

Modelo conceitual de fertilização dos oceanos com ferro

14 de maio de 2008

Elaborado pela Tetra Tech, Inc.
3746 Mt. Diablo Blvd., Suite 300, Lafayette, CA 94549
(925)283-3771

A fertilização em regiões oceânicas que apresentam déficit de ferro, mas possuem altas concentrações de macronutrientes tem sido objeto de pesquisas científicas desde o fim da década de 80 quando foi levantada a hipótese de que a presença de ferro tinha um papel fundamental na regulação da produção primária nessas regiões. As experiências no oceano em mesoescala demonstraram que a fertilização com ferro em áreas com concentrações extremamente elevadas de nutrientes é capaz de gerar aumentos significativos na produção, reduções de CO₂ na camada superficial do mar, além de ampliação do papel essencial dos oceanos na atenuação do CO₂ atmosférico. Embora os resultados dessas experiências tenham sido interessantes, até o momento, a extensão temporal e espacial da fertilização dos oceanos com ferro (OIF) tem sido limitada. Ainda restam perguntas fundamentais e há muitas razões teóricas e práticas para explorar a resposta que teria a fertilização dos oceanos natural e planejada, em larga escala, em uma região representativa com déficit de ferro.

A Climos, interessada em promover formas alternativas de solucionar o problema do aquecimento global e em gerar mecanismos de incentivos financeiros associados às regulamentações do mercado e ações voluntárias, tem planos para aumentar a escala das experiências e testar a capacidade da OIF seqüestrar maiores quantidades de CO₂ atmosférico. Ao mesmo tempo, a Climos quer responder às dúvidas que foram levantadas sobre a eficácia da fertilização dos oceanos com ferro como técnica de seqüestro e os possíveis efeitos ecológicos que teria o estímulo da produção primária em águas marinhas. Uma análise ambiental detalhada da OIF em larga escala, sob responsabilidade da Climos, está sendo realizada. O marco desta análise é o desenvolvimento de um Modelo Conceitual da OIF, que será elaborado antes do início do projeto proposto.

O Modelo Conceitual descreverá e representará graficamente informações atuais sobre os processos biogeográficos que controlam e são afetados pelas crescentes concentrações atmosféricas de CO₂. Daremos ênfase à utilização de informações científicas mais recentes para descrever o nível de conhecimento desses processos no ambiente marinho. Essas informações incluem os resultados de doze experiências de fertilização dos oceanos com ferro em mesoescala que abriram um novo campo de investigação e contribuíram para novos dados sobre a bioquímica da camada mista dos oceanos. Mais de 450 artigos científicos foram publicados sobre os resultados dessas experiências e a extensão desses resultados através da modelagem numérica. O modelo conceitual da OIF fornecerá uma síntese dessas informações e será usado para identificar e avaliar as questões ambientais associadas com as atividades propostas de fertilização dos oceanos.

Esse modelo conceitual está sendo desenvolvido com base na descrição de ciclos subjacentes impulsionados e afetados por processos biogeoquímicos importantes. A descrição do ciclo de carbono global e os impactos das atividades humanas nesse ciclo através de maiores emissões de CO₂ formam a base para esse modelo conceitual. Os fluxos de carbono que vinculam os oceanos a concentrações de CO₂ atmosféricas atuais e históricas são descritos e fornecem uma base para o debate sobre as ações de mitigação propostas para reduzir as concentrações de CO₂ atmosférico. Os processos químicos, biológicos e físicos que interagem no seqüestro de carbono orgânico – a bomba biológica do oceano – são descritos e uma série de questões relativas ao papel do ciclo de nutrientes e do ciclo de matéria orgânica na camada mista dos oceanos é abordada.

A descrição a seguir do ciclo de ferro global fornece um exemplo de como esses ciclos subjacentes serão apresentados no modelo conceitual da OIF.

Componente do ecossistema: ciclo de ferro no oceano

A operação do ciclo de ferro no oceano (Figura 1) é amplamente determinada por dois fatores básicos sobre este elemento traço. Eles são: i) a solubilidade extremamente baixa na água do mar do estado de oxidação estável do Fe^{III} e ii) a inevitável necessidade biológica de ferro. Como consequência, a biota deverá se adaptar e, por fim, competir com processos geoquímicos altamente abióticos, tornando o ciclo de ferro dos oceanos de natureza totalmente “biogeoquímica”.

O maior fluxo no ciclo de ferro dos oceanos está representado pelo transporte fluvial, que chega a transferir até 960 Tg por ano para o oceano (Tabela 1). No entanto, praticamente todo o ferro despejado pelos rios está na forma de partículas que são depositadas em plataformas continentais e em outros ambientes costeiros. Apenas 0,2 por cento deste fluxo ou $1,5 \text{ Tg por um ano}^{-1}$ se apresentam em forma solúvel e, portanto, podem ser transportados para o oceano aberto para sustentar o crescimento do fitoplâncton. A redissolução das partículas de ferro nos sedimentos da plataforma continental libera um fluxo semelhante de Fe solúvel na coluna de água, mas a fração deste fluxo que atinge a zona fótica é incerta e pode ser inferior a 2,5% (Johnson *et al.*, 2004). As ressurgências podem fornecer ferro ao suspenderem novamente as partículas finas depositadas nos sedimentos que, por sua vez, se dissolvem e fornecem grande parte do ferro necessário para sustentar o crescimento de fitoplânctons nas águas costeiras (Johnson *et al.*, 1999). Devido à alta produtividade do oceano nas regiões costeiras, a maior parte deste ferro dissolvido fica presa em plataformas continentais. Ainda assim, cabe destacar que esse transporte de ferro dissolvido para o oceano aberto é facilmente perceptível através da diminuição nas concentrações de ferro dissolvido encontradas na superfície ao longo das seções oceanográficas distantes das regiões costeiras (Elrod *et al.*, 2004). Como o ferro dissolvido suspenso só é detectável em várias centenas de quilômetros, a maior parte do oceano não é afetada pelo ferro de origem costeira.

[graphic]

English	Portuguese
THE IRON CYCLE	O CICLO DO FERRO
Fe deposition	Depósito de ferro
Td=1 month	Td = 1 mês
Bacteria	Bactérias
Diatom	Diatomáceas
Scavenging	Varredura
Dust	Poeira
Detritus	Detritos
23 years	23 anos
Sorption	Absorção
Mineralization	Mineralização
Upwelling	Ressurgência
100 years	100 anos
Oxygen Minimum Zone	Zona com oxigênio mínimo
Seabed	Leito do mar

A principal fonte de ferro nas águas superficiais do oceano aberto é o transporte eólico de poeira dos continentes (Tabela 1). Essa poeira origina-se das regiões áridas e semi-áridas onde a erosão fluvial passada ou sazonal gera material suscetível à erosão eólica. As partículas finas ($\sim 2 \mu\text{m}$ de diâmetro) são prontamente transportadas por movimentos atmosféricos verticais que as carregam para altitudes elevadas (3-7 km) onde podem ser transportadas por milhares de quilômetros antes de encontrar condições atmosféricas (precipitação ou vento de baixa velocidade) que permitam que elas sejam depositadas na superfície do oceano (Jickells *et al.*, 2005). Durante esse transporte, fatores como a acidez da água das nuvens, o sulfato e a luz solar afetam as reações químicas que transformam os óxidos de ferro, menos solúveis em formas de ferro amorfas solúveis (Fan *et al.*, 2006).

Figura 1

Principais processos que afetam o ciclo de ferro do oceano. O ferro entra e sai do oceano aberto, em grande parte, na forma de partículas. Os processos biológicos consomem o ferro dissolvido na superfície dos oceanos, enquanto o equilíbrio entre mineralização e varredura (absorção) abiótica controla suas concentrações em águas profundas. Quando a camada de oxigênio mínima está quase sem oxigênio, ocorre uma modificação no equilíbrio entre a varredura e a dissolução e um aumento da dissolução redutora das partículas de ferro nessa camada.

As partículas de poeira transportam aproximadamente 16 Tg de ferro por ano para o oceano. Quando chega à camada da superfície, um pequeno percentual (1-10%) do ferro nas partículas dissolve (Tabela 1). Essa dissolução é limitada pelo fato de que o pH da água do mar cai para praticamente a solubilidade mínima dos óxidos férricos (Fe^{III}) (Waite, 2001). A extensão da dissolução do ferro em pó pode ser consideravelmente ampliada através da redução fotoquímica do Fe^{III} e pela presença de fortes agentes quelantes orgânicos de fixação de ferro na água do mar. De todo o ferro dissolvido resultante nas águas de superfície, a maioria ocorre em estado de oxidação de Fe^{III} fixado com agentes quelantes fortes; no entanto, uma redução fotoquímica induz a variações diurnas nas concentrações de ferro não-complexo ou Fe (Fan, 2008).

A captação biótica é o processo dominante que consome o ferro dissolvido na superfície do oceano. O ferro não-complexo está disponível para uma ampla variedade de organismos (Hudson and Morel, 1990), contudo, em geral, constitui uma fração muito pequena de todo o ferro dissolvido. Muitos micróbios são capazes de captar diretamente o quelato de ferro (FeL) e realmente produzem parte das moléculas quelantes presentes para tornar solúvel o ferro e/ou superar outros organismos que competem pelo ferro. Sabemos que fitoplânctons de grande porte são conhecidos por superar baixas ofertas de ferro através de uma redução enzimática extracelular de quelato de ferro para formar espécies de Fe^{II} mais disponíveis (Maldonado *et al.*, 2001) (Veja a figura 1). A competição entre a absorção por organismos vivos e a varredura por partículas faz com que o ferro permaneça na superfície do oceano por um período inferior a um mês.

A absorção biológica também esgota as concentrações de ferro na superfície do oceano, exatamente como os principais nutrientes como N e P são esgotados em grande parte dos oceanos do mundo. Por esse motivo, o ciclo de ferro na superfície do oceano pode ser caracterizado por estequiometrias Redfield, em especial, as que diferem entre os organismos. As diatomáceas são os organismos que precisam de menor quantidade de ferro, $\sim 0,0000025$ mol de ferro por mol de carbono. Estudos oceanográficos (de Jong *et al.*, 2007) indicam que o picoplâncton exige praticamente quantidades de ferro dez vezes maiores ou 0,00002 mol de Fe por mol de C. Acredita-se que os organismos fixadores de N_2 têm uma maior necessidade de ferro, 0,000025 mol de ferro por mol de C, embora os requisitos de ferro só tenham sido determinados até o momento para algumas espécies diazotróficas. A semelhança da química marinha do ferro com a dos principais nutrientes estende-se também à sua vasta reciclagem através de alimentação dos picoplânctons na camada de superfície e sua remineralização em paralelo com C, N e P nas partículas biogênicas submergentes. Os resultados são que o ferro exibe um perfil de concentração semelhante ao dos nutrientes nos 1000 m da superfície do oceano (Martin and Gordon, 1988).

Tabela 1
Aportes de ferro para as águas superficiais da costa e do oceano aberto.

Fonte de ferro	Fluxo anual (Tg ano ⁻¹) ^a
Aportes para as águas das superfícies oceânicas costeiras	
Partículas fluviais	625 a 962
Sedimentos glaciais	34 a 211
Ressuspensão por ressurgência	? ^c
Erosão costeira	8
Dissolução fluvial	1,5
Difusão de sedimentos da plataforma	>0,1 ^b
Dissolução de partículas ressuspensas	? ^c
Aportes em águas da superfície oceânica aberta	
Depósito úmido e seco de partículas de poeira	16
Dissolução de partículas de poeira	0,2-0,3
Transporte dissolvido da plataforma	Baixo
Ressurgência de interior do oceano	Baixo

^a Exceto como observado por Jickells *et al.* (2005)

^b Elrod *et al.* (2004)

^c Johnson *et al.* (2001)

No entanto, o ferro não se comporta como o N ou o P em águas mais profundas (Johnson *et al.*, 1999). Em vez de simplesmente acumular ferro desmineralizado enquanto a circulação do oceano abissal transporta a água pelas bacias do Atlântico e do Indo-Pacífico, o ferro é continuamente eliminado nas profundezas por *varredura*. *Varredura (scavenging)* é um termo genérico usado para descrever processos – absorção de partículas e precipitação como minerais insolúveis – através dos quais metais como Al, Fe e Th são removidos do interior do oceano. Como hidrolisa de forma intensa como o Al e o Th, o ferro também pode ser amplamente removido, embora suas concentrações não diminuam com a profundidade como ocorre com o Al e o Th. Este comportamento excepcional é causado pela i) presença de moléculas quelantes de ferro ou “ligantes” orgânicos na água do mar que mantêm níveis mais elevados de ferro na solução e ii) reversibilidade de seu principal processo de varredura, precipitação do estado de oxidação (Fe^{III} ou férrico) favorecido termodinamicamente como os óxidos de ferro. Sendo assim, as concentrações de ferro em águas profundas não aumentam tanto quando as de N e P entre as bacias do Atlântico e do Pacífico.

Um processo adicional no interior do oceano exerce uma influência potencialmente importante sobre suas concentrações: redução de Fe^{III} microbial nas zonas com concentração mínima de oxigênio (Moore *et al.*, 2006). Em concentrações muito baixas de oxigênio, a bactéria respira utilizando óxidos de nitrato e de ferro. Como a solubilidade do Fe^{II} reduzido for virtualmente ilimitada em comparação à do Fe^{III}, esse processo pode ajudar a tornar o ferro solúvel nas poeiras ou partículas de detritos que afundam.

Como já se sabe, os registros de núcleo de sedimentos marinhos mostram que durante as glaciações, o depósito de poeira no oceano aumentou de 2 a 20 vezes em relação aos fluxos interglaciais atuais (Lambert *et al.*, 2008). As correlações entre ferro e sílica biogênica nos sedimentos sugerem que a maior quantidade de ferro contribuiu para aumentos na produtividade das diatomáceas durante os períodos glaciais passados. A liberação de altas concentrações de ferro no oceano pode ter a) permitido que os fitoplânctons nas regiões HNLC esgotassem uma maior parte dos nutrientes de superfície (e bombeassem com mais eficácia o C para o interior do oceano), b) estimulado o bombeamento de carbono para águas mais profundas do oceano estimulando as diatomáceas em relação a outros plânctons e c) estimulado o crescimento de diazotrofos, reduzindo o desequilíbrio do oceano em termos de deficiência de nitrogênio em relação ao fosfato (Moore *et al.*, 2006). Os estudos de modelação indicam que esses fatores podem ter contribuído substancialmente para a redução do CO₂ durante a glaciação máxima. Esses efeitos de ferro podem ter sido amplificados se também tiver ocorrido um aumento dos níveis de fosfato no oceano, conforme indicado por estudos recentes de núcleos de sedimentos marinhos (Filippelli *et al.*, 2007).

A fertilização dos oceanos com ferro nas regiões HNLC, como testado até o momento, exhibe semelhanças e diferenças importantes dos aportes naturais de ferro nos oceanos. A primeira diferença é que durante a OIF, o ferro é adicionado à água como Fe^{II}, em vez de óxidos de Fe^{III}. No entanto, o Fe^{II} acrescentado oxida para

Fe^{III} em questão de minutos e as concentrações que excedem 0,5-1 nM fixados por ligandos naturais serão precipitados como óxidos de Fe^{III} amorfos. Dessa forma, embora não seja idêntica a uma adição de pó, a diferença está principalmente nas reações de muito curto prazo e possivelmente na fração que permanece dissolvida. Uma segunda diferença está nas localizações geográficas. As OIFs são planejadas para áreas onde os aportes de poeira para o oceano são mínimos durante os períodos interglaciais. Sendo assim, o ciclo do ferro aumentará consideravelmente em relação ao seu funcionamento atual, embora possa não ser comparável ao ciclo de ferro durante as condições máximas glaciais quando ocorreram grandes aportes para as regiões de HNLC.

Uso de Modelo Conceitual no Relatório Ambiental Mestre

O modelo conceitual será usado para a elaboração de um Relatório Ambiental Mestre (MER) que fornecerá uma descrição dos ciclos bioquímicos que ocorrem no oceano e uma compreensão de como a OIF funciona. O MER incluirá uma descrição da concepção do projeto planejado e dos benefícios esperados. Os principais componentes do MER estão relacionados na Tabela 2.

Tabela 2
Conteúdo do MER

Resumo do projeto planejado

- Introdução à OIF
- Descrição da Concepção do Projeto
- Critérios para seleção de local
- Possíveis benefícios do projeto
- Possíveis efeitos do projeto
 - Biota marinha local
 - Níveis tróficos mais elevados
 - Química dos oceanos
 - Gases de efeito estufa
 - Outros gases
- Resumo de problemas e respostas
- Procedimentos de monitoração
- Medidas de mitigação
- Referências

Para responder aos possíveis benefícios e efeitos do projeto, o modelo conceitual responderá às principais questões que foram levantadas sobre a eficácia da fertilização dos oceanos com ferro como técnica de seqüestro e os possíveis efeitos ecológicos de estimular a produção primária em águas marinhas. Uma lista dessas principais perguntas é fornecida na Tabela 3.

Tabela 3
Principais preocupações ambientais abordadas pelo
modelo conceitual de fertilização dos oceanos com ferro

Os oceanos são uma importante fonte de oxigênio para o mundo e um depósito de CO₂ atmosférico. Qualquer fator que possa afetar os processos associados é considerado uma preocupação ambiental. O Modelo Conceitual da OIF identificará essas preocupações levantadas por diversos grupos e como eles podem ser solucionados através da monitoração em campo e das contingências incorporadas ao conceito do projeto.

Remineralização	Uma fração do carbono fixado como biomassa de algas, partículas fecais, etc., pode ser mineralizada bem antes de se assentar e passar a fazer parte do depósito profundo ou da perda de sedimentos. No entanto, uma parte variável do carbono fixado não poderá ser seqüestrada.
Seqüestro permanente	As medições necessárias para mostrar que a OIF é eficaz e que o carbono é seqüestrado para profundidades de cerca de 400 m; as experiências de OIF normalmente não medem os fluxos de carbono orgânico em partículas em águas profundas por mais de 30 dias.
Menor produção primária	O auto-sombreamento e/ou resfriamento devido à maior produtividade pode afetar a coluna de água das profundezas do oceano.
Eficácia da OIF	A contribuição da OIF para redução do CO ₂ na atmosfera é incerta; a eficácia pode ser relevante à luz de impactos ambientais potencialmente adversos. As medições do fluxo de ar-mar são necessárias para demonstrar a redução de CO ₂ no ar.
Pureza e destino de ferro	A fonte de ferro usada para OIF pode introduzir os metais residuais como impurezas, o que poderia ter efeitos tóxicos na biota da coluna de água. Também precisa mostrar o destino do ferro adicionado, particularmente que quantidade atinge a menor coluna de água e os efeitos potenciais sobre organismos bênticos.
Hipoxia/anoxia	Os detritos resultantes do crescimento de fitoplâncton e sua sedimentação poderiam demandar recursos à medida que se decompõem.
Algas tóxicas	Pode ocorrer um crescimento de algas tóxicas durante a fertilização, ex., dinoflagelados e algumas espécies de diatomáceas.
Formação de subprodutos	Poderiam ser gerados gases que não são de efeito estufa CO ₂ (ex., N ₂ O, CH ₄) e outros compostos (ex., dimetilsulfeto) podem ser produzidos durante ou após a OIF.
Esgotamento de nutrientes correnteza abaixo	O N e o P removidos pela fertilização com ferro podem não estar disponíveis para suporte a cadeias alimentares de corrente abaixo (a favor da corrente).
Efeitos na cadeia alimentar e mudanças no ecossistema	A OIF pode estimular mudanças em tipos e quantidades relativas de espécies de plâncton, que poderiam afetar os maiores níveis trópicos, incluindo peixes, pássaros e mamíferos.
Ciclos biogeoquímicos	O seqüestro de carbono adicional pode prejudicar o ciclo de outros elementos oceânicos e compostos como sílica.
Outros efeitos químicos e físicos	A OIF pode levar a um aumento na acidificação dos oceanos ou mudanças na temperatura natural da superfície dos oceanos e fluxos de calor na superfície. A OIF poderia contribuir para a eutroficação.
Outros efeitos biológicos	A OIF poderia levar à interferência nos padrões de reprodução ou migração, em particular, as espécies mais frágeis.

Elaboração do Modelo Conceitual e do Relatório Ambiental Mestre

O Modelo Conceitual de OIF e Relatório Ambiental Mestre serão desenvolvidos pelo Grupo de Pesquisa e Desenvolvimento da Tetra Tech em Lafayette, Califórnia. A Tetra Tech é uma empresa de consultoria e engenharia multinacional líder de mercado com ampla experiência na análise de impacto ambiental. O Grupo de Pesquisa e Desenvolvimento da Tetra Tech tem experiência especializada em biogeoquímica, ciclo de carbono e modelagem de clima global, e também em desenvolvimento através de relatórios de impacto ambiental para uma ampla variedade de projetos. A equipe já havia sido reconhecida por suas importantes contribuições científicas e pela sua capacidade de comunicar efetivamente os resultados dos estudos para um público abrangente de interessados e executivos responsáveis por decisões. O relatório Tetra Tech sobre o ciclo biogeoquímico do mercúrio em lagos (Hudson *et al.*, 1994) fornece um bom exemplo da abordagem técnica aplicada no desenvolvimento deste tipo de modelo conceitual. Um exemplo de modelo conceitual

Modelo Conceitual de Fertilização dos Oceanos com Ferro desenvolvido para explorar e explicar o comportamento de metais em ambientes estuários está disponível em: <http://www.sanjoseca.gov/esd/PDFs/CMR-Cvr-Sec-3.pdf>

Referências

- de Jong, J.T.M., M. Boyé, M.-B. Gelado-Caballero, K.R. Timmermans, M.J.W. Veldhuis, R.F. Nolting, C.M.G. van den Berg, and H.J.W. de Baar (2007). *Marine Chemistry* **107**: 120–142.
- Elrod, V.A., W.M. Berelson, K.H. Coale, and K.S. Johnson (2004). *Geophysical Research Letters* **31**: L12307.
- Fan, S-M. (2008). *Marine Chemistry* **109**: 152-164
- Fan, S-M. (2006). *Geophysical Research Letters* **33**: L07602
- Filippelli, G.M., J.C. Latimer, R.W. Murray, and J.-A. Flores (2007). *Deep-Sea Research Pt. II* **54**: 2443-2452.
- Hudson, R.J.M., S.A. Gherini, C.J. Watras, and D.B. Porcella, "Modeling the biogeochemical cycle of mercury in lakes: The Mercury Cycling Model (MCM) and its application to the MTL Study lakes." *In Mercury as a Global Pollutant: Toward Integration and Synthesis*, C.J. Watras and J.W. Huckabee [eds.] Lewis. Boca Raton, FL. pp. 473-523 (1994).
- Hudson, R.J.M. and F.M.M. Morel (1990). *Limnology and Oceanography* **35**: 1002-1020.
- Johnson *et al.* (2005). *Science* **308**: 67.
- Johnson, K.S., Gordon, R.M. Coale, K.H. (1997). *Marine Chemistry* **57**: 137.
- Johnson, K.S., F.P. Chavez, and G.E. Friederich (1999). *Nature* **398**: 697.
- Johnson, K.S., F.P. Chavez, V.A. Elrod, S.E. Fitzwater, J.T. Pennington, K.R. Buck and P.M. Walz (2001) *Geophysical Research Letters* **28**: 1247-1250.
- Lambert, F. B. Delmonte, J. R. Petit, M. Bigler, P. R. Kaufmann, M. A. Hutterli, T. F. Stocker, U. Ruth, J. P. Steffensen and V. Maggi (2008). *Nature* **452**: 616-619
- Maldonado, M.T. and N.M. Price (2001). *Journal of Phycology* **37**: 298-309
- Martin, J.H. and R.M. Gordon (1988). *Deep-Sea Research* **35**: 177-196,
- Moore, K., S.C. Doney, K. Lindsay, N. Mahowald, and A.F. Michaels (2006). *Tellus* **58B**: 560-572.
- Waite, T.D. (2001). Thermodynamics of the Iron System in Seawater in [The Biogeochemistry of Iron in Seawater](#), IUPAC Series on Analytical and Physical Chemistry of Environmental Systems, D.R. Turner and K.A. Hunter, Eds. Wiley-Interscience, New York.