008). Como observado nos estudos de fertilização dos últimos 20 anos, e em estudos de fisiologia celular, células menores tendem a ocorrer em ambientes com maior limitação por Fe, devido à maximização da superfície volume e redução dos requerimentos celulares (Sunda e Huntsman 1995).

É também notável que o estudo da eficiência quântica de fluorescência, corrigida para remover a extinção não fotoquímica, sugira maior estresse fisiológico por deficiência de Fe na ACC ao norte da PF (Behrenfeld et al. 2009).

Durante os experimentos de microcosmos realizados por Scharek et al. (1997), as águas da PF apresentaram maior sensibilidade e reposta ao Fe, enquanto as águas da porção sul da ACC permaneceram similares aos controles. Em campo, durante o *Southern Ocean Iron Experiment* (SOFeX), experimento de fertilização por Fe em mesoescala realizado ao norte e ao sul da PF no setor Pacífico, a dominância também não foi alterada (flagelados ao norte, diatomáceas ao sul), apesar de ambas apresentarem respostas claras no acúmulo de biomassa e crescimento de diatomáceas (Coale et al. 2004). Assim, em campo ambas as áreas responderam conforme esperado para os estudos de fertilização, mas com respostas mais intensas ao norte, com maior acúmulo de biomassa e um período mais prolongado de *bloom*. Essa região do Pacífico, entretanto, tem regime diferente de fontes de poeira que a área sob a influência da Patagônia, com maior influência da Austrália.

Em conjunto, estes padrões de resposta biológica são particularmente interessantes quando levado em consideração a observação de Erickson et al. (2003), de que as áreas de maior correlação não são as áreas de maior deposição. Esta observação é contrária ao modelo de Cassar et al. (2007, 2008) que observam correlação entre a produção primária medida *in situ* e um modelo de deposição de poeira mineral. Neste estudo descrevem um padrão latitudinal com menor produção nas áreas mais ao sul, que recebem menores quantidades de poeira.

Apesar da aparente contradição, é possível conciliar estes resultados com a teoria, considerando que este contraste entre norte e sul se deva à diferença na importância relativa dos aportes eólicos e oceânicos de micronutrientes.

Existe evidência de que para o cenário atual de emissão de poeira da Patagônia as contribuições eólicas e oceânicas para o Fe “novo” dissolvido sejam grosseiramente iguais ao sul da PF, com maior dominância de fontes eólicas ao norte (Figura 5A e 5B; Fung et al. 2000). Esta diferença na contribuição relativa ocorre tanto para uma solubilidade de 1% quanto para a de 10%.

O mesmo estudo de Fung et al. (2000) mostra que a condição atual comprovada experimentalmente de limitação de Fe para áreas ao norte da PF (e.g., Gervais et al. 2002) é atingida no modelo apenas quando considerado o cenário de 1% de solubilidade, favorecendo a interpretação de que o contraste observado pode

ser devido à maior importância da deposição eólica para a entrada de micronutrientes na coluna d'água para regiões da ACC ao norte da PF.

Observamos, no entanto, que em nosso levantamento da literatura, apenas o modelo desenvolvido por Iná Tegen e Inez Fung (Tegen e Fung 1994, 1995; Fung et al. 2000) mostra resultado onde a pluma de deposição acompanha o padrão espacial observado na correlação. Os demais modelos mostram uma curva para sul na deposição da Patagônia sobre o oceano (e.g., Jickells et al. 2005; Li et al. 2008; Luo et al. 2008; Johnson et al. 2010), em contraste com o padrão ascendente de oeste-leste observado.

Ainda assim, o padrão espacial de deposição de poeira mineral é menos relevante se a sensibilidade à sua deposição for restrita a uma região. As águas antárticas (sul da PF) apresentam maior influência oceânica devido à maior mistura vertical com águas profundas do que ocorre para áreas subantárticas ao norte (Anderson et al. 2009), indicando maior dominância de fluxos oceânicos de Fe ao sul e resultando em maior sensibilidade ao aporte eólico ao norte (Figura 31).

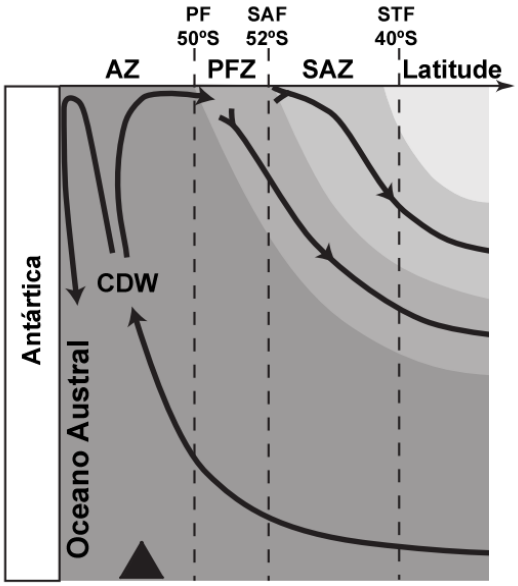

Figura 31 – A entrada e saída de massas de água no Oceano Austral.
Legenda: Feições representadas são zona Antártica (AZ), zona da Frente Polar (PFZ), zona Subantártica (SAZ), Frente Polar (PF), Frente Subantártica (SAF), Frente Subtropical (STF) a água circumpolar profunda (CDW).
Fonte: Adaptado de Anderson et al. (2009).

Este mecanismo pode atuar isoladamente, explicando o contraste entre fluxo e resposta biológica no trabalho de Erickson et al. (2003) e o contraste entre as áreas ao sul e ao norte da PF que observamos neste trabalho.

A distribuição espacial do fluxo, no entanto, pode ser menos contrastante que o esperado pelos modelos de deposição modernos. É possível, por exemplo, que a PF e a SAF transportem para essa região de maior correlação parte do material depositado da área de maior deposição próximo à ponta sul da plataforma continental argentina. Este mecanismo ocorreria porque, enquanto os modelos de deposição curvam para sul na altura das Malvinas, as águas ao norte da PF curvam para norte na mesma região, potencialmente transportando águas com maior concentração de poeira depositada. Enquanto este mecanismo é especulativo, existem evidências de que pode estar ocorrendo (De Baar et al. 1995).

Durante a primavera de 1992, De Baar et al. (1995) observaram maiores concentrações de Fe, alumínio e clorofila para a região da PF que na porção sul da ACC, ao longo do meridiano 6ºW. Interpretaram este resultado como fruto do transporte de sedimentos costeiros da plataforma argentina através do Atlântico, devido às altas velocidades geostróficas da PF. A PF seria então capaz de rápido deslocamento, com menor perda de material com a distância da fonte em relação à porção sul da ACC. Caso a fonte proposta por De Baar et al. (1995) fosse contribuinte ou dominante, deveria ser esperado uma produção continuamente elevada, o que não foi observado em outros estudos (e.g., Gervais et al. 2002). No entanto, é possível que a PF estivesse transportando o mais esporádico e sazonal fluxo de poeira da Patagônia.

Gaiero et al. (2003) estimam que 90% do aporte de sedimentos da Patagônia para o Oceano Austral ocorra por via eólica e apenas 10% por via fluvial. A erosão costeira poderia resultar em um fluxo de mesma magnitude [6] que a do aporte eólico, mas a via eólica insere material em zonas mais distantes da plataforma continental e mesmo diretamente sobre as áreas oceânicas.

Em uma escala mensal a anual, este processo poderia reduzir o contraste do fluxo entre as regiões ocidentais/sul e orientais/norte, elevando o fluxo “eólico” de Fe

---

[6] As estimativas mais recentes, de Pierce & Siegel (1979), indicam na verdade que a contribuição da erosão costeira poderia ser 30% maior que a contribuição eólica, mas Gaiero et al. (2003) discute que estas estimativas foram realizadas com base em taxas de erosão muito elevadas.

nestas regiões. Ressaltamos que este mecanismo não é essencial, uma vez que a diferença no aporte oceânico poderia criar uma condição de sensibilidade ao aporte eólico capaz de responder mesmo aos baixos fluxos. Mas fluxos maiores podem ser necessários para explicar a resposta biológica observável dentro de um cenário de baixa solubilidade do Fe na poeira.

Outra consideração importante é sobre possíveis interferências de outras fontes na correlação. Modelagens recentes indicam que entre 40 e 60% do Fe solúvel recebido pelo setor Atlântico da ACC pode vir da queima de biomassa do setor meridional da América do Sul, com contribuição equivalente da poeira mineral (Luo et al. 2008). Assim, a queima de biomassa pode interferir na correlação caso co-varie com a emissão de poeira, mas acreditamos que este não seja o caso porque essas áreas, exceto uma pequena região em Santa Rosa, não mostraram associação negativa entre o AAI e o NDVI. É esperado que maiores queimas ocorram em períodos mais secos e que estes incêndios reduzam a densidade foliar, ambos os efeitos impactando negativamente o NDVI (Fuller 2000). Ao mesmo tempo, a fuligem de queima de biomassa causa o aumento no AAI. Apesar de não ser possível excluir o efeito desta fonte com a metodologia utilizada, a falta de associação entre esses parâmetros é sugestiva da ausência de um forte efeito da biomassa.

O contraste entre o comportamento das séries temporais de AAI sobre as áreas fonte e de focos de queimada de incêndio anuais sobre a América do Sul (Figura 32; ao sul de 30ºS) oferece suporte à suposição de uma baixa influência da queima de biomassa. Em conjunto essas observações oferecem maior confiança que a variação no AAI se deve principalmente à variação na emissão de poeira.

Meskhidze et al. (2007) propuseram que possíveis correlações entre poeira e [Chl-*a*] poderiam ser um artefato do efeito do vento, que ao mesmo tempo aumentaria a emissão de poeira e aumentaria a entrada de nutrientes por vias oceânicas, devido a processos de circulação de mesoescala induzidos pelo vento. Esta alternativa não pode ser descartada diretamente pelo estudo aqui apresentado, porém existem evidências de que este não seja o caso.

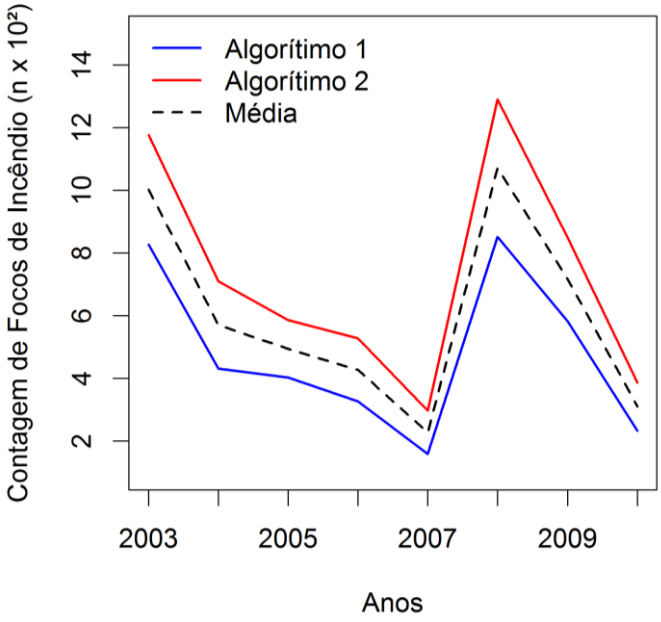

Figura 32 – Série temporal do número de focos de queimada anuais ao sul de 30ºS sobre a América do Sul.

Por exemplo, a relação entre as anomalias de velocidade do vento superficial e a [Chl-*a*] mostram uma correlação negativa para a região da ACC ao norte da PF (Kahru et al. 2010). Ademais, o próprio mapa de correlação apresentado por Meskhidze et al. (2007) entre anomalias de temperatura superficial do mar, usado como *proxy* para suprimento oceânico de nutrientes, e a [Chl-*a*], mostra uma relação esperada apenas ao norte da ACC, na transição com o Giro Subtropical do Atlântico Sul, em um padrão complementar ao que observamos e ao encontrado por Erickson et al. (2003), como mostrado na Figura 33B.

É possível, no entanto, que a associação entre poeira e vento sobre a Patagônia explique ao menos a resposta observada para a zona de ressurgência da quebra de plataforma argentina, devido à proximidade das regiões. Mas novamente, os dados de velocidade do vento e [Chl-*a*] também não mostram associação positiva mesmo para essa região (Kahru et al. 2010). Ressaltamos, porém, que a qualidade dos dados de [Chl-*a*] em áreas próximas de zonas costeiras é deteriorada devido à alta concentração de partículas em suspensão na água do mar, o que pode influenciar tanto os resultados de Kahru et al. (2010) quanto os nossos.

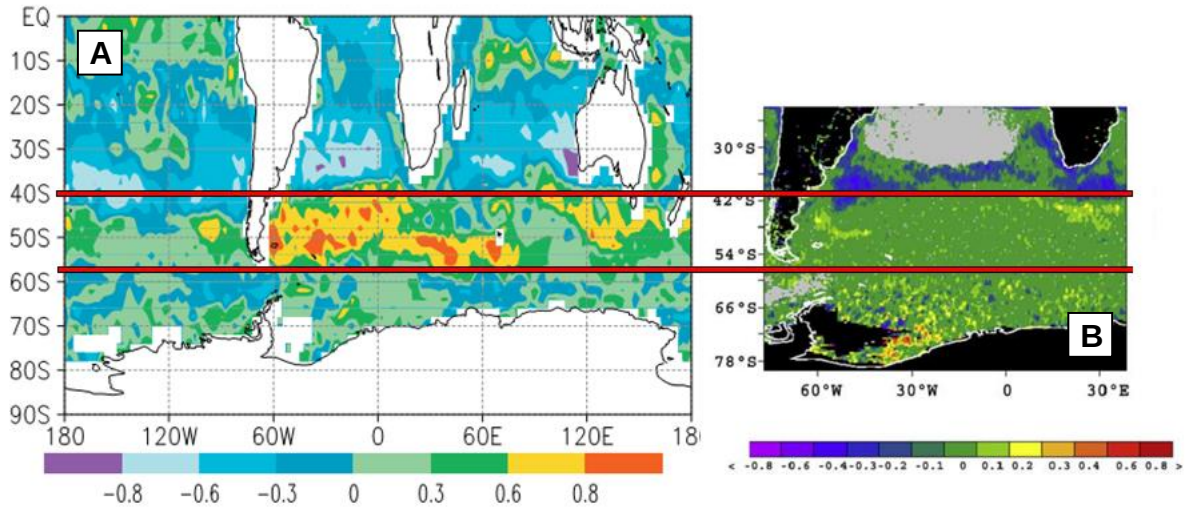

Figura 33 – Comparação entre correlações da [Chl-*a*] com o aporte eólico e oceânico.
Legenda: (A) mostra área de correlação positiva entre deposição de poeira e [Chl-*a*] encontrada por Erickson et al. (2003) e (B) mostra a área de correlação negativa entre SST e [Chl-*a*] encontrada por Meskhidze et al. (2007).
Nota: Figuras foram dimensionadas para apresentar latitudes correspondentes.

Johnson et al. (2011) em um estudo de dois eventos pontuais de emissão concluem, ressalvando a grande incerteza do modelo, que a poeira da Patagônia tem efeitos desprezíveis sobre a produção primária do Oceano Austral. Enquanto o contraste de nossos resultados pode se dever à diferença na escala temporal de estudo (eventos individuais x variabilidade interanual), acreditamos que um erro de cálculo no estudo citado dificultem suas conclusões.

O algoritmo que Johnson et al. (2011) usam para calcular a fração de Fe solubilizada da poeira foi publicado por (Boyd et al. 2010) e envolve dois componentes principais: a fração de solubilização instantânea e a fração de solubilização lenta ("lixiviação") na coluna d'água. Este segundo componente ocorre lentamente durante o período de permanência da poeira na coluna d'água. Seu cálculo, publicado por Boyd et al. (2010) e utilizado por Johnson et al. (2011), é definido como:

$$Fe_{Sol_Lix} = Dep. * f_{Fe} * f_{Fe_sol_Lix} / Pr * r_{Sol_Lix} * t_{Sol_Lix} \quad (11)$$

onde Fe_{Sol_Lix} é a quantidade lixiviada durante a permanência na camada de mistura, Dep. é o fluxo estimado de poeira (g m^{-2}), f_{Fe} é a fração de Fe na poeira, $f_{Fe_sol_Lix}$ é a fração passível de lixiviação (%), Pr é a profundidade da camada de mistura, r_{Sol_Lix}

(dias) é o tempo necessário para solubilizar toda a fração passível de lixiviação ($f_{Fe_sol_Lix}$) e t_{Sol_Lix} é o tempo de contato com a água do mar. Na fórmula, a divisão de $f_{Fe_sol_Lix}$ por r_{Sol_Lix} resulta na taxa de lixiviação (% dia^{-1}). O erro está em que na fórmula original essa taxa é subseqüentemente dividida pelo tempo de permanência da poeira na coluna d'água, quando deveria ser multiplicada, para obter o total lixiviado (%). O erro é mais difícil de perceber por que r_{Sol_Lix} é apresentado por Boyd et al. (2010) com unidades de dia^{-1}, quando o correto seria a unidade de dias.

Com a aplicação da fórmula corrigida aos dados de Johnson et al. (2011), a variação de clorofila prevista pelo modelo será consideravelmente maior, explicando maior fração da variação observada por satélite e alterando assim, as conclusões do trabalho.

O estudo publicado por Cassar et al. (2007) mostra correlação positiva entre um modelo estático de deposição (média anual) com dados de saturação relativa de O_2, como indicativo de produção primária. As limitações dessa técnica foram extensamente discutidas (Cassar et al. 2007, 2008; Boyd e Mackie 2008), mas acreditamos que este estudo seja válido apenas para as áreas do setor Índico e Pacífico. No estudo citado, à exceção da Passagem de Drake, o setor Atlântico é subamostrado, em geral mostrando saturação relativa negativa de O_2. Também nessa região padrões espaciais diferentes ocorrem, ao contrário dos mencionados por Cassar et al. (2007) para explicar a relação em outros setores: aqui a [Chl-*a*] não reduz com o aumento da latitude, concentrações de Fe dissolvido não reduzem com o aumento da latitude (exceto para o giro do Wedell; Klunder et al. 2011), produtores primários ao norte da PF responderam mais intensamente à adição de Fe solúvel que as áreas ao sul (Scharek et al. 1997) e a emissão de poeira pela Patagônia é mais intensa no verão que na primavera (Gaiero et al. 2003).

Por fim, destacamos que esta área de maior correlação que observamos ao norte da PF abrange a região em que maiores concentrações de opala foram observados durante os últimos glaciais, em correlação com o aumento no fluxo de poeira (Martínez-Garcia et al. 2011). Essa observação é interessante porque parece mostrar que ocorre uma maior sensibilidade para esta região que para as demais regiões do Oceano Austral durante os períodos glaciais.

2.4 Conclusões do Sensoriamento Remoto Orbital

O sensoriamento remoto orbital, apesar de sua vantagem de observação em alta resolução e escala espaço-temporal, representa algumas desvantagens importantes para a avaliação da associação da produção oceânica com a deposição de poeira mineral, particularmente em altas latitudes.

A dinâmica espaço-temporal da cobertura de nuvens é um fator determinante, que em grande parte inviabiliza o estudo por pixel (correlação, diferença, etc) da resposta biológica à deposição na escala de dias, devido à grande ausência de dados. A sua dinâmica também insere elevado ruído para variação nas médias de [Chl-*a*] para áreas determinadas do oceano, uma vez que mesmo na escala de horas as nuvens cobrem frações diferentes da mesma área, que em geral não é homogênea, inserindo grande variabilidade artificial na série. Em escalas de tempo maiores, o deslocamento das massas de água pode reduzir o sinal de uma possível associação com a deposição local de poeira em estudos por *pixel* ou região.

Em altas latitudes o sensoriamento remoto orbital passivo sofre ainda com a noite polar, que inviabiliza a obtenção de dados com qualidade durante metade do ano. A dependência da reflexão da luz solar também restringe as observações ao período diurno. A maioria dos sensores capazes de observação de parâmetros geofísicos está a bordo de satélites não geoestacionários, o que resulta em dados temporalmente pontuais para um mesmo local, com revisita de um dia. Esta condição é uma restrição maior para eventos de alto dinamismo, como a emissão e transporte de poeira, que, por uma mera razão de cobertura temporal, muitas vezes ocorrem fora do período de observação dos satélites.

E ainda mais importante, existe a dificuldade de separação da contribuição da clorofila e da poeira mineral para a leitura de [Chl-*a*] obtida pelo sensor.

A natureza do nosso estudo e a escala utilizada, com foco na variabilidade interanual do termo fonte, minimiza em grande parte essas dificuldades, mas intensifica o caráter indireto dos dados orbitais, particularmente considerando as múltiplas influências climáticas e biológicas na determinação do AAI e do NDVI.

Ainda assim, é marcante a coerência dos resultados deste trabalho com os padrões físicos, químicos e biológicos da ACC, assim como o estudo espacial de Erickson et al. (2003) apesar da grande diferença de dados, escala e

processamento. Essas evidências e as observações apontadas contra os estudos que identificaram baixa influência da poeira da Patagônia sobre o sistema do Oceano Austral oferecem confiança aos resultados.

A região está inserida na zona da PF e na zona subantártica, onde a sensibilidade à deposição de poeira mineral seria percebida devido a uma menor influência da mistura vertical com águas profundas, como ocorre na porção sul da ACC. Esta “ventilação” de fundo, inclusive é o mecanismo proposto para manter alta concentração de silicatos e alta produção no período moderno em relação ao último glacial, quando esta região estaria mais estratificada. Assim, como o Fe é encontrado em maiores concentrações em águas de fundo e é escasso na zona eufótica, o aporte oceânico deste elemento seria mais importante o sul, com menor influência e concentrações ao norte.

É possível também que o fluxo “eólico” para essa região, relativo ao sul da ACC, seja maior do que o previsto pelos modelos de deposição, devido ao transporte pelas frentes Polar e Subantártica do material depositado em regiões mais próximas ao continente.

O padrão espacial observado é importante porque regionaliza a influência moderna da poeira mineral na produção primária do setor Atlântico do Oceano Austral.

Como trabalhamos com médias aritméticas anuais, não é possível saber se a intensificação no termo fonte se deve a variações na pequena quantidade erodida continuamente ou se na intensificação de grandes tempestades pontuais, ou/e ainda no aumento de suas freqüências. A diferença destes processos pode ser importante para a eficiência de fertilização.

Por fim, ressalvamos que um estudo de correlação não estabelece causalidade e apesar de termos buscado evidenciar os demais parâmetros que poderiam inserir ruído ou co-variar com os parâmetros estudados, apenas abordagens experimentais e observações *in situ* podem confirmar as observações apresentadas. Um passo foi dado nesta direção com nosso experimento de fertilização com poeira em microcosmos, cujos resultados também fornecem evidências para as conclusões apresentadas.

3 CONCLUSÃO GERAL

Com o presente trabalho, buscamos esclarecer, por relação de causa e efeito, se os fluxos modernos ou glaciais de poeira poderiam prover aos produtores primários os micronutrientes escassos na coluna d'água. Esta é uma questão central, que necessita abordagem experimental. Nossos resultados mostram de maneira sugestiva, por duas metodologias independentes, que tanto os fluxos atuais quanto do último glacial podem ser capazes de prover o efeito de fertilização. A diferença média observada para a absorbância em 665 nm em relação aos controles ao final do experimento foi de 56%, 99% e 100% para as adições de 1 µg L^{-1}, 10 µg L^{-1} e 100 µg L^{-1}, respectivamente. Para a abundância do fitoplâncton entre 5 e 200 µm, a diferença para a mesma ordem de tratamentos foi de 53%, 104%, 115%, com pouca alteração na composição dos produtores primários.

Nossos fluxos são baseados em estimativas de diversos modelos e a escala logarítmica utilizada deve abranger o cenário real de condições modernas. Destacamos que uma resposta positiva do fitoplâncton foi observada para todos os níveis de adição. Em favor de nossas conclusões também está que utilizamos amostras de solo, que representam o limite mínimo de solubilidade possível para o aerossol depositado no oceano e que o acrílico utilizado é operacionalmente opaco ao UV, o que reduz a formação do Fe^{2+} mais solúvel.

Com o uso de sensoriamento remoto orbital, pudemos detectar qual a região nesta área que poderia ser mais sensível ao aporte de poeira mineral e oferecer uma explicação física para esta relação que não está necessariamente relacionada ao aporte total de poeira, mas à contribuição relativa do aporte eólico e oceânico. A área derivada está grosseiramente entre a STF e a PF, inteiramente inserida na porção norte da ACC. Destacamos que existe variada associação de parâmetros físicos, químicos e biológicos com o contraste da região ao norte e ao sul da PF, o principal sendo a diferença em relação à magnitude do aporte oceânico de águas profundas. Esse mistura vertical é mais intensa ao sul que ao norte, que aparentemente cria uma condição de maior sensibilidade ao aporte eólico ao norte da PF.

Existe menor confiança nos resultados de sensoriamento remoto, devido ás limitações discutidas, mas principalmente porque um estudo dessa natureza não é

capaz de estabelecer causalidade e podem existir outros parâmetros que co-variam. Para comprovar esses resultados, portanto, é essencial estudos de observação e experimentação nas áreas norte e sul da PF no setor Atlântico.

Em síntese, demonstramos experimentalmente o acoplamento entre deposição de poeira mineral e a variação de parâmetros biológicos associados à biomassa mesmo para fluxos mínimos modernos e identificamos uma região do Oceano Austral, no setor Atlântico, que pode estar respondendo, em uma escala interanual, à esse aporte.

4 CONSIDERAÇÕES FINAIS

Em 1991 Sallie W. Chisholm e François M. M. Morel (1991) escreveram no editorial de um volume da *Limnological and Oceanography* dedicado ao estado de conhecimento da limitação por Fe no oceano:

> *No fim, tivemos que encarar que as incertezas nos dados, ou mesmo inconsistências, devem ser aceitas como componente integral do estado atual da questão científica que buscamos entender.*

Para a questão da limitação por Fe em áreas HNLC, atualmente muitas destas incertezas e incoerências foram resolvidas (e.g., De Baar et al. 2005; Boyd et al. 2007a). Elas permanecem, contudo, na compreensão do papel da poeira mineral na biogeoquímica oceânica, particularmente para a região de influência da Patagônia.

A evolução da compreensão do papel da poeira nesta região tem sido um percurso sinuoso, baseado em grande parte na argumentação teórica, com poucos estudos dedicados a examinar as evidências do processo. Em ambos os casos, devida a grande escassez de dados sobre os parâmetros e fenômenos envolvidos, o debate em torno da fertilização por poeira tem sido em grande parte baseado em extrapolações e premissas, cujas validades são desconhecidas. Não é surpreendente, portanto, que os resultados de diferentes equipes de pesquisa sejam contraditórios.

Muitas informações que poderiam ajudar a entender a relação entre poeira e produção primária estão ausentes ou são incipientes, e reconhecemos aqui o enorme esforço de pesquisa que representam. Os fluxos anuais e de eventos individuais de emissão de poeira calculados por modelos, por exemplo, permanecem sem validação sobre virtualmente todo setor Atlântico do Oceano Austral e existe pouco conhecimento de sua variabilidade interanual. Apesar de termos recentemente avançado na caracterização química das áreas fonte (Gaiero et al. 2003), esses estudos precisam ser aprofundados para revelar outras propriedades determinantes, como a solubilidade do material na água do mar e a fração biodisponível. O estudo das propriedades químicas do aerossol sobre o oceano, que

podem sofrer alterações durante o transporte, ainda é recente e espacialmente localizada (Evangelista et al. 2010). E ainda existem poucas observações sobre a distribuição espacial da concentração de metais-traço.

A linha de pesquisa aqui apresentada continua sendo desenvolvida no Laboratório de Radioecologia e Mudanças Globais da UERJ, dentro do contexto mais amplo do projeto AURORA, que visa à identificação das propriedades químicas do aerossol e sua interação com o oceano.

Novos experimentos, incorporando as experiências adquiridas com este ensaio piloto, serão realizados durante a OPERANTAR XXXII (2013-2014), buscando caracterizar a influência da poeira mineral da Patagônia para diferentes condições químicas e biológicas, quer na dimensão temporal (primavera x outono), quer na dimensão espacial (norte x sul da PF). Destacamos aqui que a realização de sucessivas rodadas experimentais em uma missão é complicada devido ao processo de limpeza necessário aos materiais de coleta e cultivo, porém essencial para abranger um conjunto mínimo de condições do oceano. Vamos incorporar novos parâmetros que permitam compreender melhor os processos atuantes na comunidade. Ensaios de solubilidade em água do mar estão sendo programados para serem realizados em conjunto com esses experimentos.

Estão em curso também, com o uso do sensoriamento remoto orbital, estudos de eventos individuais de poeira identificados por composições de cor verdadeira, em uma tentativa de melhor compreender a dinâmica espacial e temporal para grandes eventos de emissão.

Estas mesmas composições estão sendo utilizadas para mapear, em estrutura geoespacial, as fontes individuais da Patagônia e criar um banco de dados estatístico sobre seus períodos de atividade, que possa posteriormente ser correlacionada com dados meteorológicos, permitindo melhor caracterizar as condições necessárias para a emissão de poeira. Estes resultados irão permitir projetar impactos de alterações climáticas sobre a intensidade da fonte e podem ser utilizados para aprimorar os algoritmos de emissão dos vários modelos existentes.

Ao mesmo tempo, concentrações de poeira e suas características químicas tem sido estudadas pelo laboratório no percurso do NPo Maximino com sistema de coleta de aerossóis. Estes dados vão permitir melhorar as estimativas de fluxos totais e dissolvidos de diferentes substâncias para o oceano.

Este tema está longe da exaustão e essas são algumas das contribuições das linhas de pesquisa desenvolvidas no Laboratório de Radioecologia e Mudanças Globais (LARAMG) - UERJ.

REFERÊNCIAS

Acker JG, Leptoukh G. 2007. Online Analysis Enhances Use of NASA Earth Science Data. Eos Transaction AGU. 88(2):14–17, doi:10.1029/2005JE002566.D.

Ahmad Z, Franz BA, McClain CR, Kwiatkowska EJ, Werdell J, Shettle EP, Holben BN. 2010. New aerosol models for the retrieval of aerosol optical thickness and normalized water-leaving radiances from the SeaWiFS and MODIS sensors over coastal regions and open oceans. Applied optics. 49(29):5545–5560, doi: 10.1364/AO.49.005545.

Alvain S, Moulin C, Dandonneau Y, Loisel H. 2008. Seasonal distribution and succession of dominant phytoplankton groups in the global ocean: A satellite view. Global Biogeochemical Cycles. 22(GB3001), doi:10.1029/2007GB003154.

Anderson RF, Ali S, Bradtmiller LI, Nielsen SHH, Fleisher MQ, Anderson BE, Burckle LH. 2009. Wind-driven upwelling in the Southern Ocean and the deglacial rise in atmospheric CO2. Science. 323(5920):1443–1448, doi:10.1126/science.1167441.

Anning T, Harris G, Geider R. 2001. Thermal acclimation in the marine diatom Chaetoceros calcitrans (Bacillariophyceae). European Journal of Phycology. 36(3), 233–241, doi:10.1080/09670260110001735388.

Arino O, Casadio S, Serpe D. 2012. Global night-time fire season timing and fire count trends using the ATSR instrument series. Remote Sensing of Environment. 116:226–238, doi:10.1016/j.rse.2011.05.025.

Arrigo KR, Robinson DH, Worthen DL, Dunbar RB, DiTullio GR, Van Woert M, Lizotte MP. 1999. Phytoplankton Community Structure and the Drawdown of Nutrients and CO2 in the Southern Ocean. Science. 283(5400):365–367, doi:10.1126/science.283.5400.365.

Baker AR, Croot PL. 2010. Atmospheric and marine controls on aerosol iron solubility in seawater. Marine Chemistry. 120(1-4):4–13, doi:10.1016/j.marchem.2008.09.003.

Baker AR, Jickells TD. 2006. Mineral particle size as a control on aerosol iron solubility. Geophysical Research Letters. 33(17):1–4, doi:10.1029/2006GL026557.

Baker AR, Jickells TD, Witt M, Linge KL. 2006. Trends in the solubility of iron, aluminium, manganese and phosphorus in aerosol collected over the Atlantic Ocean. Marine Chemistry. 98(1):43–58, doi:10.1016/j.marchem.2005.06.004.

Baker K S, Smith RC. 1982. Bio-optical classification and model of natural waters. 2. Limonology And Oceanography. 27(3):500–509.

Basile I, Grousset FE, Revel M, Petit J-R, Biscaye PE, Barkov NI. 1997. Patagonian origin of glacial dust deposited in East Antarctica (Vostok and Dome C) during glacial

stages 2, 4 and 6. Earth and Planetary Science Letters. 146(3-4):573–589, doi:10.1016/S0012-821X(96)00255-5.

Behrenfeld MJ, Randerson JT, McClain CR, Feldman GC, Los SO, Tucker CJ, Falkowski PG, Field CB, Frouin R, Esaias WE, et al. 2001. Biospheric primary production during an ENSO transition. Science. 291(5513):2594–2597, doi:10.1126/science.1055071.

Behrenfeld MJ, Westberry TK, Boss ES, O'Malley RT, Siegel DA, Wiggert JD, Franz BA, McClain CR, Feldman GC, Doney SC, et al. 2009. Satellite-detected fluorescence reveals global physiology of ocean phytoplankton. Biogeosciences, 6(5):779–794, doi:10.5194/bg-6-779-2009.

Bernhard M. 1977. Chemical contamination of culture media: assessment, avoidance and control. Em: Kinne O, editor. Marine ecology. Vol. III. Nova Iorque (NI): Wiley & Sons. p. 1459–1499.

Bernhard M, Zattera A. 1970. The importance of avoiding chemical contamination for a successful cultivation of marine organisms. Helgolander Wissenschaftliche Meeresuntersuchungen. 20(1-4):655–675, doi:10.1007/BF01609938.

Bertiller MB, Mazzarino MJ, Carrera AL, Diehl P, Satti P, Gobbi M, Sain CL. 2006. Leaf strategies and soil N across a regional humidity gradient in Patagonia. Oecologia. 148(4):612–624, doi:10.1007/s00442-006-0401-8.

Bishop JKB, Davis RE, Sherman JT. 2002. Robotic observations of dust storm enhancement of carbon biomass in the North Pacific. Science. 298(5594):817–821, doi:10.1126/science.1074961.

Blain S, Quéguiner B, Armand L, Belviso S, Bombled S, Bopp L, Bowie A, Brunet C, Brussaard C, Carlotti F, et al. 2007. Effect of natural iron fertilization on carbon sequestration in the Southern Ocean. Nature. 446(7139):1070–1074, doi:10.1038/nature05700.

Bonnet S, Guieu C. 2004. Dissolution of atmospheric iron in seawater. Geophysical Research Letters. 31(3):5–8, doi:10.1029/2003GL018423.

Bonnet S, Guieu C, Chiaverini J, RasJ, Stock A. 2005. Effect of atmospheric nutrients on the autotrophic communities in a low nutrient , low chlorophyll system. Limnology and Oceanography. 50(6):1810–1819.

Boyd PW, Ellwood MJ. 2010. The biogeochemical cycle of iron in the ocean. Nature Geoscience. 3(10):675–682, doi:10.1038/ngeo964.

Boyd PW, Mackie D. 2008. Comment on “The Southern Ocean biological response to aeolian iron deposition”. Science. 319(5860):159, doi:10.1126/science.1149884.

Boyd PW, Watson AJ, Law CS, Abraham ER, Trull T, Murdoch R, Bakker DCE, Bowie AR, Buesseler KO, Chang H, et al. 2000. A mesoscale phytoplankton bloom in

the polar Southern Ocean stimulated by iron fertilization. Nature. 407(6805):695–702, doi:10.1038/35037500.

Boyd PW, Jickells TD, Law CS, Blain S, Boyle EA, Buesseler KO, Coale KH, Cullen JJ, de Baar HJW, Follows M, et al. 2007. Mesoscale Iron Enrichment Experiments 1993–2005: Synthesis and Future Directions. Science. 315(5812):612–617, doi: 10.1126/science.1131669.

Boyd PW, Mackie DS, Hunter KA. 2010. Aerosol iron deposition to the surface ocean — Modes of iron supply and biological responses. Marine Chemistry. 120(1-4):128–143, doi:10.1016/j.marchem.2009.01.008.

Bricaud A, Babin M, Morel A, Claustre H. 1995. Variability in the chlorophyll-specific absorption coefficients of natural phytoplankton: Analysis and parameterization. Journal of Geophysical Research. 100(C7):13321, doi:10.1029/95JC00463.

Brown ME, Pinzón JE, Didan K, Morisette JT, Tucker CJ, Pinzon JE. 2006. Evaluation of the consistency of long-term NDVI time series derived from AVHRR,SPOT-vegetation, SeaWiFS, MODIS, and Landsat ETM+ sensors. Geoscience and Remote Sensing, IEEE Transactions on. 44(7):1787–1793, doi:10.1109/TGRS.2005.860205.

Bruland KW, Franks RP, Knauer GA, Martin JH. 1979. Sampling and Analytical Methods for the Determination of Copper, Cadmium, Zinc, and Nickel at the nanogram per liter level in sea water. Analytica Chimica Acta. 105:233–245.

Buck CS, Landing WM, Resing JA. 2010. Particle size and aerosol iron solubility: A high-resolution analysis of Atlantic aerosols. Marine Chemistry. 120(1-4):14–24, doi:10.1016/j.marchem.2008.11.002.

Buma AGJ, de Baar HJW, Nolting RF, Van Bennekom AJ. 1991. Metal enrichment experiments in the Weddell-Scotia Seas: Effects of iron and manganese on various plankton communities. Limnology and Oceanography. 36(8):1865–1878, doi:10.4319/lo.1991.36.8.1865.

Carpenter SR. 1996. Microcosm experiments have limited relevance for community and ecosystem ecology. Ecology. 77(3):677–680, doi: 10.2307/2265490.

Carpenter SR. 1999. Microcosm experiments have limited relevance for community and ecosystem ecology: reply. Ecology. 80(3):1085–1088, doi: 10.1890/0012-9658(1999)080[1085:MEHLRF]2.0.CO;2.

Cassar N, Bender ML, Barnett BA, Fan S, Moxim WJ, Levy H, Tilbrook B. 2007. The Southern Ocean biological response to aeolian iron deposition. Science. 317(5841):1067–1070, doi:10.1126/science.1144602.

Cassar N, Bender ML, Barnett BA, Fan S, Moxim WJ, Levy H, Tilbrook B. 2008. Response to Comment on “The Southern Ocean Biological Response to Aeolian Iron Deposition”. Science. 319(5860):159b–159b, doi:10.1126/science.1150011.

Chiapello I, Prospero JM, Herman JR, Hsu NC. 1999. Detection of mineral dust over the North Atlantic Ocean and Africa with the Nimbus 7 TOMS. Journal of Geophysical Research. 104(D8):9277–9291, doi:10.1029/1998JD200083.

Chin M, Ginoux P, Kinne S, Torres O, Holben BN, Duncan BN, Martin RV, Logan JA, Higurashi A, Nakajima T. 2002. Tropospheric aerosol optical thickness from the GOCART model and comparisons with satellite and Sun photometer measurements. Journal of the Atmospheric Sciences. 59:461–483.

Chisholm SW, Morel FMM. 1991. Prefácio. Em: Chisholm SW, Morel FMM, editores. What Controls Phytoplankton Production in Nutrient-Rich Areas of the Open Sea? Limnology and Oceanography 36(8). p U1507–U1511.

Claustre H, Morel A, Hooker SB, Babin M, Antoine D, Oubelkheir K, Bricaud A, Leblanc K, Quéguiner B, Maritorena S. 2002. Is desert dust making oligotrophic waters greener? Geophysical Research Letters. 29(10):1469, doi:10.1029/2001GL014056.

Coale KH. 1991. Effects of iron, manganese, copper, and zinc enrichments on productivity and biomass in the subarctic Pacific. Limnology and Oceanography. 36(8):1851–1864, doi:10.4319/lo.1991.36.8.1851.

Coale KH, Johnson KS, Fitzwater SE, Gordon RM, Tanner S, Chavez FP, Ferioli L, Sakamoto C, Rogers P, Millero FJ, et al. 1996. A massive phytoplankton bloom induced by an ecosystem-scale iron fertilization experiment in the equatorial Pacific Ocean. Nature. 383(6600):495–501, doi:10.1038/383495a0.

Coale KH, Johnson KS, Chavez FP, Buesseler KO, Barber RT, Brzezinski MA, Cochlan WP, Millero FJ, Falkowski PG, Bauer JE, et al. 2004. Southern Ocean iron enrichment experiment: carbon cycling in high- and low-Si waters. Science. 304(5669):408–14, doi:10.1126/science.1089778.

Cropp RA, Gabric AJ, McTainsh GH, Braddock RD, Tindale NW. 2005. Coupling between ocean biota and atmospheric aerosols: Dust, dimethylsulphide, or artifact? Global Biogeochemical Cycles 19(4):GB4002, doi:10.1029/2004GB002436.

Cropp RA, Gabric AJ, Levasseur M, McTainsh GH, Bowie AR, Hassler CS, Law CS, McGowan H, Tindale NW, Viscarra Rossel R. 2013. The likelihood of observing dust-stimulated phytoplankton growth in waters proximal to the Australian continent. Journal of Marine Systems. 117-118:43–52, doi:10.1016/j.jmarsys.2013.02.013.

De Baar HJW, Buma AGJ, Nolting RF, Cadée GC, Jacques G, Tréguer PJ. 1990. On iron limitation of the Southern Ocean: experimental observations in the Weddell and Scotia Seas. Marine Ecology Progress Series. 65:105–122.

De Baar HJW, de Jong JTM, Bakker DCE, Löscher BM, Veth C, Bathmann U, Smetacek V. 1995. Importance of iron for plankton blooms and carbon dioxide drawdown in the Southern Ocean. Nature. 373(6513):412–415, doi:10.1038/373412a0.

De Baar HJW, Boyd PW, Coale KH, Landry MR, Tsuda A, Assmy P, Bakker DCE, Bozec Y, Barber RT, Brzezinski MA, et al. 2005. Synthesis of iron fertilization experiments: From the Iron Age in the Age of Enlightenment. Journal of Geophysical Research. 110(C9):C09S16, doi:10.1029/2004JC002601.

De Boyer Montégut C, Madec G, Fischer AS, Lazar A, Iudicone D. 2004. Mixed layer depth over the global ocean: An examination of profile data and a profile-based climatology. Journal of Geophysical Research. 109(C12):C12003, doi:10.1029/2004JC002378.

De Jong R, de Bruin S, de Wit A, Schaepman ME, Dent DL. 2011. Analysis of monotonic greening and browning trends from global NDVI time-series. Remote Sensing of Environment. 115(2):692–702, doi:10.1016/j.rse.2010.10.011.

Draxler RR. 1999. HYSPLIT4 User's Guide. NOAA Technical Memorandum ERL ARL-230, Silver Spring.

Draxler RR, Hess GD. 1997. Description of the HYSPLIT_4 modeling system. NOAA Technical Memorandum ERL ARL-224, Silver Spring.

Draxler RR, Hess GD. 1998. An Overview of the HYSPLIT_4 Modelling System for Trajectories, Dispersion, and Deposition. Australian Meteorological Magazine. 47:295–308.

Duce RA, Tindale NW. 1991. Atmospheric transport of iron and its deposition in the ocean. Limnology and Oceanography. 36(8):1715–1726.

Duce RA, Liss PS, Merrill JT, Atlas EL, Buat-Menard P, Hicks BB, Miller JM, Prospero JM, Arimoto R, Church TM, et al. 1991. The atmospheric input of trace species to the world ocean. Global Biogeochemical Cycles. 5(3):193, doi:10.1029/91GB01778.

Edgar RK, Laird K. 1993. Computer simulation of error rates of Poisson-based interval estimates of plankton abundance. Hydrobiologia. 264(2):65–77, doi:10.1007/BF00014094.

Elmore AJ, Kaste JM, Okin GS, Fantle MS. 2008. Groundwater influences on atmospheric dust generation in deserts. Journal of Arid Environments. 72(10):1753–1765, doi:10.1016/j.jaridenv.2008.05.008.

Erickson DJ, Hernandez JL, Ginoux P, Gregg WW, McClain C, Christian J. 2003. Atmospheric iron delivery and surface ocean biological activity in the Southern Ocean and Patagonian region. Geophysical Research Letters. 30(12):1–4, doi:10.1029/2003GL017241.

Evangelista H, Maldonado J, dos Santos EA, Godoi RHM, Garcia CAE, Garcia VMT, Jonhson E, Dias da Cunha K, Leite CB, Van Grieken R, et al. 2010. Inferring episodic atmospheric iron fluxes in the Western South Atlantic. Atmospheric Environment. 44(5):703–712, doi:10.1016/j.atmosenv.2009.11.018.

Fabricante I, Oesterheld M, Paruelo JM. 2009. Annual and seasonal variation of NDVI explained by current and previous precipitation across Northern Patagonia. Journal of Arid Environments. 73(8):745–753, doi:10.1016/j.jaridenv.2009.02.006.

Fitzwater SE, Knauer GA, Martin JH. 1982. Metal contamination and its effect on primary production measurements. Limnology and Oceanography. 27(3):544–551.

Frost BW. 1991. The role of grazing in nutrient-rich areas of the open sea. Limnology and Oceanography. 36(8):1616–1630, doi:10.4319/lo.1991.36.8.1616.

Fuller DO. 2000. Satellite remote sensing of biomass burning with optical and thermal sensors. Progress in Physical Geography. 24(4):543–561, doi:10.1177/030913330002400404.

Fung IY, Meyn SK, Tegen I, Doney SC, John JG, Bishop JKB. 2000. Iron supply and demand in the upper ocean. Global Biogeochemical Cycles. 14(1):281, doi:10.1029/1999GB900059.

Gabric AJ, Cropp RA, Ayers GP, McTainsh GH, Braddock RD. 2002. Coupling between cycles of phytoplankton biomass and aerosol optical depth as derived from SeaWiFS time series in the Subantarctic Southern Ocean. Geophysical Research Letters. 29(7):2–5, doi:10.1029/2001GL013545.

Gaiero DM, Probst J-L, Depetris PJ, Bidart SM, Leleyter L. 2003. Iron and other transition metals in Patagonian riverborne and windborne materials: geochemical control and transport to the southern South Atlantic Ocean. Geochimica et Cosmochimica Acta. 67(19):3603–3623, doi:10.1016/S0016-7037(03)00211-4.

Gaiero DM, Depetris PJ, Probst J-L, Bidart SM, Leleyter L. 2004. The signature of river- and wind-borne materials exported from Patagonia to the southern latitudes: a view from REEs and implications for paleoclimatic interpretations. Earth and Planetary Science Letters. 219(3-4):357–376, doi:10.1016/S0012-821X(03)00686-1.

Gao Y, Kaufman YJ, Tanré D, Kolber D, Falkowski PG. 2001. Seasonal distributions of aeolian iron fluxes to the global ocean. Geophysical Research Letters. 28(1):29–32, doi:10.1029/2000GL011926.

Garcia HE, Locarnini RA, Boyer TP, Antonov JI, Zweng MM, Baranova OK, Johnson DR. 2010. Volume 4: Nutrients (phosphate, nitrate, and silicate). Em: Levitus S. World Ocean Atlas 2009. Washington, D.C: U.S. Government Printing Office.

Garwood F. 1936. Fiducial Limits for the Poisson Distribution. Biometrika. 28(3/4): 437–442.

Gassó S, Stein AF. 2007. Does dust from Patagonia reach the sub-Antarctic Atlantic Ocean? Geophysical Research Letters. 34(1):L01801, doi:10.1029/2006GL027693.

Gassó S, Stein AF, Marino F, Castellano E, Udisti R, Ceratto J. 2010. A combined observational and modeling approach to study modern dust transport from the

Patagonia desert to East Antarctica. Atmospheric Chemistry and Physics. 10(17):8287–8303, doi:10.5194/acp-10-8287-2010.

Geider RJ, La Roche J. 1994. The role of iron in phytoplankton photosynthesis, and the potential for iron-limitation of primary productivity in the sea. Photosynthesis Research. 39(3):275–301, doi:10.1007/BF00014588.

Gervais F, Riebesell U, Gorbunov MY. 2002. Changes in primary productivity and chlorophyll a in response to iron fertilization in the Southern Polar Frontal Zone. Limnology and Oceanography. 47(5):1324–1335, doi:10.4319/lo.2002.47.5.1324.

Ginoux P, Chin M, Tegen I, Prospero JM, Holben BN, Dubovik O, Lin S-J. 2001. Sources and distributions of dust aerosols simulated with the GOCART model. Journal of Geophysical Research. 106(D17):20255–20273, doi:10.1029/2000JD000053.

Gordon HR, Clark D, Mueller J, Hovis W. 1980. Phytoplankton pigments from the Nimbus-7 Coastal Zone Color Scanner: comparisons with surface measurements. Science. 2(4):63–66.

Gordon HR, McCluney WR. 1975. Estimation of the Depth of Sunlight Penetration in the Sea for Remote Sensing. Applied Optics. 14(2):413, doi:10.1364/AO.14.000413.

De Graaf M, Stammes P. 2002. First verification of SCIAMACHY's Absorbing Aerosol Index product. Proceedings of the Envisat Validation Workshop, ESA SP-531, vol. 2002.

De Graaf M, Stammes P. 2005. SCIAMACHY Absorbing Aerosol Index – calibration issues and global results from 2002–2004. Atmospheric Chemistry and Physics. 5(9):2385–2394, doi:10.5194/acp-5-2385-2005.

De Graaf M, Tilstra LG, Stammes P. 2004. SCIAMACHY Absorbing Aerosol Index: The scientific product compared to the operational product and TOMS data. Proceedings of the Second Workshop on the Atmospheric Chemistry Validation of ENVISAT (ACVE-2), ESA SP-562, vol. 2004.

De Graaf M, Stammes P, Torres O, Koelemeijer RBA. 2005. Absorbing Aerosol Index: Sensitivity analysis, application to GOME and comparison with TOMS. Journal of Geophysical Research. 110(D1), doi:10.1029/2004JD005178.

De Graaf M, Stammes P, Aben EAA. 2007. Analysis of reflectance spectra of UV-absorbing aerosol scenes measured by SCIAMACHY. Journal of Geophysical Research. 112(D2):1–16, doi:10.1029/2006JD007249.

Feldman GC, McClain CR. 2010. Ocean Color Web, SeaWiFS Reprocessing 2010.0. Kuring N, Bailey SW, editors. NASA Goddard Space Flight Center [citado em 2013 maio 2]. Disponível em: http://oceancolor.gsfc.nasa.gov/.

Feldman GC, McClain CR. 2013. Ocean Color Web, MODIS/Aqua Reprocessing 2013.0. Kuring N, Bailey SW, editors. NASA Goddard Space Flight Center [citado em 2013 maio 2]. Disponível em: http://oceancolor.gsfc.nasa.gov/.

Gregg WW, Casey NW. 2004. Global and regional evaluation of the SeaWiFS chlorophyll data set. Remote Sensing of Environment. 93(4):463–479, doi:10.1016/j.rse.2003.12.012.

Guieu C, Dulac F, Desboeufs KV, Wagener T, Pulido-Villena E, Grisoni J-M, Louis F, Ridame C, Blain s, Brunet C, et al. 2010. Large clean mesocosms and simulated dust deposition: a new methodology to investigate responses of marine oligotrophic ecosystems to atmospheric inputs. Biogeosciences. 7(9):2765–2784, doi:10.5194/bg-7-2765-2010.

Hagen LJ, Casada ME. 2013. Effect of canopy leaf distribution on sand transport and abrasion energy. Aeolian Research. 1–6, doi:10.1016/j.aeolia.2013.01.005.

Harris U, Orsi AH. 2001. Locations of the various fronts in the Southern Ocean. NASA Global Change Master Directory [citado em 2013 maio 12]. Disponível em: http://gcmd.nasa.gov/records/AADC_southern_ocean_fronts.html

Harris U, Orsi AH. 2008. Locations of the various fronts in the Southern Ocean. NASA Global Change Master Directory [citado em 2013 maio 12]. Disponível em: http://gcmd.nasa.gov/records/AADC_southern_ocean_fronts.html

Hart TJ. 1934. On the phytoplankton of the south-west Atlantic and Bellingshausen Sea. Discovery Reports. 8:3–268.

Hart TJ. 1942. Phytoplankton periodicity in Antarctic surface waters. Discovery Reports. 21:261–356.

Helbling EW, Villafañe VE, Holm-hansen O. 1991. Effect of iron on productivity and size distribution of Antarctic phytoplankton. Limnology and Oceanography. 36(8):1879–1885.

Herman JR, Bhartia PK, Torres O, Hsu C, Seftor C, Celarier E. 1997. Global distribution of UV-absorbing aerosols from Nimbus 7/TOMS data, Journal of Geophysical Research. 102(D14):16911–16922, doi:10.1029/96JD03680.

Herut B, Zohary T, Krom MD, Mantoura RFC, Pitta P, Psarra S, Rassoulzadegan F, Tanaka T, Thingstad TF. 2005. Response of East Mediterranean surface water to Saharan dust: On-board microcosm experiment and field observations. Deep Sea Research Part II: Topical Studies in Oceanography. 52(22-23):3024–3040, doi:10.1016/j.dsr2.2005.09.003.

Hesse P. 1994. The record of continental dust from Australia in Tasman Sea sediments. Quaternary Science Reviews. 13(94):257–272.

Hopkinson BM, Mitchell BG, Reynolds RA, Wang H, Selph KE, Measures CI, Hewes CD, Holm-Hansen O, Barbeau KA. 2007. Iron limitation across chlorophyll gradients

in the southern Drake Passage: Phytoplankton responses to iron addition and photosynthetic indicators of iron stress. Limnology and Oceanography. 52(6):2540–2554, doi:10.4319/lo.2007.52.6.2540.

Huneeus N, Schulz M, Balkanski Y, Griesfeller J, Prospero JM, Kinne S, Bauer S, Boucher O, Chin M, Dentener F, et al. 2011. Global dust model intercomparison in AeroCom phase I. Atmospheric Chemistry and Physics. 11(15):7781–7816, doi:10.5194/acp-11-7781-2011.

Irigoien X. 2005. Phytoplankton blooms: a “loophole” in microzooplankton grazing impact? Journal of Plankton Research. 27(4):313–321, doi:10.1093/plankt/fbi011.

Iriondo M. 2000. Patagonian dust in Antarctica. Quaternary International. 68-71(1):83–86, doi:10.1016/S1040-6182(00)00035-5.

Jiang M, Charette MA, Measures CI, Zhu Y, Zhou M. 2013. Seasonal cycle of circulation in the Antarctic Peninsula and the off-shelf transport of shelf waters into Southern Drake Passage and Scotia Sea. Deep Sea Research Part II: Topical Studies in Oceanography. 1–16, doi:10.1016/j.dsr2.2013.02.029.

Jickells TD, An Z-S, Andersen KK, Baker AR, Bergametti G, Brooks N, Cao JJ, Boyd PW, Duce RA, Hunter KA, et al. 2005. Global iron connections between desert dust, ocean biogeochemistry, and climate. Science. 308(5718):67–71, doi:10.1126/science.1105959.

Jobbágy EG, Sala OE, Paruelo JM. 2002. Patterns and Controls of Primary Production in the Patagonian Steppe : A Remote Sensing Aproach. Ecology. 83(2):307–319.

Johnson KS, Gordon RM, Coale KH. 1997. What controls dissolved iron concentrations in the world ocean? Marine Chemistry. 57(3-4):181–186, doi:10.1016/S0304-4203(97)00047-9.

Johnson MS, Meskhidze N, Solmon F, Gassó S, Chuang PY, Gaiero DM, Yantosca RM, Wu S, Wang Y, Carouge C. 2010. Modeling dust and soluble iron deposition to the South Atlantic Ocean. Journal of Geophysical Research. 115(D15):1–13, doi:10.1029/2009JD013311.

Johnson MS, Meskhidze N, Kiliyanpilakkil VP, Gassó S. 2011. Understanding the transport of Patagonian dust and its influence on marine biological activity in the South Atlantic Ocean. Atmospheric Chemistry and Physics. 11(6):2487–2502, doi:10.5194/acp-11-2487-2011.

Kahru M, Gille ST, Murtugudde R, Strutton PG, Manzano-Sarabia M, Wang H, Mitchell BG. 2010. Global correlations between winds and ocean chlorophyll. Journal of Geophysical Research. 115(C12):C12040, doi:10.1029/2010JC006500.

Kalnay E, Kanamitsu M, Kistler R, Collins W, Deaven D, Gandin L, Iredell M, Saha S, White G, Woollen J, et al. 1996. The NCEP/NCAR 40-year reanalysis project. Bulletin of the American Meteorological Society. 77:437-470.

Kaskaoutis DG, Nastos PT, Kosmopoulos PG, Kambezidis HD, Kharol SK, Badarinath KVS. 2010. The Aura–OMI Aerosol Index distribution over Greece. Atmospheric Research. 98(1):28–39, doi:10.1016/j.atmosres.2010.03.018.

Kaufman YJ, Tanré D, Boucher O. 2002. A Satelite view of arossols in the climate system. Nature. 419:215–223.

Kaufman YJ, Koren I, Remer LA, Tanré D, Ginoux P, Fan S. 2005. Dust transport and deposition observed from the Terra-Moderate Resolution Imaging Spectroradiometer (MODIS) spacecraft over the Atlantic Ocean. Journal of Geophysical Research. 110(D10):D10S12, doi:10.1029/2003JD004436.

King MD, Kaufman YJ, Tanré D, Nakajima T. 1999. Remote Sensing of Tropospheric Aerosols from Space: Past, Present, and Future. Bulletin of the American Meteorological Society. 80(11):2229–2259, doi:10.1175/1520-0477(1999)080<2229:RSOTAF>2.0.CO;2.

Klunder MB, Laan P, Middag R, de Baar HJW, Ooijen JV. 2011. Dissolved iron in the Southern Ocean (Atlantic sector). Deep Sea Research Part II: Topical Studies in Oceanography. 58(25-26):2678–2694, doi:10.1016/j.dsr2.2010.10.042.

Kopczyńska EE, Ligowki R. 1982. Phytoplankton abundance and distribiution in the southern Drake Passage and the Bransfield Strait in February — March 1981 (BIOMASS-FIBEX). Polish Polar Research. 3(3-4):193–202.

Labraga JC. 1994. Extreme Winds in the Pampa del Castillo Plateau, Patagonia, Argentina, with Reference to Wind Farm Settlement. Journal of Applied Meteorology. 33(1):85–95, doi:10.1175/1520-0450(1994)033<0085:EWITPD>2.0.CO;2.

Langmann B, Zaksek K, Hort M, Duggen S. 2010. Volcanic ash as fertiliser for the surface ocean. Atmospheric Chemistry and Physics. 10(8):3891–3899.

Latimer JC, Filippelli GM. 2001. Terrigenous Input and Paleoproductivity in the Southern Ocean. Paleoceanography. 16(6):627–643, doi:10.1029/2000PA000586.

Li F, Ginoux P, Ramaswamy V. 2008. Distribution, transport, and deposition of mineral dust in the Southern Ocean and Antarctica: Contribution of major sources, Journal of Geophysical Research. 113(D10):D10207, doi:10.1029/2007JD009190.

Li F, Ginoux P, Ramaswamy V. 2010. Transport of Patagonian dust to Antarctica. Journal of Geophysical Research. 115(D18):1–9, doi:10.1029/2009JD012356.

Lund JWG, Kipling C, Cren ED. 1958. The inverted microscope method of estimating algal numbers and the statistical basis of estimations by counting. Hydrobiologia. 11(2):143–170.

Lunt DJ, Valdes PJ. 2002. Dust deposition and provenance at the Last Glacial Maximum and present day. Geophysical Research Letters. 29(22):2085, doi:10.1029/2002GL015656.

Luo C, Mahowald NM, Bond TC, Chuang PY, Artaxo P, Siefert R, Chen Y, Schauer J. 2008. Combustion iron distribution and deposition. Global Biogeochemical Cycles. 22(1):1–17, doi:10.1029/2007GB002964.

Madronich S. 1993. UV radiation in the natural and perturbed atmosphere. Em: TevinI M, editor. Environmental Effects of UV (Ultraviolet) Radiation. Boca Raton (FL): Lewis Publishers. p. 17-69.

Maher BA, Prospero JM, Mackie D, Gaiero D, Hesse PP, Balkanski Y. 2010. Global connections between aeolian dust, climate and ocean biogeochemistry at the present day and at the last glacial maximum. Earth-Science Reviews. 99(1-2):61–97, doi:10.1016/j.earscirev.2009.12.001.

Mahowald NM, Kohfeld KE, Hansson M, Balkanski Y, Harrison SP, Prentice IC, Schulz M, Rodhe H. 1999. Dust sources and deposition during the last glacial maximum and current climate: A comparison of model results with paleodata from ice cores and marine sediments. Journal of Geophysical Research. 104(D13):15895, doi:10.1029/1999JD900084.

Mahowald NM, Baker AR, Bergametti G, Brooks N, Duce RA, Jickells TD, Kubilay N, Prospero JM, Tegen I. 2005. Atmospheric global dust cycle and iron inputs to the ocean. Global Biogeochemical Cycles. 19(4):doi:10.1029/2004GB002402.

Mahowald NM, Engelstaedter S, Luo C, Sealy A, Artaxo P, Benitez-Nelson C, Bonnet S, Chen Y, Chuang PY, Cohen DD, et al. 2009. Atmospheric Iron Deposition: Global Distribution, Variability, and Human Perturbations*. Annual Review of Marine Science. 1(1):245–278, doi:10.1146/annurev.marine.010908.163727.

Marrari M, Hu C, Daly K. 2006. Validation of SeaWiFS chlorophyll a concentrations in the Southern Ocean: A revisit. Remote Sensing of Environment. 105(4):367–375, doi:10.1016/j.rse.2006.07.008.

Martin JH. 1990. Glacial-interglacial CO 2 change: The Iron Hypothesis. Paleoceanography. 5(1):1, doi:10.1029/PA005i001p00001.

Martin JH. 1991. Iron, Liebig's Law, and the Greenhouse. Oceanography. 4(2):52–55.

Martin JH, Gordon RM. 1988. Northeast Pacific iron distributions in relation to phytoplankton productivity. Deep Sea Research Part A. Oceanographic Research Papers. 35(2):177–196.

Martin JH, Gordon RM, Fitzwater SE, Broenkow WW. 1989. VERTEX: phytoplankton/iron studies in the Gulf of Alaska. Deep Sea Research Part A. Oceanographic Research Papers. 36(5):649–680.

Martin JH, Fitzwater SE, Gordon RM. 1990a. Iron deficiency limits phytoplankton growth in Antarctic waters. Global Biogeochemical Cycles. 4(1):5–12, doi:10.1029/GB004i001p00005.

Martin JH, Gordon RM, Fitzwater SE. 1990b. Iron in Antarctic waters. Nature. 345(6271):156–158.

Martin JH, Gordon RM, Fitzwater SE. 1991. The case for iron. Limnology and Oceanography. 36(8):1793–1802.

Martínez-Garcia A, Rosell-Melé A, Jaccard SL, Geibert W, Sigman DM, Haug GH. 2011. Southern Ocean dust-climate coupling over the past four million years. Nature. 476(7360):312–5, doi:10.1038/nature10310.

McClain CR. 2009. A Decade of Satellite Ocean Color Observations*. Annual Review of Marine Science. 1(1):19–42, doi:10.1146/annurev.marine.010908.163650.

Measures CI, Brown MT, Selph KE, Apprill A, Zhou M, Hatta M, Hiscock WT. 2012. The influence of shelf processes in delivering dissolved iron to the HNLC waters of the Drake Passage, Antarctica. Deep Sea Research Part II: Topical Studies in Oceanography. 90:77–88, doi:10.1016/j.dsr2.2012.11.004.

Meskhidze N, Nenes A, Chameides WL, Luo C, Mahowald NM. 2007. Atlantic Southern Ocean productivity: Fertilization from above or below? Global Biogeochemical Cycles. 21(2):1–9, doi:10.1029/2006GB002711.

Mitchell BG, Brody EA, Holm-Hansen O, Mcclain C, Bishop JKB. 1991. Light limitation of phytoplankton biomass and macronutrient utilization in the Southern Ocean. Limnology and Oceanography. 36(8):1662–1677, doi:10.4319/lo.1991.36.8.1662.

Morel FMM, Rueter JG. 1991. Iron Nutrition of Phytoplankton and its Possible Importance in the Ecology of Ocean Regions With High Nutrient and Low Biomass. Oceanography. 4(2):56–61.

Morel FMM, Hudson RJM, Price NM. 1991. Limitation of productivity by trace metals in the sea. Limonology And Oceanography. 36(8):1742–1755.

Mota BW, Pereira JMC, Oom D, Vasconcelos MJP, Schultz M. 2006. Screening the ESA ATSR-2 World Fire Atlas (1997–2002). Atmospheric Chemistry and Physics. 6(5):1409–1424, doi:10.5194/acp-6-1409-2006.

Moulin C, Gordon HR, Chomko RM, Banzon VF, Evans RH. 2001. Atmospheric correction of ocean color imagery through thick layers of Saharan dust. Geophysical Research Letters. 28(1):5–8, doi:10.1029/2000GL011803.

Nolting RF, de Baar HJW, Van Bennekom AJ, Masson A. 1991. Cadmium, copper and iron in the Scotia Sea, Weddell Sea and Weddell/Scotia Confluence (Antarctica). Marine Chemistry. 35(1-4):219–243, doi:10.1016/S0304-4203(09)90019-6.

O'Reilly JE, Maritorena S, Mitchell BG, Siegel DA, Carder KL, Garver SA, Kahru M, McClain C. 1998. Ocean color chlorophyll algorithms for SeaWiFS. Journal of Geophysical Research. 103(C11):24937, doi:10.1029/98JC02160.

O’Reilly JE, Maritorena S, O'Brien MC, Siegel DA, Toole D, Menzies D, Smith RC, Mueller JL, Mitchell BG, Kahru M, et al. 2000. SeaWiFS Postlaunch Calibration and Validation Analyses, Part 3. Em: Hooker SB, Firestone ER, editores. NASA Technical Memorandum 2000–206892, Vol. 11. NASA Goddard Space Flight Center. p. 49.

Omar AH, Winker DM, Vaughan MA, Hu Y, Trepte CR, Ferrare RA, Lee K-P, Hostetler CA, Kittaka C, Rogers RR, et al. 2009. The CALIPSO Automated Aerosol Classification and Lidar Ratio Selection Algorithm. Journal of Atmospheric and Oceanic Technology. 26(10):1994–2014, doi:10.1175/2009JTECHA1231.1.

Orsi AH, Whitworth T, Nowlin WD. 1995. On the meridional extent and fronts of the Antarctic Circumpolar Current. Deep Sea Research Part I: Oceanographic Research Papers. 42(5):641–673, doi:10.1016/0967-0637(95)00021-W.

Ortega-Retuerta E, Siegel DA, Nelson NB, Duarte CM, Reche I. 2010. Observations of chromophoric dissolved and detrital organic matter distribution using remote sensing in the Southern Ocean: Validation, dynamics and regulation. Journal of Marine Systems. 82(4):295–303, doi:10.1016/j.jmarsys.2010.06.004.

Park J, Oh I-S, Kim H-C, Yoo S. 2010. Variability of SeaWiFs chlorophyll-a in the southwest Atlantic sector of the Southern Ocean: Strong topographic effects and weak seasonality. Deep Sea Research Part I: Oceanographic Research Papers. 57(4):604–620, doi:10.1016/j.dsr.2010.01.004.

Paruelo JM, Jobbágy EG, Sala OE. 1998a. Biozones of Patagonia (Argentina). Ecología Austral. 8:145–153.

Paruelo JM, Beltrán A, Jobbágy EG, Sala OE, Golluscio RA. 1998b. The Climate of Patagonia - General Patterns and Controls on Biotic Process. Ecologia Austral. 8:85–101.

Patterson EM. 1981. Optical Properties of the Crustal Aerosol: Relation to Chemical and Physical Characteristics. Journal Geophysical Research. 86(C4):3236–3246, doi:10.1029/JC086iC04p03236.

Petit J-R, Mourner L, Jouzel J, Korotkevich YS, Kotlyakov VI, Lorius C. 1990. Palaeoclimatological and chronological implications of the Vostok core dust record. Nature. 343(6253):56–58, doi:10.1038/343056a0.

Petit J-R, Jouzel J, Raynaud D, Barkov NI, Barnola J-M, Basile I, Bender ML, Chappellaz J, Davis ME, Delaygue G, et al. 1999. Climate and atmospheric history of the past 420,000 years from the Vostok ice core, Antarctica. Nature. 399(6735):429–436, doi:10.1038/20859.

Pierce JW, Siegel FR. 1979. Supended particulate matter on the southern Argentine shelf. Marine Geology. 29(1-4):73–91, doi:10.1016/0025-3227(79)90103-8.

Pollard R, Sanders R, Lucas M, Statham P. 2007. The Crozet Natural Iron Bloom and Export Experiment (CROZEX). Deep Sea Research Part II: Topical Studies in Oceanography. 54(18-20):1905–1914, doi:10.1016/j.dsr2.2007.07.023.

Price NM, Harrison PJ, Landry MR, Azam F, Hall KJF. 1986. Toxic effects of latex and Tygon tubing on marine phytoplankton, zooplankton and bacteria. Marine Ecology Progress Series. 34(1-2):41–49, doi:10.3354/meps034041.

Price NM, Andersen LF, Morel FMM. 1991. Iron and nitrogen nutrition of equatorial Pacific plankton. Deep Sea Research Part A. Oceanographic Research Papers. 38(11):1361–1378.

Prospero JM, Ginoux P, Torres O, Nicholson SE, Gill TE. 2002. Environmental characterization of global sources of atmospheric soil dust identified with the NIMBUS 7 Total Ozone Mapping Spectrometer (TOMS) absorbing aerosol product. Reviews of Geophysics. 40(1):1–31, doi:10.1029/2000RG000095.

R Core Team. 2012. R: A language and environment for statistical computing. Disponível em: http://www.R-project.org/.

Remer LA, Kaufman YJ, Tanré D, Mattoo S, Chu DA, Martins JV, Li RR, Ichoku C, Levy RC, Kleidman RG, et al. 2005. The MODIS Aerosol Algorithm, Products, and Validation. Journal of the Atmospheric Sciences. 62(4):947–973, doi:10.1175/JAS3385.1.

Rienecker MM, Suarez MJ, Gelaro R, Todling R, Bacmeister J, Liu E, Bosilovich MG, Schubert SD, Takacs L, Kim G-K, et al. 2011. MERRA: NASA's Modern-Era Retrospective Analysis for Research and Applications. Journal of Climate. 24(14):3624–3648, doi:10.1175/JCLI-D-11-00015.1.

Ritchie RJ. 2008. Universal chlorophyll equations for estimating chlorophylls a, b, c, and d and total chlorophylls in natural assemblages of photosynthetic organisms using acetone, methanol, or ethanol solvents. Photosynthetica. 46(1):115–126.

Robertson DE. 1968a. Role of contamination in trace element analysis of sea water. Analytical Chemistry. 40(7):1067–1072, doi:10.1021/ac60263a004.

Robertson DE. 1968b. The adsorption of trace elements in sea water on various container surfaces. Analytica Chimica Acta. 42:533–536, doi:10.1016/S0003-2670(01)80346-9.

Ruud JT. 1930. Nitrates and Phosphates in the Southern Seas. ICES Journal of Marine Science. 5(3):347–360, doi:10.1093/icesjms/5.3.347.

Sayer AM, Hsu NC, Bettenhausen C, Jeong M-J, Holben BN, Zhang J. 2012. Global and regional evaluation of over-land spectral aerosol optical depth retrievals from SeaWiFS. Atmospheric Measurement Techniques. 5(7):1761–1778, doi:10.5194/amt-5-1761-2012.

Scharek R, van Leeuwe MA, de Baar HJW. 1997. Responses of Southern Ocean phytoplankton to the addition of trace metals. Deep Sea Research Part II: Topical Studies in Oceanography. 44(1-2):209–227, doi:10.1016/S0967-0645(96)00074-4.

Schowengerdt RA. 2006. Remote Sensing. 3ª edição. Nova Iorque (NI): Academic Press. 515 p.

Sedwick PN, Sholkovitz ER, Church TM. 2007. Impact of anthropogenic combustion emissions on the fractional solubility of aerosol iron: Evidence from the Sargasso Sea. Geochemistry Geophysics Geosystems. 8(10), doi:10.1029/2007GC001586.

Smetacek V, Klaas C, Strass VH, Assmy P, Montresor M, Cisewski B, Savoye N, Webb A, D'Ovidio F, Arrieta JM, et al. 2012. Deep carbon export from a Southern Ocean iron-fertilized diatom bloom. Nature. 487(7407):313–319, doi:10.1038/nature11229.

Spokes LJ, Jickells TD, Lim B. 1994. Solubilisation of aerosol trace metals by cloud processing: A laboratory study☆. Geochimica et Cosmochimica Acta. 58(15):3281–3287, doi:10.1016/0016-7037(94)90056-6.

Stern CR. 2004. Active Andean volcanism: its geologic and tectonic setting. Revista geológica de Chile. 31(2), doi:10.4067/S0716-02082004000200001.

Stramski D, Wozniak SB, Flatau PJ. 2004. Optical properties of Asian mineral dust suspended in seawater. Limnology and Oceanography. 49(3):749–755.

Sunda WG, Huntsman SA. 1995. Iron uptake and growth limitation in oceanic and coastal phytoplankton. Marine Chemistry. 50(1-4):189–206, doi:10.1016/0304-4203(95)00035-P.

Sunda WG, Huntsman SA. 1997. Interrelated influence of iron, light and cell size on marine phytoplankton growth. Nature. 2051(1977):389–392, doi:10.1038/37093.

Takeda S, Obata H. 1995. Response of equatorial Pacific phytoplankton to subnanomolar Fe enrichment. Marine chemistry. 50:219–227.

Tegen I, Fung IY. 1994. Modeling of mineral dust in the atmosphere: Sources, transport, and optical thickness. Journal of Geophysical Research. 99(D11):22897–22914, doi:10.1029/94JD01928.

Tegen I, Fung IY. 1995. Contribution to the atmospheric mineral aerosol load from land surface modification. Journal of Geophysical Research. 100(D9):18707–18726, doi:10.1029/95JD02051.

Tegen I, Kohfeld KE. 2006. Atmospheric Transport of Silicon. Em: Ittekkot V, Unger D, Humborg C, An NT, editores. The silicon cycle : Human perturbations and impacts on aquatic systems. Island Press. p. 81–92.

Tilstra LG, Van Soest G, Stammes P. 2005. Method for in-flight satellite calibration in the ultraviolet using radiative transfer calculations, with application to Scanning

Imaging Absorption Spectrometer for Atmospheric Chartography (SCIAMACHY). Journal of Geophysical Research. 110(D18):1–11, doi:10.1029/2005JD005853.

Tilstra LG, De Graaf M, Noël S, Aben I, Stammes P. 2007. SCIAMACHY's Absorbing Aerosol Index and the consequences of instrument degradation. Proceedings of the Third Workshop on the Atmospheric Chemistry Validation of ENVISAT (ACVE-3), ESA Special Publication SP-642.

Tilstra LG, De Graaf M, Aben I, Stammes P. 2012. In-flight degradation correction of SCIAMACHY UV reflectances and Absorbing Aerosol Index. Journal of Geophysical Research. 117(D6):doi:10.1029/2011JD016957.

Timmermans KR, Vanderwagt B, Veldhuis M, Maatman A, de Baar HJW. 2005. Physiological responses of three species of marine pico-phytoplankton to ammonium, phosphate, iron and light limitation. Journal of Sea Research. 53(1-2):109–120, doi:10.1016/j.seares.2004.05.003.

Torres O, Bhartia PK, Herman JR, Ahmad Z, Gleason J. 1998. Derivation of aerosol properties from satellite measurements of backscattered ultraviolet radiation: Theoretical basis. Journal of Geophysical Research. 103(D14):17099–17110, doi:10.1029/98JD00900.

Torres O, Herman JR, Bhartia PK, Sinyuk A. 2002. Aerosol properties from EP-TOMS near UV observations. Advances in Space Research. 29(11):1771–1780, doi:10.1016/S0273-1177(02)00109-6.

Van Leeuwe MA, Scharek R, de Baar HJW, de Jong JTM, Goeyens L. 1997. Iron enrichment experiments in the Southern Ocean: physiological responses of plankton communities. Deep Sea Research Part II: Topical Studies in Oceanography. 44(1-2):189–207, doi:10.1016/S0967-0645(96)00069-0.

Veldhuis M, Timmermans KR. 2007. Phytoplankton dynamics during an in situ iron enrichment experiment (EisenEx) in the Southern Ocean: a comparative study of field and bottle incubation measurements. Aquatic Microbial Ecology. 47(2):191–208, doi:10.3354/ame047191.

Villafañe VE, Helbling EW, Holm-Hansen O. 1995. Spatial and temporal variability of phytoplankton biomass and taxonomic composition around Elephant Island, Antarctica, during the summers of 1990–1993. Marine biology. 123:677–686.

Visser F, Gerringa LJA, Van Der Gaast SJ, de Baar HJW, Timmermans KR. 2003. the Role of the Reactivity and Content of Iron of Aerosol Dust on Growth Rates of Two Antarctic Diatom Species1. Journal of Phycology. 39(6):1085–1094, doi:10.1111/j.0022-3646.2003.03-023.x.

Wagener T, Guieu C, Losno R, Bonnet S, Mahowald NM. 2008. Revisiting atmospheric dust export to the Southern Hemisphere ocean: Biogeochemical implications. Global Biogeochemical Cycles. 22(2):GB2006, doi:10.1029/2007GB002984.

Wang J, Christopher SA. 2003. Intercomparison between satellite-derived aerosol optical thickness and PM 2.5 mass: Implications for air quality studies. Geophysical Research Letters. 30(21):2–5, doi:10.1029/2003GL018174.

Watson AJ, Lefèvre N. 1999. The sensitivity of atmospheric CO2 concentrations to input of iron to the oceans. Tellus B. 51:453–460.

Werdell PJ, Bailey SW. 2005. An improved in-situ bio-optical data set for ocean color algorithm development and satellite data product validation. Remote Sensing of Environment. 98(1):122–140, doi:10.1016/j.rse.2005.07.001.

Westberry TK, Behrenfeld MJ, Milligan AJ, Doney SC. 2013. Retrospective satellite ocean color analysis of purposeful and natural ocean iron fertilization. Deep Sea Research Part I: Oceanographic Research Papers. 73:1–16, doi:10.1016/j.dsr.2012.11.010.

Wolter K, Timlin MS. 1998. Measuring the strength of ENSO events: How does 1997/98 rank? Weather. 53(9):315–323.

Wood AM. 1979. Chlorophyll a:b Ratios in Marine Planktonic Algae. Journal of Phycology. 15(3):330–332, doi:10.1111/j.0022-3646.1979.00330.x.

Woźniak SB, Stramski D. 2004. Modeling the optical properties of mineral particles suspended in seawater and their influence on ocean reflectance and chlorophyll estimation from remote sensing algorithms.Applied Optics. 43(17):3489–503.

Zender CS, Bian H, Newman D. 2003. Mineral Dust Entrainment and Deposition (DEAD) model: Description and 1990s dust climatology. Journal of Geophysical Research. 108(D14):doi:10.1029/2002JD002775.

Zhou M, Zhu Y, Dorland RD, Measures CI. 2010. Dynamics of the current system in the southern Drake Passage. Deep Sea Research Part I: Oceanographic Research Papers. 57(9):1039–1048, doi:10.1016/j.dsr.2010.05.012.

Zhu XR, Prospero JM, Savoie DL, Millero FJ, Zika RG, Saltzman ES. 1993. Photoreduction of iron(III) in marine mineral aerosol solutions. Journal of Geophysical Research. 98(D5):9039, doi:10.1029/93JD00202.

Zhu, X. R., J. M. Prospero, & F. J. Millero (1997), Diel variability of soluble Fe(II) and soluble total Fe in North African dust in the trade winds at Barbados, Journal of Geophysical Research, 102(D17), 21297–21305, doi:10.1029/97JD01313.

Zhuang G, Duce RA, Kester DR. 1990. The Dissolution of Atmospheric Iron in Surface Seawater of the Open Ocean. Journal of Geophysical Research. 95(C9):16207–16216, doi:10.1029/JC095iC09p16207.

APÊNDICE A - Modelo Bio-ótico de Baker e Simth (1982)

```
###########################
#### PRÉ-PROCESSAMENTO ####
###########################

#Dados de Kw, kc e kc' (kc2) em resolução de 5 nm obtida de Baker e Smith 1982.
#Processamento interpolação linear entre pontos para resolução de 1 nm:

parametros <- as.matrix(read.table("parametrosoticos.txt", header = T))

par.oticos <- cbind(1:745,
                    c(rep(NA,299),approx(parametros[,1],parametros[,3], xout =
300:745)$y),
                    c(rep(NA,299),approx(parametros[,1],parametros[,4], xout =
300:745)$y))

colnames(par.oticos) <- c("nm", "kc", "kc2")

Kw <- c(rep(NA,299),approx(parametros[,1],parametros[,2], xout = 300:745)$y)

######################
#### MODELO CDOM ####
######################

#"K.443" representa a absorção (min, max) em 443 nm de CDOM medida em campo obtida
de Ortega-Retuerta et al. 2010:
#"Kdom" representa a absorção por lambda pelo CDOM, segundo modelo de Baker e Smith
1982; a equação é resolvida para "cdom", [DOM].

K.443 = c(0.005,0.05)

cdom = K.443/(0.565*exp(-0.014*(443-380)))

################
#### MODELO ####
################

#Modelo segundo Baker e Smith 1982.
#cdom é a [DOM] em mg/L, chl é [Chla] em mg/m³, lambda é o comprimento de onda, z é
a profundidade da camada de mistura, Kt é a atenuação total, Kw é a atenuação da
água pura, Kdom é a atenuação da DOM, Kchl é a atenuação da clorofila, kc e kc' são
parâmetros do modelo; spec é o espectro de irradiância conforme calculado pelo TUV
e step é o número de intervalos entre a superfície e a profundidade máxima
desejada.

Kdom <- function(cdom, lambda)
   {
    0.565*cdom*exp(-0.014*((lambda)-380))
   }

Kchl <- function(chl, lambda)
   {
    par.oticos[lambda,2]*chl*exp(((-1*(par.oticos[lambda,3]^2))*((log(chl,base=10)-
log(0.5,base=10))^2)))+(0.001*(chl^2))
   }

Kt <- function(chl, cdom, lambda, plot = T)
   {
    K <- matrix(NA,length(lambda),3)
    K[,1] <- par.oticos[lambda,1]
    K[,2] <- Kw[lambda]+Kchl(chl, lambda)+Kdom(cdom, lambda)
    K[,3] <- Kw[lambda]+Kchl(chl, lambda)
    if(plot == T)
       {
        par(mai=c(1, 1.15, 1, 0.3), cex = 1.3)
```

```
        plot(K, type = "l", main = "Atenuação segundo Baker e Simth 1982", xlab =
expression(lambda (nm)), ylab = expression(K[T] (m^-1)), ylim =
c(min(K[,3]),max(K[,2])))
        lines(lambda, K[,3], lty = 2)
        legend("topleft", legend = c(paste("[Chla] = ", round(chl,2), ", [DOM] = ",
round(cdom,2), sep = ""), paste("[Chla] = ", round(chl,2), ", [DOM] = 0", sep =
"")), bty = "n", cex = 1, lty=c(1,2))
       }
    return(K)
   }

Kt.z <- function(chl, cdom, lambda, z)
   {
    K <- Kt(chl, cdom, lambda, plot = F)
    Ktzdom <- rep(NA,length(lambda))
    Ktz <- rep(NA,length(lambda))
    for(i in 1:length(lambda))
       {
        Ktzdom[i] <- exp(-K[i,2]*z)
        Ktz[i] <- exp(-K[i,3]*z)
       }
    return(cbind(lambda, Ktzdom, Ktz))
   }

Atn.z <- function(chl, cdom, lambda, z, spec)
   {
    Kz <- Kt.z(chl, cdom, lambda, z)
    Atnzdom <- 1-(sum(spec[,2]*Kz[,2])/sum(spec[,2]))
    Atnz <- 1-(sum(spec[,2]*Kz[,3])/sum(spec[,2]))
    return(cbind(Atnzdom, Atnz))
   }

Atn.s <- function(chl, cdom, lambda, z, spec, step, plot = T)
   {
    Atns <- matrix(rep(NA,((z/step)+1)*2),((z/step)+1),2)
    step.seq <- seq(0,z,step)
    for(i in 1:((z/step)+1))
       {
        Atns[i,] <- Atn.z(chl, cdom, lambda, step.seq[i], spec)
       }
    if(plot == T)
       {
        par(mai=c(1, 1.15, 1, 0.3), cex = 1.3)
        plot(Atns[,1],seq(z,0,step*-1), type = "l", main = "Atenuação segundo Baker
e Simth 1982", xlab = expression("Atenuação " ('%')), ylab =
expression('Profundidade ' (m)), yaxt="n")
        axis(2, at = seq(0,z,length.out = 5), labels = seq(z,0,length.out = 5))
        lines(Atns[,2],seq(z,0,step*-1), lty=2)
        legend("bottomleft", legend = c(paste("[Chla] = ", round(chl,2), ", [DOM] =
", round(cdom,2), sep = ""), paste("[Chla] = ", round(chl,2), ", [DOM] = 0", sep =
"")), bty = "n", cex = 1, lty=c(1,2))
       }
    return(cbind(seq(0,z,step), Atns))
   }

##################
### MODELAGEM ####
##################

K <- Kt(0.3, cdom[2], 400:700)

TUV <- as.matrix(read.table("sepectral_irrad_TUV.txt", dec = ",", header = T))

Atn <- Atn.z(0.3, cdom[2], 400:700, 10, TUV) ; mean(Atn)

Atns <- Atn.s(0.3, cdom[2], 400:700, 10, TUV, 0.5, plot = T)
```

APÊNDICE B - Processamento de Dados Remotos

```
#################################################################
#### Conversão de arquivos AAI/SCIAMACHY de "esr" para "geotif" ####
#################################################################

library(raster)
library(rgdal)

setwd("C:/Remote_Sensing")

Aai.dir = file.path(getwd(),"AAI_SCIAMACHY")
Aai.daily.dir = file.path(Aai.dir,"Daily")
dir.create(Aai.dir)
dir.create(Aai.daily.dir)

lat = -89.5 + 1*(1:180 - 1)
lon = -179.375 + 1.25*(1:288 - 1)
lonlat = cbind(rep(lon, 180), rep(lat, each = 288))

Files = list.files(pattern = "esr")
Names = paste("SCIAMACHY.", Files, ".tif", sep="")

Beguin = seq(1, 2149, 12)
End = seq(12, 2160, 12)
IN = seq(1, 276, 25)
FI = c(seq(25 ,275, 25), 288)

for(i in 1:length(Files))
{
    TEMP = as.matrix(read.fwf(Files[i], widths = 100, header = FALSE, skip = 3))
    TEMP2 = matrix(NA, 180, 288)
    for(j in 1:180)
    {
        TEMP3 = rep(NA, 288)
        TEMP4 = TEMP[Beguin[j]:End[j]]
        for(z in 1:11)
        {
            TEMP5 = TEMP4[z]
            TEMP6 = substr(TEMP5, start = 2, stop = 76)
            TEMP3[IN[z]:FI[z]] = substring(as.vector(TEMP6), seq(1, 73, 3), seq(3,
76, 3))
        }
        TEMP5 = TEMP4[12]
        TEMP6 = substr(TEMP5, start = 2, stop = 40)
        TEMP3[IN[12]:FI[12]] = substring(TEMP6, seq(1, 37, 3), seq(3, 39, 3))
        TEMP2[j,] = TEMP3
    }
    TEMP2 = t(TEMP2)
    TEMP2[TEMP2 == 999] = NA
    TEMP2 = (as.numeric(TEMP2) - 450)/10
    XYZ = cbind(lonlat, as.numeric(TEMP2))
    Raster = rasterFromXYZ(XYZ, res = c(NA,NA), crs = CRS(projargs = "+proj=longlat
+datum=WGS84"), digits = 5)
    writeRaster(Raster, filename = file.path(Aai.daily.dir,Names[i]))
}

file.remove(Files)


#############################################################
#### Cálculo das médias aritméticas anuais do AAI/SCIAMCHY ####
#############################################################
```

```
library(raster)
library(rgdal)

setwd(Aai.daily.dir)

Aai.annual.dir = file.path(Aai.dir,"Annual")
dir.create(Aai.dir)

Index = paste("Y.",formatC(3:11,width=2,flag=0),sep="")
Names = paste("Arit_SCIAMACH",Index,".tif",sep="")

for(i in 1:length(Index))
{
    Files = list.files(pattern = Index[i])
    Layers = stack(Files)
    calc(Layers, mean, na.rm = TRUE, filename = file.path(Aai.annual.dir,Names[i]))
}

##########################################
#### Redução de resolução NDVI/SeaWiFS ####
##########################################

library(raster)
library(rgdal)

setwd("C:/Remote_Sensing")

Ndvi.dir = file.path(getwd(),"Annual_NDVI_SeaWiFS")
dir.create(Ndvi.dir)

Files = list.files(pattern = "tif")

Old.res = 0.08333
New.res.h = 1.25
New.res.v = 1

FACT.h = floor(New.res.h/Old.res)
FACT.v = floor(New.res.v/Old.res)
N.valid = floor(((FACT.h*FACT.v)*3)/4)

Names = paste("aggregate_",New.res.h,"x",New.res.v,"_",Files,sep="")

fun.aggre.ndvi = function(x)
{
    ifelse(sum(!is.na(x)) < N.valid, NA, mean(x,na.rm = TRUE))
}

for(i in 1:length(Files))
{
    Layer = raster(Files[i])
    NAvalue(Layer) = -32767
    aggregate(Layer, fact = c(FACT.h,FACT.v), FUN = fun.aggre.ndvi, filename =
file.path(Ndvi.dir,Names[i]))
}

file.remove(Files)

##########################################
#### Redução de resolução CHL/SeaWiFS ####
##########################################

library(raster)
library(rgdal)

setwd("C:/Remote_Sensing")

Chl.dir = file.path(getwd(),"Annual_CHL_SeaWiFS")
dir.create(Chl.dir)
```

```
Files = list.files(pattern = "tif")

Old.res = 0.08333
New.res.h = 1
New.res.v = 1

fun.aggre.chl = function(x)
{
    ifelse(sum(!is.na(x)) < N.valid, NA, exp(mean(log(x),na.rm = TRUE)))
}

for(i in 1:length(Files))
{
    Layer = raster(Files[i])
    NAvalue(Layer) = -32767
    aggregate(Layer, fact = c(FACT.h,FACT.v), FUN = fun.aggre.chl, filename =
file.path(Chl.dir,Names[i]))
}

#########################
#### Função de plot ####
#########################

plot.rho = function(x,main="",borders=TRUE,...)
{
    Pallete = colorRampPalette(c("blue", "steelblue1", "white", "orange",
"red"))(255)
    brks = seq(-1,1,length=255)+2
    ColBar = cbind(Pallete,brks)
    plot.pallete = ColBar[ColBar[,2] >= cellStats(x,min)+2 & ColBar[,2] <=
cellStats(x,max)+2,1]
    plot(x,main=main,xlab="Longitude",ylab="Latitude",
         zlim=c(cellStats(x,min),cellStats(x,max)), col=plot.pallete)
    if(borders==TRUE)
    {
       plot(shape,add=TRUE)
    }
}

#######################################################
#### Correlação entre AAI/SCIAMACHY e NDVI/SeaWiFS ####
#######################################################

Res.dir = file.path("C:/Remote_Sensing/Results")
dir.create(Res.dir)

setwd(Res.dir)

library(sp)
library(rgdal)
library(raster)
library(maptools)

rasterOptions(overwrite=TRUE,progress="text",timer=TRUE)

gis.dir = "G:/Data/Natural Earth GIS/Vector/50m_physical"

files.ndvi = list.files(path = Ndvi.dir, pattern = "NDVI")[7:14]
files.aai = list.files(path = Aai.dir, pattern = "SCIAMACHY")[2:9]
file.gis = "ne_50m_land"

AAI = stack(file.path(Aai.dir,files.aai))
NDVI = stack(file.path(Ndvi.dir,files.ndvi))
shape<-readOGR(gis.dir,file.gis)

NDVI_AAI = stack(NDVI, AAI)
```

```
patagonia.area = extent(-80,-55,-60,-30)
NDVI_AAI.crop = crop(NDVI_AAI,patagonia.area)

fun.cor = function(x)
{
    ndvi = ts(x[1:(length(x)/2)], start = 2003, freq = 1)
    aai = ts(x[((length(x)/2)+1):length(x)], start = 2003, freq = 1)
    Intersect = ts.intersect(ndvi,aai)
    Complete = complete.cases(Intersect)
    if (sum(Complete) < 4)
    {
        (return(rep(NA,2)))
    }
    if (sum(Complete) >= 4)
    {
        temp<-cor.test(Intersect[,1],Intersect[,2], method = "spearman")
        PE<-as.vector(temp$estimate)
        PR<-as.vector(temp$p.value)
        (return=c(PE,PR))
    }
}

Correlation = calc(NDVI_AAI.crop, fun = fun.cor, filename =
"Correlation.1x1.25degree.NDVI.AAI.tif", overwrite=TRUE)

Layer.r = raster(Correlation, layer = 1)
Layer.p = raster(Correlation, layer = 2)
png(file="Correlation.1x1.25degree.NDVI.AAI.png",bg="transparent",width=460,height=
500,pointsize=16)
plot.rho(Layer.r,main="Anual Correlation between NDVI and AAI")
contour(Layer.p, levels = c(0,0.05,1), add=TRUE)
dev.off()

Base = Layer.p
Base[((12*20)+12)] = 0.05 #Retirar buraco da área mais emissora
Source.Areas = rasterToPolygons(Base, fun=function(x){x<=0.05}, n=4, na.rm=TRUE,
digits=12, dissolve=FALSE)

Source.dir = file.path(Res.dir,"Source_Areas_Shape")
dir.create(Source.dir)
writeOGR(Source.Areas, Source.dir, "source_areas_patagonia", driver="ESRI
Shapefile")

#Arquivo posteriormente editado no Quantum GIS para dissolver de acordo com as
regiões.

#####################################################
#### Correlação entre AAI/SCIAMACHY e CHL/SeaWiFS ####
#####################################################

library(sp)
library(rgdal)
library(raster)
library(maptools)

setwd(Res.dir)

files.chla = list.files(path = Chl.dir, pattern = "CHL")[7:14]

CHL = stack(file.path(Chl.dir,files.chla))
Source.Areas = readOGR(file.path(Source.dir,"source_areas_patagonia"))

AAI_Pat = extract(crop(AAI,patagonia.area), Source.Areas)
aai.series.ts = ts(apply(rbind(AAI_Pat[[1]],AAI_Pat[[2]],AAI_Pat[[4]]),2,mean), st
= 2003, freq = 1)

atlantic.area = extent(-70,22,-75,-30)
CHL.crop = crop(CHL,atlantic.area)
```

```
fun.cor = function(x)
{
    chl = ts(x, start = 2003, freq = 1)
    Intersect = ts.intersect(chl,aai.series.ts)
    Complete = complete.cases(Intersect)
    if (sum(Complete) < 4)
    {
        (return(rep(NA,2)))
    }
    if (sum(Complete) >= 4)
    {
        temp<-cor.test(Intersect[,1],Intersect[,2], method = "spearman")
        PE<-as.vector(temp$estimate)
        PR<-as.vector(temp$p.value)
        (return=c(PE,PR))
    }
}

Correlation = calc(CHL.crop, fun = fun.cor, filename =
"Correlation.1degree.CHL.AAI.tif", overwrite=TRUE)

Layer.r = raster(Correlation,layer = 1)
Layer.p = raster(Correlation,layer = 2)
png(file="Correlation.1degree.CHL.AAI.png",bg="transparent",width=596,height=500,
pointsize=16)
plot.rho(Layer.r,main="Anual Correlation between AAI and CHL")
dev.off()
```