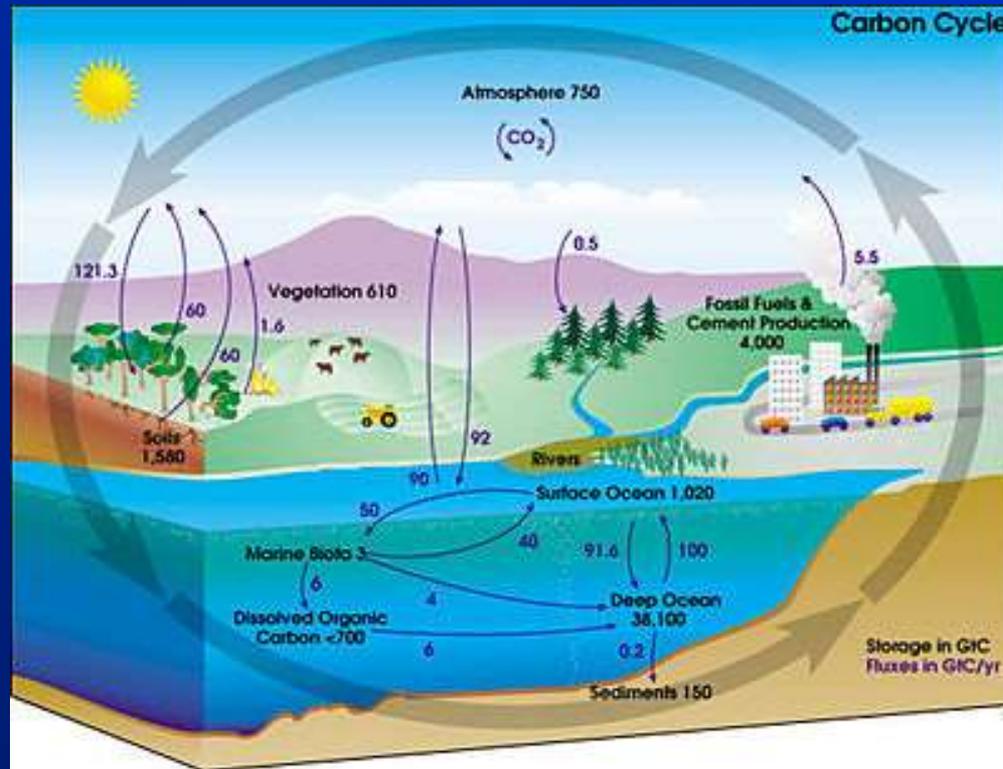
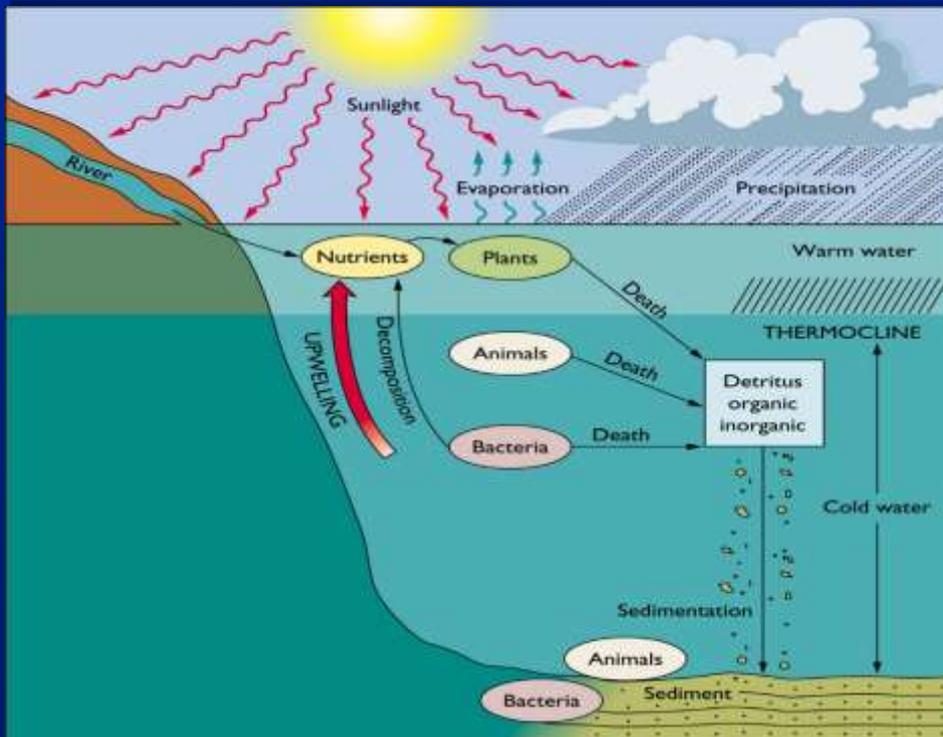


Ciclos biogeoquímicos dos elementos no oceano

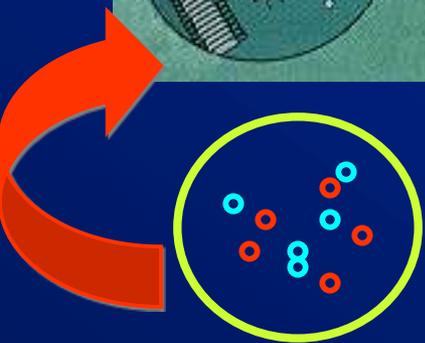
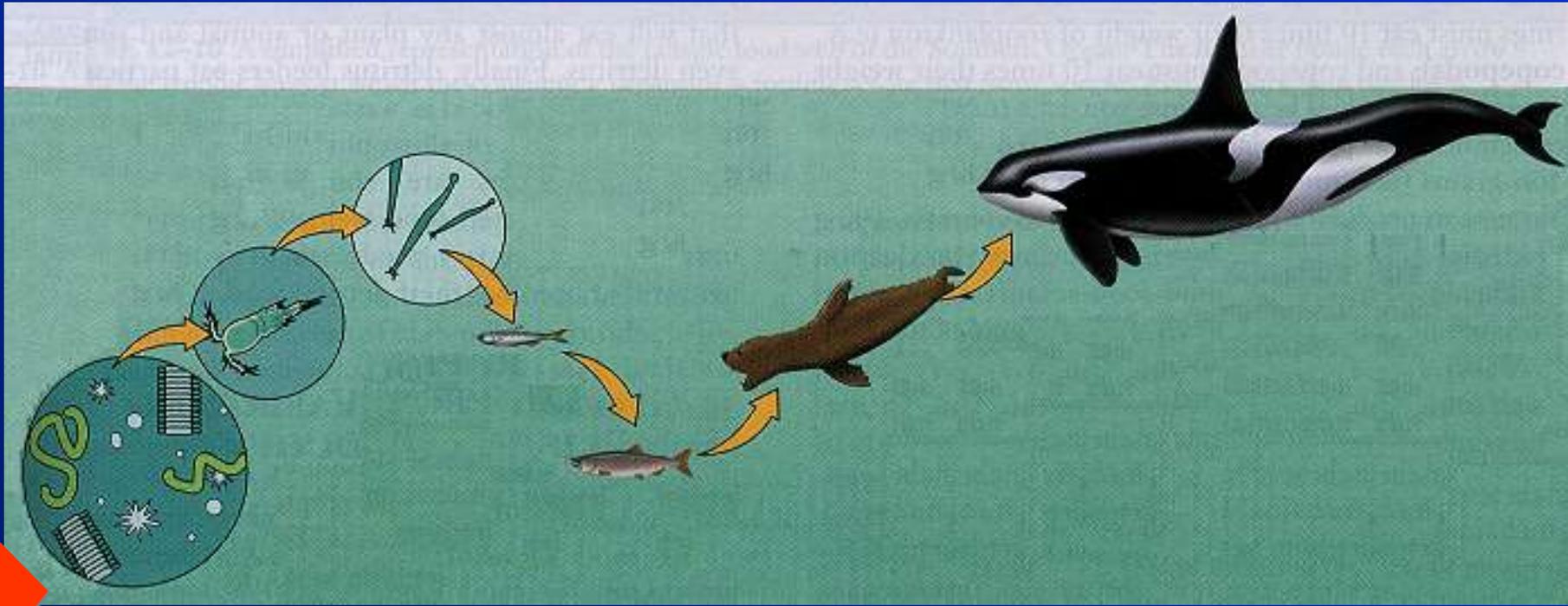


Elementos nutrientes no oceano



- Ocorrência
- Distribuição
- Ciclos

organismos marinhos necessitam de nutrientes essenciais



Base da cadeia alimentar no oceano
(constituintes da matéria orgânica viva)

Quais os os nutrientes essenciais?

group																	18
1*																	VIIIb
Ia																	0
1	2											13	14	15	16	17	18
Ia	IIa											IIIb	IVb	Vb	VIb	VIIb	VIIIb
1	2											IIIa	IVa	Va	VIa	VIIa	0
1	2											5	6	7	8	9	10
H	He											B	C	N	O	F	Ne
3	4											13	14	15	16	17	18
Li	Be											Al	Si	P	S	Cl	Ar
11	12	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12						
Na	Mg	IIIa**	IVa	Va	VIa	VIIa	VIIIa		Ib		IIb						
		IIIb***	IVb	Vb	VIb	VIIb	VIIIb										
19	20	21	22	23	24	25	26	27	28	29	30	31	32	33	34	35	36
K	Ca	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	Ga	Ge	As	Se	Br	Kr
37	38	39	40	41	42	43	44	45	46	47	48	49	50	51	52	53	54
Rb	Sr	Y	Zr	Nb	Mo	Tc	Ru	Rh	Pd	Ag	Cd	In	Sn	Sb	Te	I	Xe
55	56	57	72	73	74	75	76	77	78	79	80	81	82	83	84	85	86
Cs	Ba	La	Hf	Ta	W	Re	Os	Ir	Pt	Au	Hg	Tl	Pb	Bi	Po	At	Rn
87	88	89	104	105	106	107	108	109	110	111	112						
Fr	Ra	Ac	****	****	****	****	****	****	****	****	****						
		6	58	59	60	61	62	63	64	65	66	67	68	69	70	71	
			Ce	Pr	Nd	Pm	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu	
		7	90	91	92	93	94	95	96	97	98	99	100	101	102	103	
			Th	Pa	U	Np	Pu	Am	Cm	Bk	Cf	Es	Fm	Md	No	Lr	

* Numbering system recommended by the International Union of Pure and Applied Chemistry (IUPAC)
 ** Previous IUPAC numbering system
 *** Numbering system recommended by the Chemical Abstracts Service
 **** For the names of elements 104–112, see Table 27.

Distribuição de alguns elementos importantes

Elemento	Peso seco (g) (N)	peso/m ³ (A)	A/N
Na	3	10,75 Kg	3600
K	1	390 g	390
Mg	0,4	1,3 Kg	3300
Ca	0,5	416 g	830
N	5	300 mg	0,05
P	0,6	30 mg	0,05
Si	10	500 mg	0,05
Fe	1	50 mg	0,05

N = peso seco elemento no organismo

A = peso elemento na água do mar

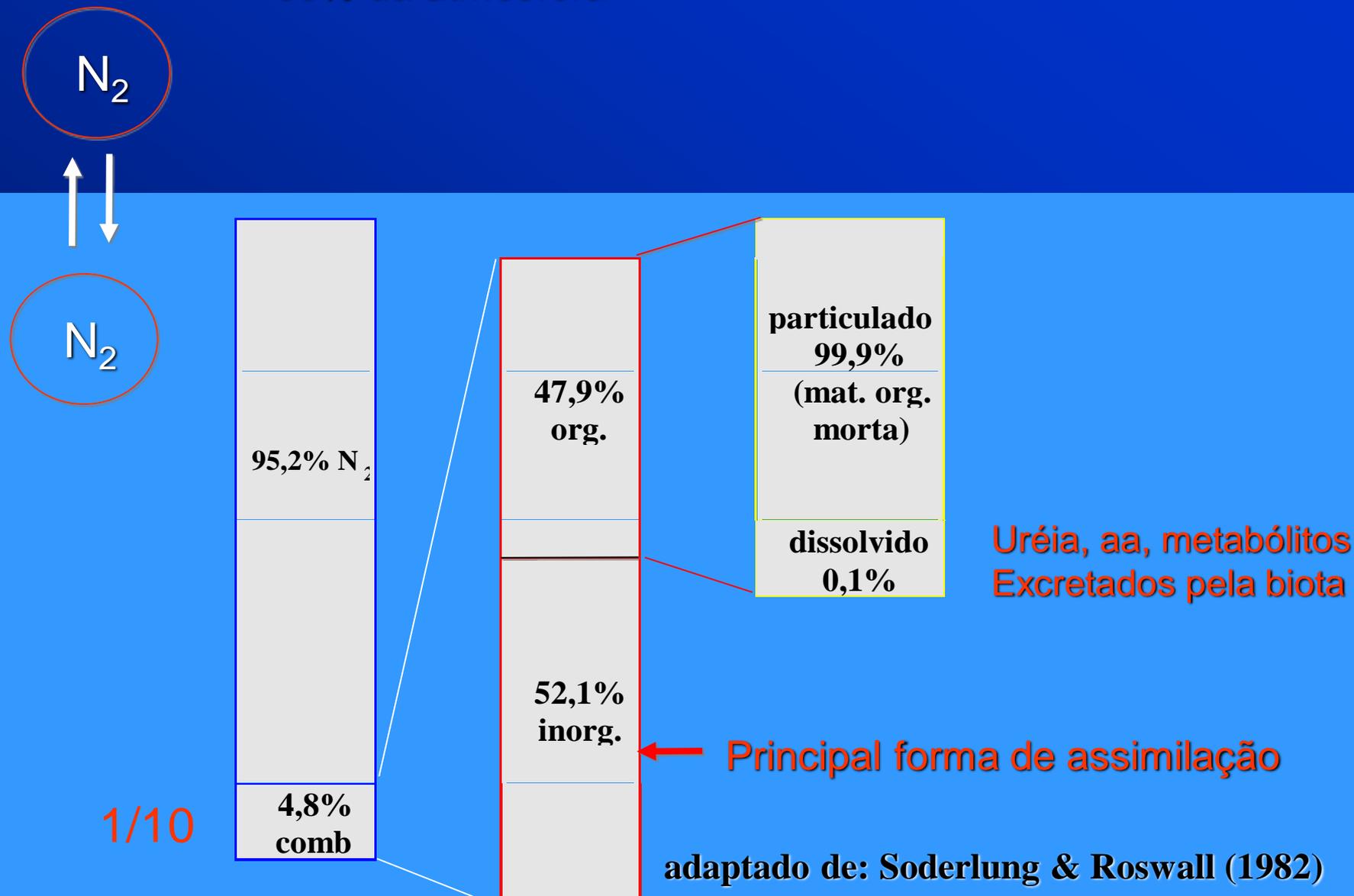
A/N > 1 = quantidade é suficiente

nitrogênio

proteínas (N)

Nitrogênio: ocorrência

Um dos elementos mais abundante na biosfera
80% da atmosfera



Número de oxidação do nitrogênio

9 estados de oxidação

estado de oxidação	Compostos
+5	NO_3^- , N_2O_5
+4	NO_2
+3	HONO , NO_2^- , N_2O_3
+2	HO-N=N-OH , $\text{N}_2\text{O}_2^{-2}$
+1	N_2O
0	N_2
-1	N_3^- , NH_2OH
-2	$\text{H}_2\text{N-NH}_2$
-3	NH_3 , NH_4^+ , RNH_4^+

O NO_3^- é a forma mais abundante
(oceano é um ambiente oxidante)

entretanto

$\text{NH}_3/\text{NH}_4^+$ forma preferencial de assimilação
pelos organismos



no pH = 8,1

95 % NH_4^+

5 % NH_3

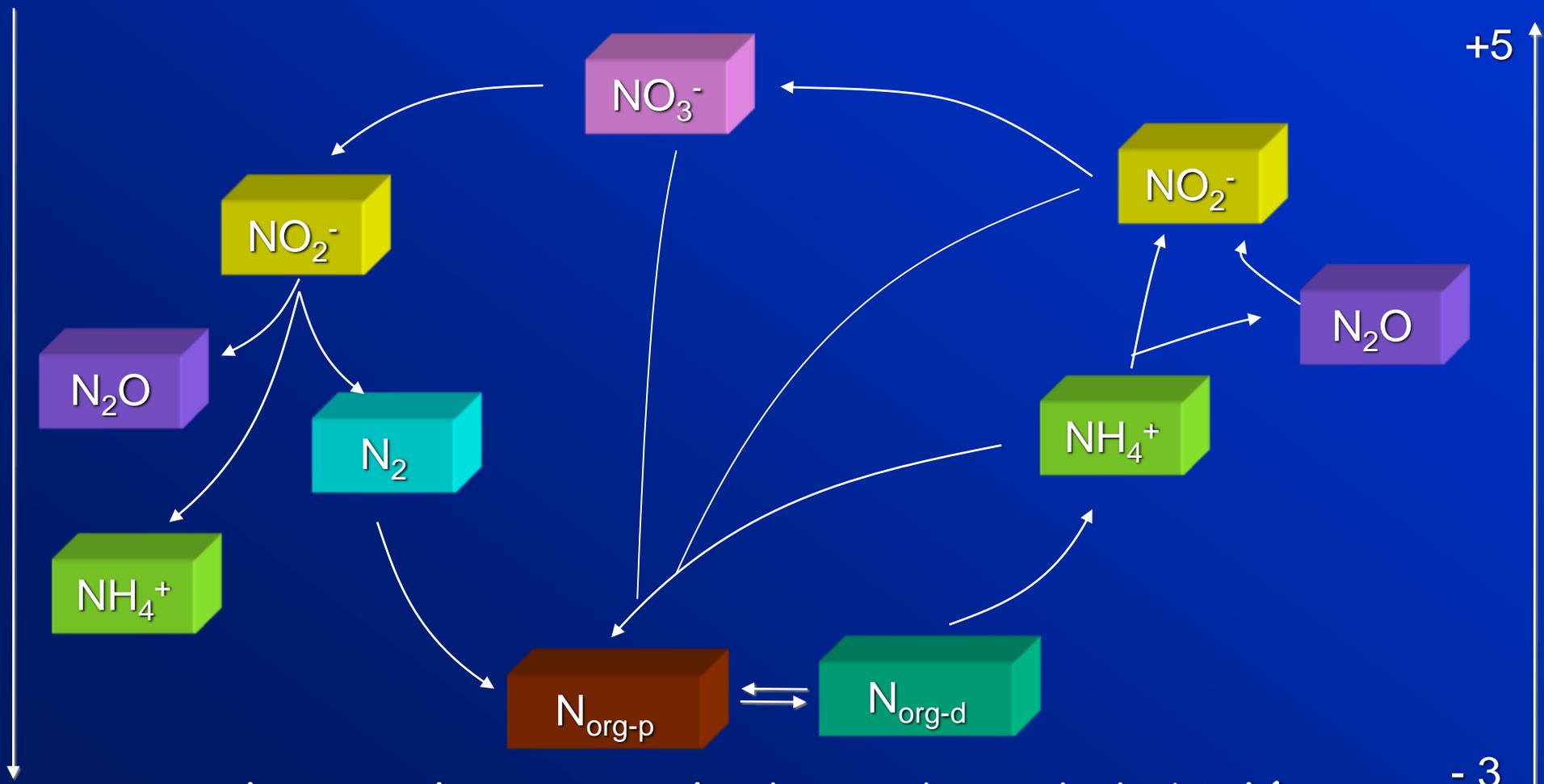
É mais facilmente incorporada na formação de amino
ácidos e proteínas



Ciclo do Nitrogênio



uma série de reações de oxi-redução



papel central no controle da produtividade biológica

Fontes de N para o oceano



- Atmosfera (N_2)
- Fluvial (rios, chuvas, esgotos, fertilizantes)
 NH_3 , NO_2^- , NO_3^- , N-org
- Guano de aves marinhas
(N_{org} part e uréia)
- vulcanismo (NH_3)

Etapas do Ciclo do Nitrogênio

1) Fixação do N_2

energia solar para reduzir o N_2 para NH_3

Processo endotérmico que requer grande suprimento de matéria orgânica como fonte de energia



Restritos a poucos organismos:

- **Bactérias heterotróficas**

Azobacter spp (sedimentos Mar Negro)

Klebisiella spp (sedimentos estuários)

Clostridium spp (sedimentos estuários)

- **Bactérias fototróficas**

Cianobactérias:

(*synechococcus sp.*, *oscillatoria sp.*, *pleurocapsa sp.*, *anabaena sp.*)

Prochlorales (*prochloron*)

Aoxifotobacteria (*thiocapsa sp.*, *rhodopseudomona sp.*)



Difícil medir!!!

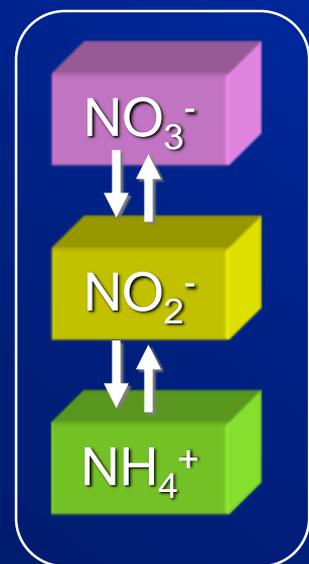


Ciclo do Nitrogênio

2) Assimilação

Fito utiliza NH_3 , NO_2^- , NO_3^- na zona eufótica e durante a fotossíntese

(amino ácidos também podem ser usados)



fotossíntese



Tecido vegetal

Tecido animal

$\text{N}_{\text{org-d}}$

$\text{N}_{\text{org-p}}$

Aves
marinhas

Guano
Uréia, $\text{N}_{\text{org part}}$

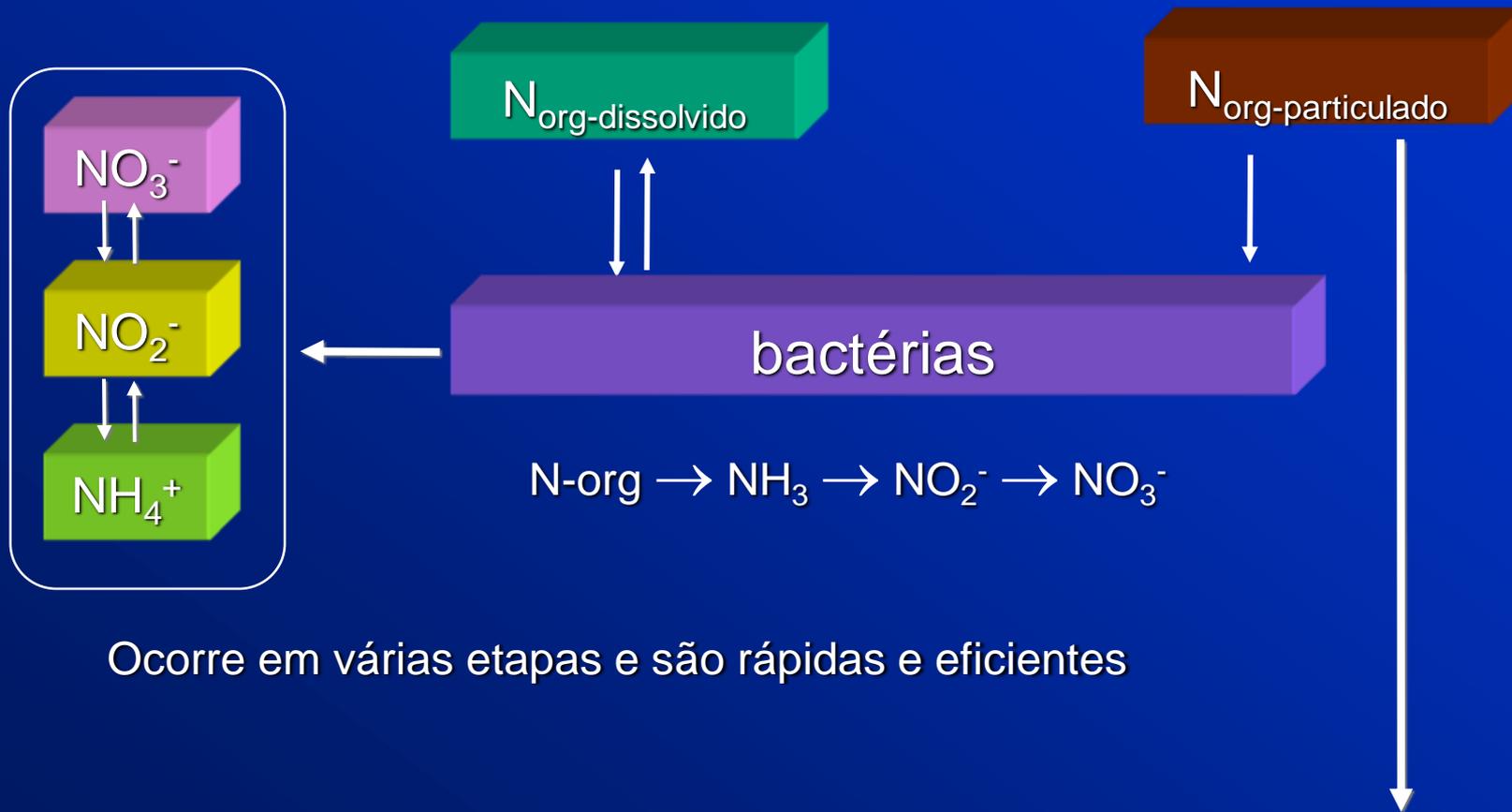
É devolvido para o mar na forma de N-orgânico particulado através de morte ou excreção.

Uma parte pode ser incorporada ao sedimento pelo processo de sedimentação

Ciclo do Nitrogênio

3) regeneração

ação das bactérias



Ocorre em várias etapas e são rápidas e eficientes

Uma pequena parte do N-org resiste ao ataque bacteriano e pode ser incorporado ao sedimento

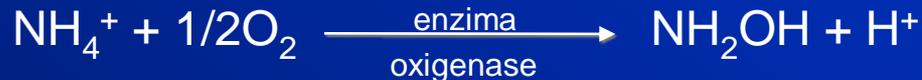
Etapas do ciclo do Nitrogênio no oceano

3) regeneração do nitrato

Presença de oxigênio → processos de nitrificação

1) ação de *Nitrosomonas*

$$\Delta G = - 59,4 \text{ Kcal/mol}$$



2) ação de *Nitrobacter*

$$\Delta G = - 18,0 \text{ Kcal/mol}$$



Ocorre na coluna d'água e no sedimento

Etapas do ciclo do Nitrogênio no oceano

Ausência de oxigênio → ocorre a redução do nitrato

- processos de denitrificação

ação de *Pseudomonas*



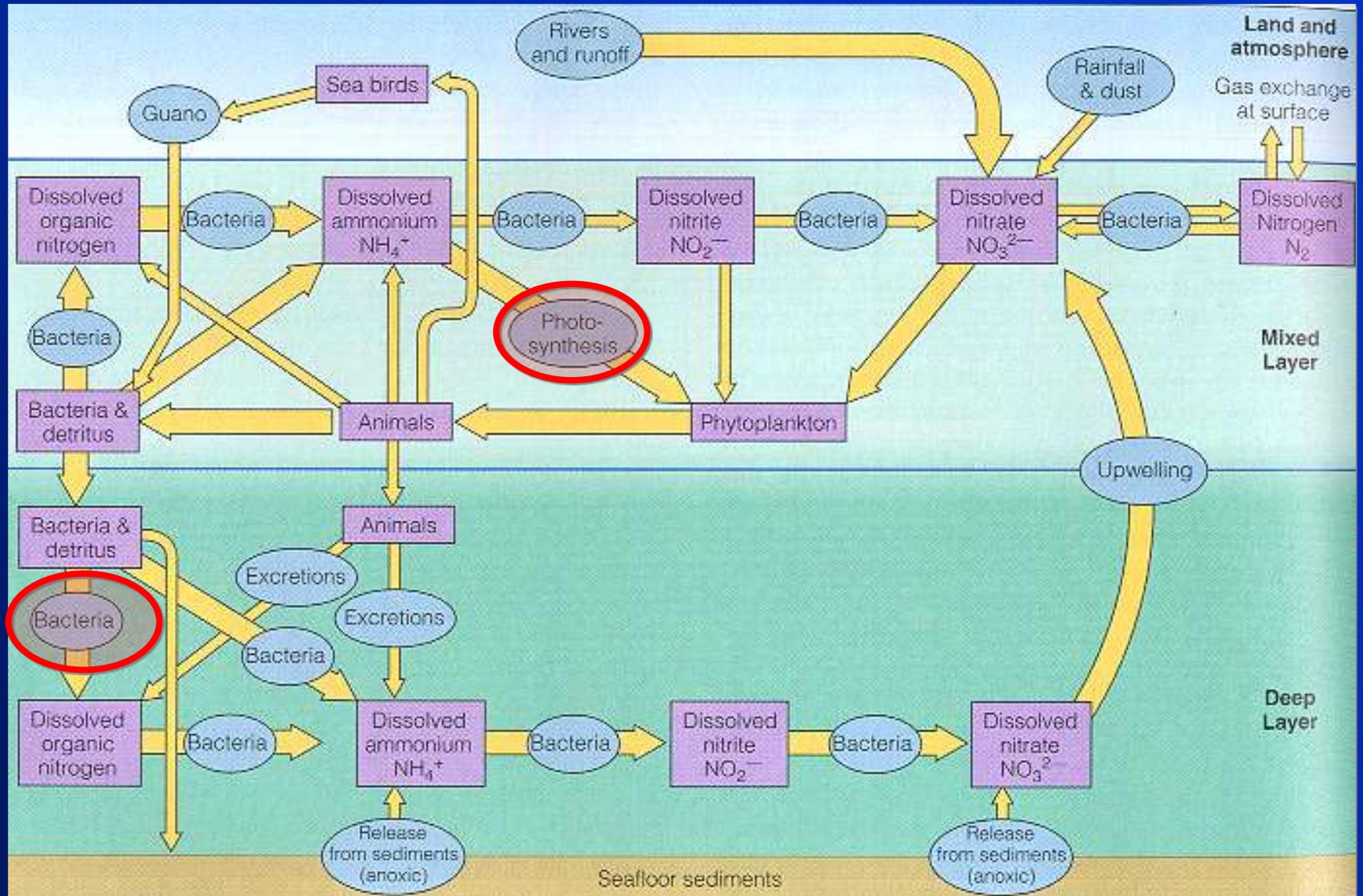
Bacteria pode usar NO_3^- como uma fonte de oxigênio em águas anóxicas como um e^- acceptor de O_2 . Pode ocorrer em águas com $\text{O}_2 < 2 \mu\text{M}$.

N_2O está presente em águas superficiais e de fundo. Atinge um máximo no mínimo de O_2 .

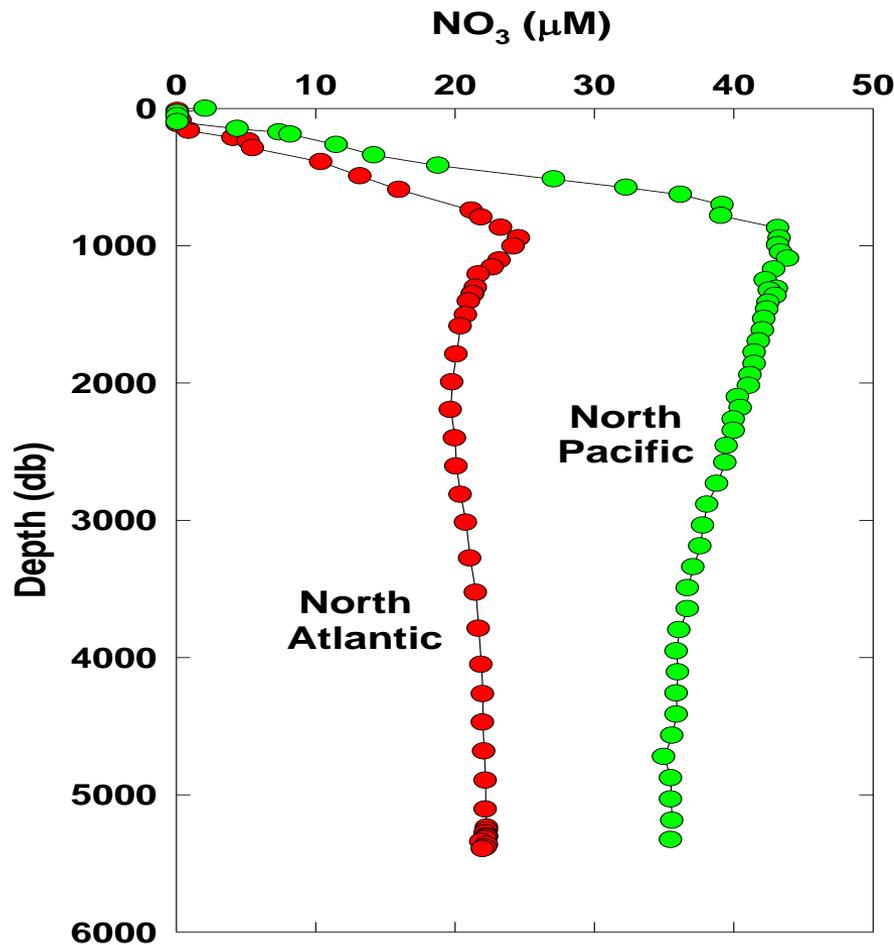
- processos de redução: $\text{NO}_3^- \rightarrow \text{NO}_2^-$

Bacteria pode reduzir NO_3^- geralmente quando há grande quantidade de matéria orgânica em sedimentos anóxicos.

Ciclo do nitrogênio



Perfil de nitrogênio no oceano (μM)



Valores de N na superfície são menores devido à atividade biológica

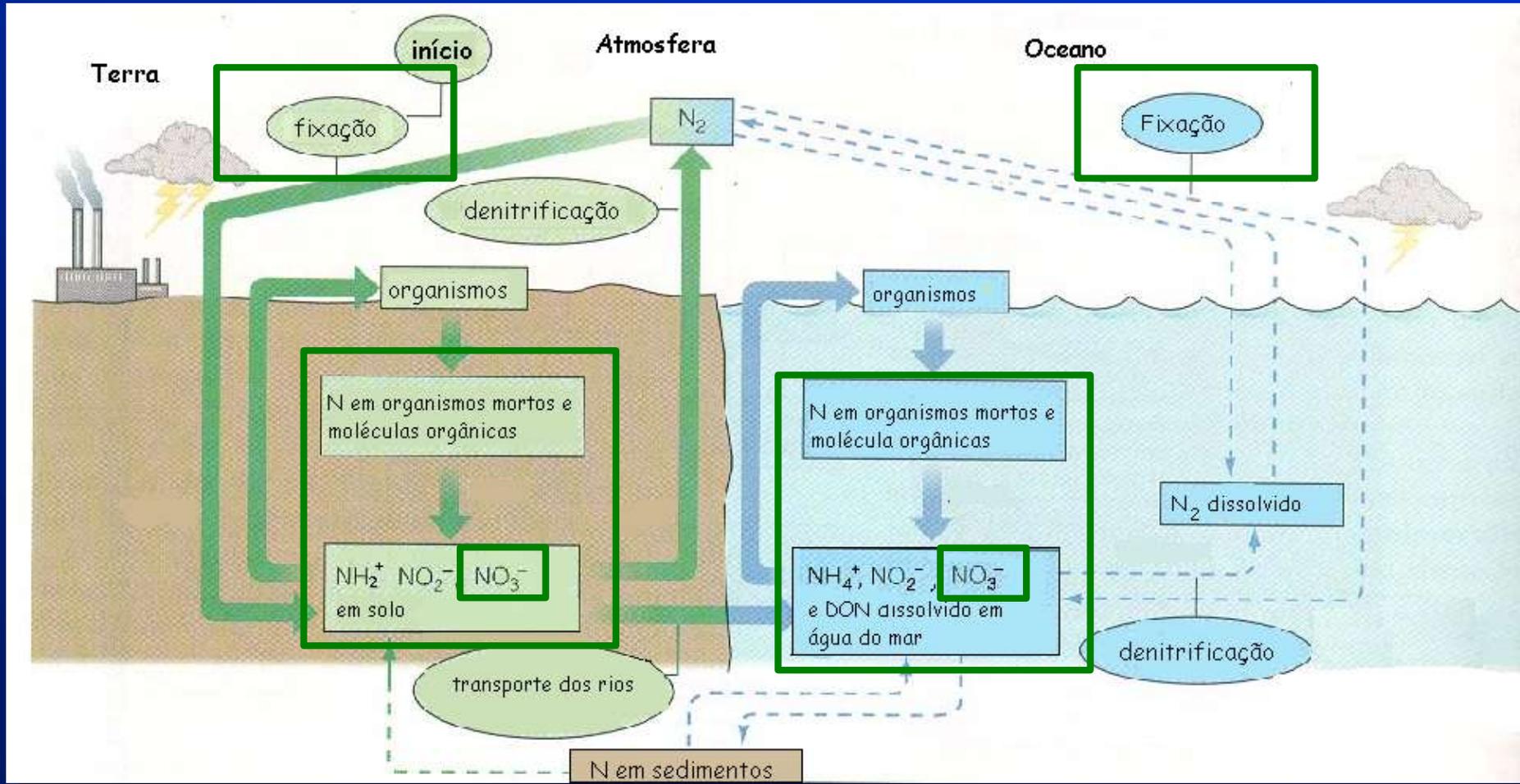
máximo ocorre abaixo da termoclina

- A matéria orgânica é oxidada antes de atingir o fundo oceânico
- Processos de decomposição bacterianos são mais lentos a baixa temperatura e alta pressão
- Organismos que migram verticalmente geralmente não vão muito longe da termoclina

Distribuição de nitrogênio no oceano (μM)

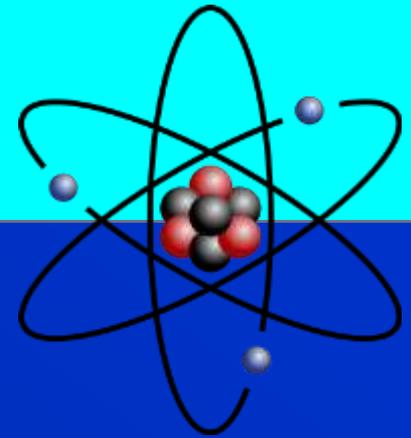
	NO_3^-	NO_2^-	NH_3
Superfície	0,05	0,03	0,10
Fundo	15-45	0,03	0,05
Costeira	0,1 - 15	0,1 - 1,0	0,1 - 10
Estuários	0,1 - 200	0,1 - 25	0,1 - 200

Ciclo do nitrogênio na biosfera



fósforo

Fósforo no oceano



Importância

- Estrutura do esqueleto
- Conversão de energia para todo o sistema biológico (ATP)

Ocorrência

O ciclo do P é mais simples que o N

Ocorre no ambiente marinho somente no estado de oxidação +5

Formas de fósforo no oceano

P particulado

Associado a organismos vivos/mortos e produtos de degradação

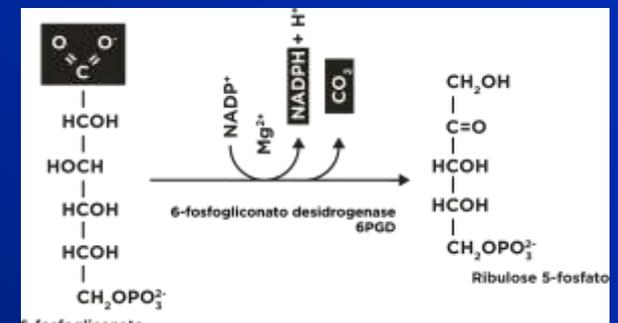
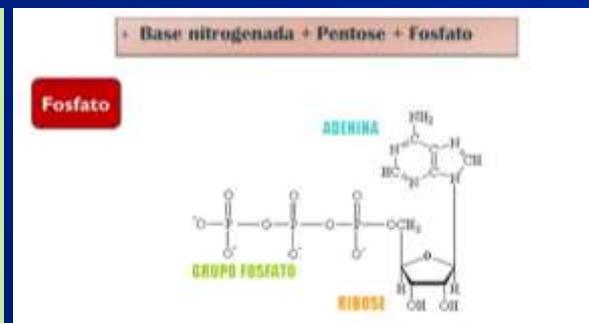
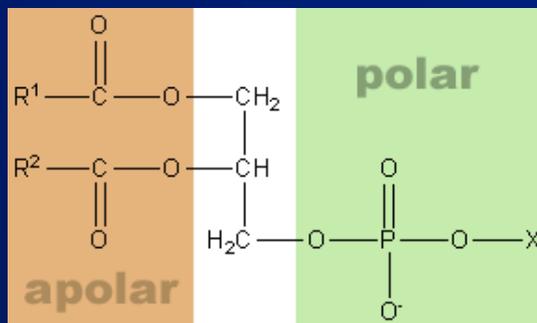
P dissolvido

orgânico – fosfolipídeos, fosfonucleotídeos, enzimas

Açúcares fosfatados, produtos de decomposição

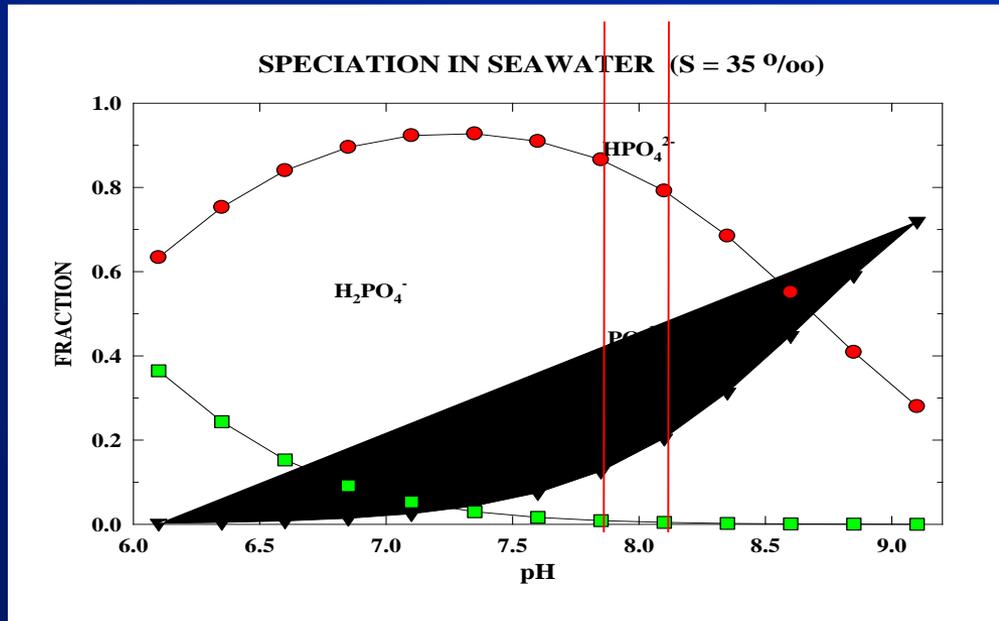
inorgânico – íons do H_3PO_4

controlados pelo pH e S



Formas de fósforo no oceano

P dissolvido - inorgânico



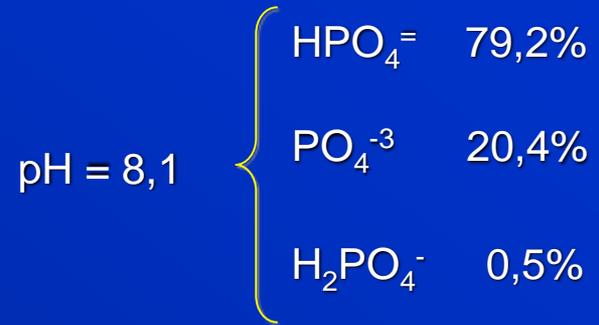
pH = 8,1

HPO_4^{2-} 79,2%

PO_4^{3-} 20,4%

H_2PO_4^- 0,5%

% Formas de fósforo no oceano



L	livre	MgL	CaL
H_2PO_4^-	92,3	7,0	0,7
HPO_4^{2-}	49,3	45,8	4,9
PO_4^{3-}	0,2	26,6	73,2

Em águas profundas o PO_4^{3-} torna-se uma forma importante
Contribuindo com 48,5 %

Fontes de P para o oceano



- fertilizantes
- erosão (P inorg diss)
- Esgotos (P org diss)
- fezes de aves marinhas (P_{org} part)



Ciclo do fósforo

1) Assimilação

Fito assimila P_{inorg} durante a fotossíntese

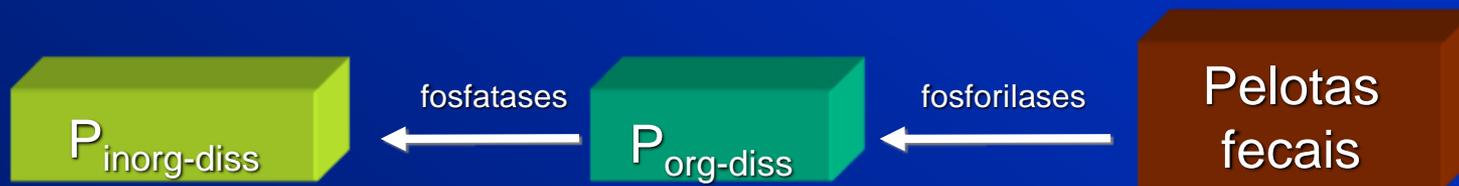
O P_{org} também é assimilado mesmo sem luz



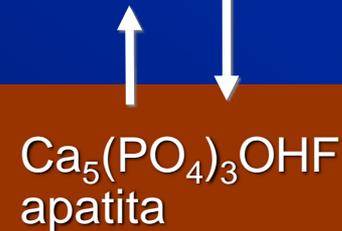
Ciclo do fósforo

2) regeneração

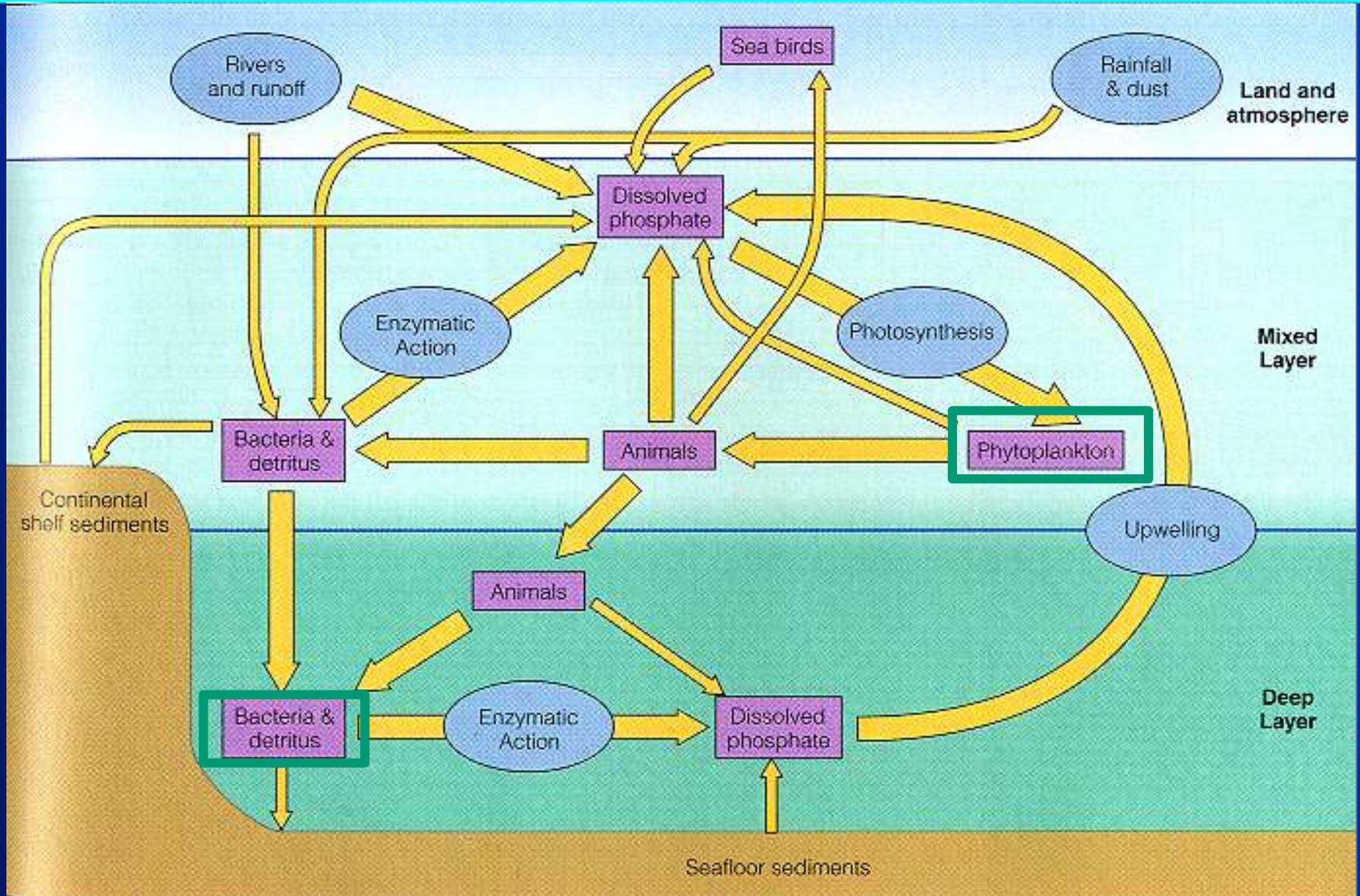
O P_{org} dos tecidos mortos do plâncton e bactérias são rapidamente convertidos a fosfato pelas enzimas das células



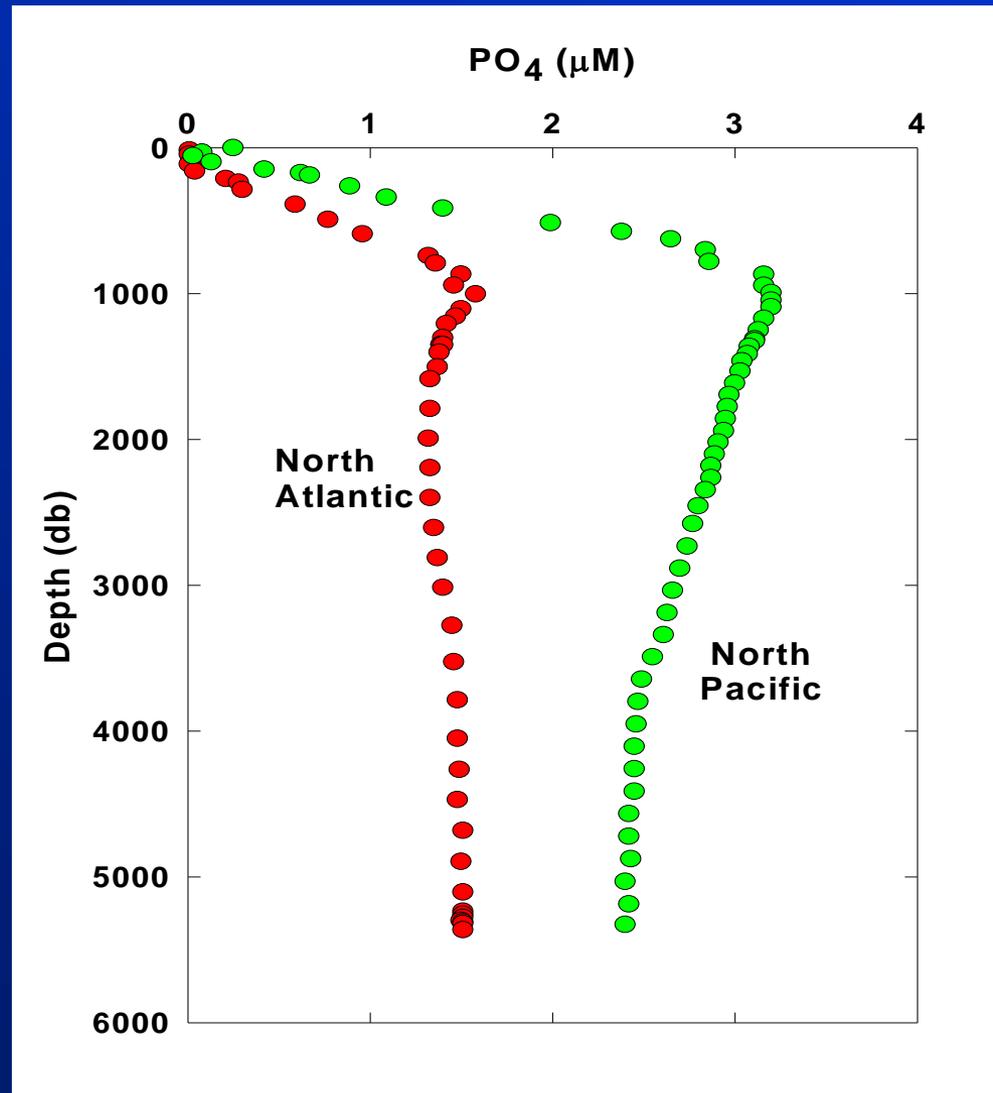
Uma parte do P liberado pelos organismos é incorporada a minerais como apatita mineral



Ciclo do fósforo



Perfil do fosfato na água do mar



Distribuição de fósforo no oceano (μM)

P_{org} = baixíssimo
(decomposição rápida a P_{inorg})

$P_{\text{inorg}} = 1 - 75 \mu\text{g.L}^{-1}$ (0,03 a 3,2 μM)
+ alto que em rio (20 $\mu\text{g.L}^{-1}$)

Valores oceânicos

Superfície $\sim 0,05 \mu\text{M}$

Fundo (máximo) $\sim 1,0 - 3,0 \mu\text{M}$ (Atl e Pac)

Valores costeiros e estuarinos

Costeiros: 0,3 – 1,0 μM

Estuarinos: 0,3 – 3,0 μM

Estuários podem conter valores + altos como resultado da descarga de esgoto e detergentes que contêm alto teor de polifosfatos e também fosfato através de fertilizantes

Distribuição de fósforo no oceano

A distribuição do P na água do mar é controlada por processos físicos e biológicos semelhantes ao N

basias e estuários rasos

P é encontrado nos sedimentos

As trocas sedimento-água dependem do estado de oxidação das formas iônicas do ferro nos sedimentos

Ambiente oxidante:

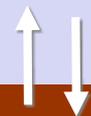
Fe^{+3} = fosfatos férricos insolúveis (sedimento)

Ambiente redutor:

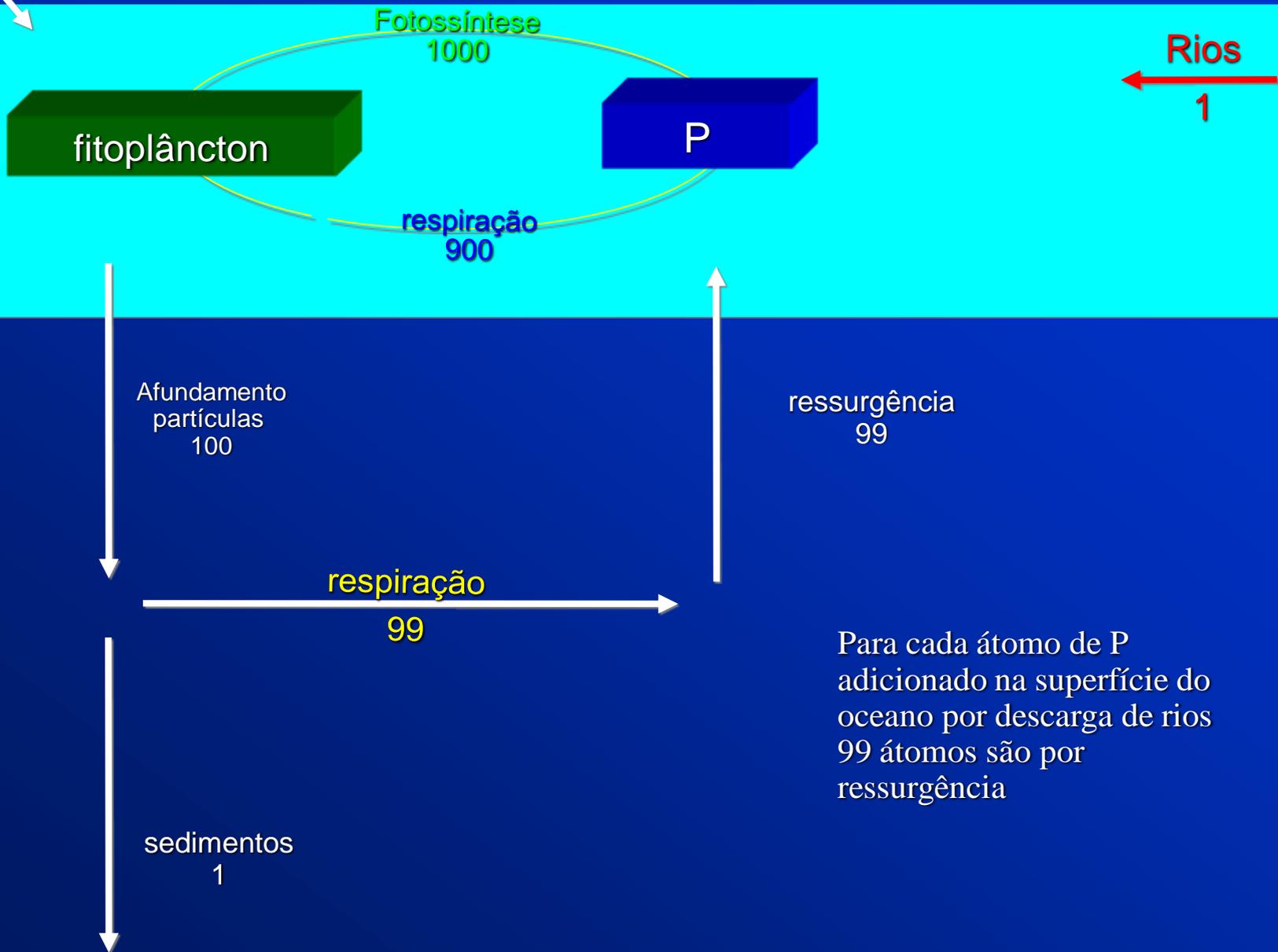
Fe^{+2} = fosfatos ferrosos solúveis (água intersticial)

Águas oceânicas

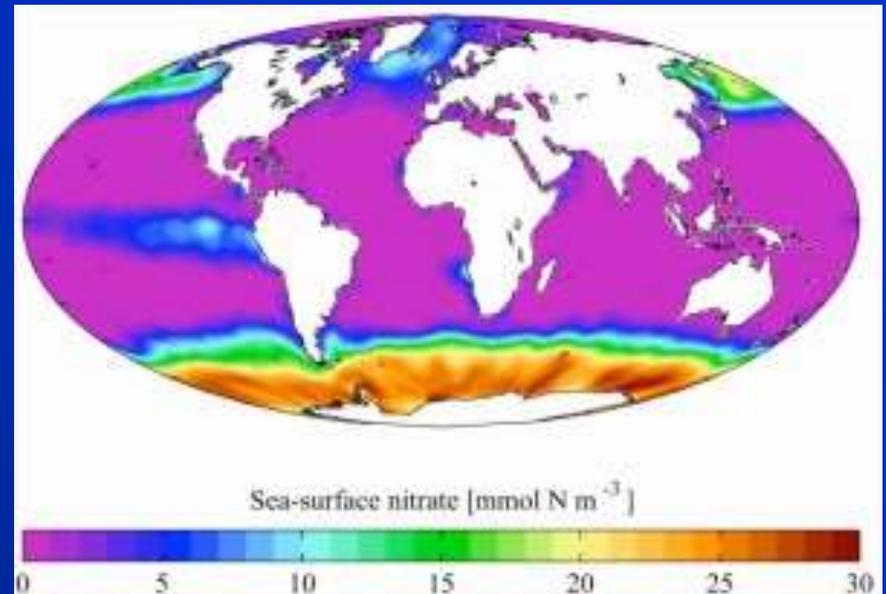
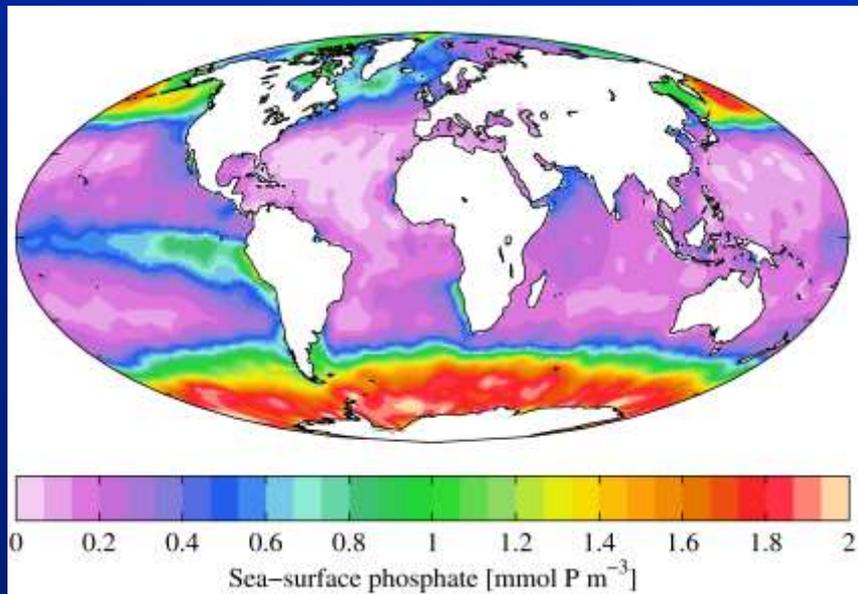
[P] é controlada pela solubilidade da apatita



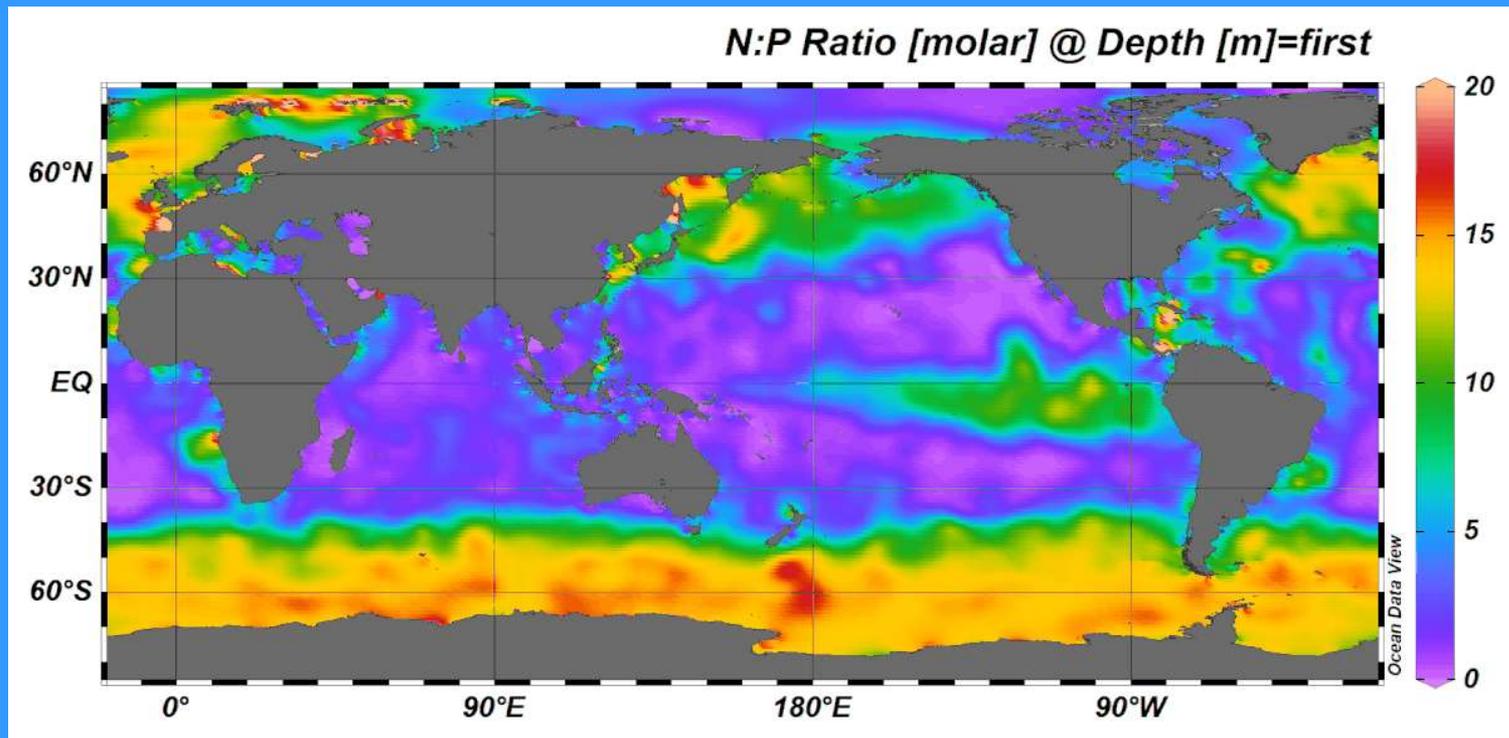
Proporção de fósforo ciclado em cada processo no oceano



Distribuição dos nutrientes na superfície do oceano



Relação Nitrogênio: fósforo



Relação N:P

N:P ~16:1

Teoricamente o fito assimila N e P nesta proporção e faz sentido com a equação da fotossíntese



Relação N:P

1934 - Redfield examinou as relações entre as concentrações de O_2 , CO_2 , NO_3^- e PO_4^{3-} com base na composição do fitoplâncton

p/ Atlântico Norte

$$N/P = 20/1$$

$$O_2:NO_3 = 6:1$$

$$\text{propôs } N : P : C : O_2 = 20 : 1 : 140 : 120$$

Relação N:P

1963 – Redfield e colaboradores revisaram esta relação e propuseram



Relação N:P

1985 – Takahashi et al. examinaram a relação de Redfield em águas de superfícies com densidade constante nos oceanos Atlântico e Índico e chegaram a esta equação:

$$\text{N: P: C: O}_2 = 16: 1: 103: 135$$

Razão molecular de P, N, C, O₂ nos oceanos Atlântico e Índico
($\sigma_t = 27$)

localização	P	N	CO ₂	O ₂
Atl Norte	1	17,6 ± 0,6	97 ± 9	165 ± 7
Atl Sul	1	16,7 ± 0,7	102 ± 7	165 ± 5
Atl média	1	17,0 ± 0,4	96 ± 6	171 ± 8
Ind. Sul	1	15,2 ± 0,6	112 ± 6	169 ± 8
Ind média	1	14,9 ± 0,4	119 ± 5	172 ± 5
Média geral	1	16,3 ± 1,1	103 ± 14	172 ± 7

Fonte: Takahashi et al., 1985 op cit. Millero & Sohn, 1992

Relação N:P



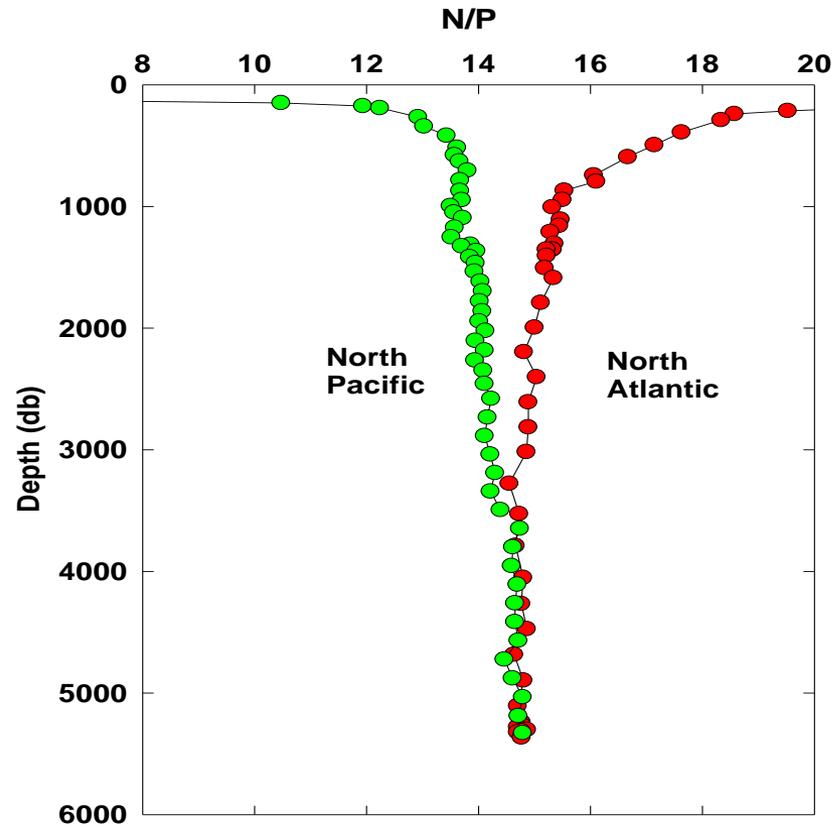
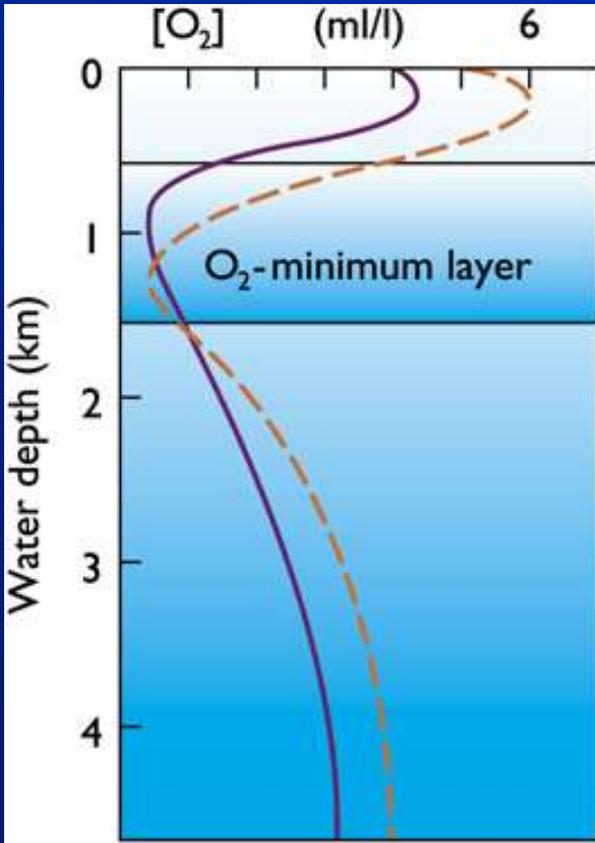
Variações de O_2 :

- Aumento de CO_2 pela introdução de CO_2 antropogênico
- Demanda excessiva p/ oxidação de moléculas org sem N.
- A decomposição de ácidos graxos requerem mais O_2



Razão Nitrogênio:Fósforo

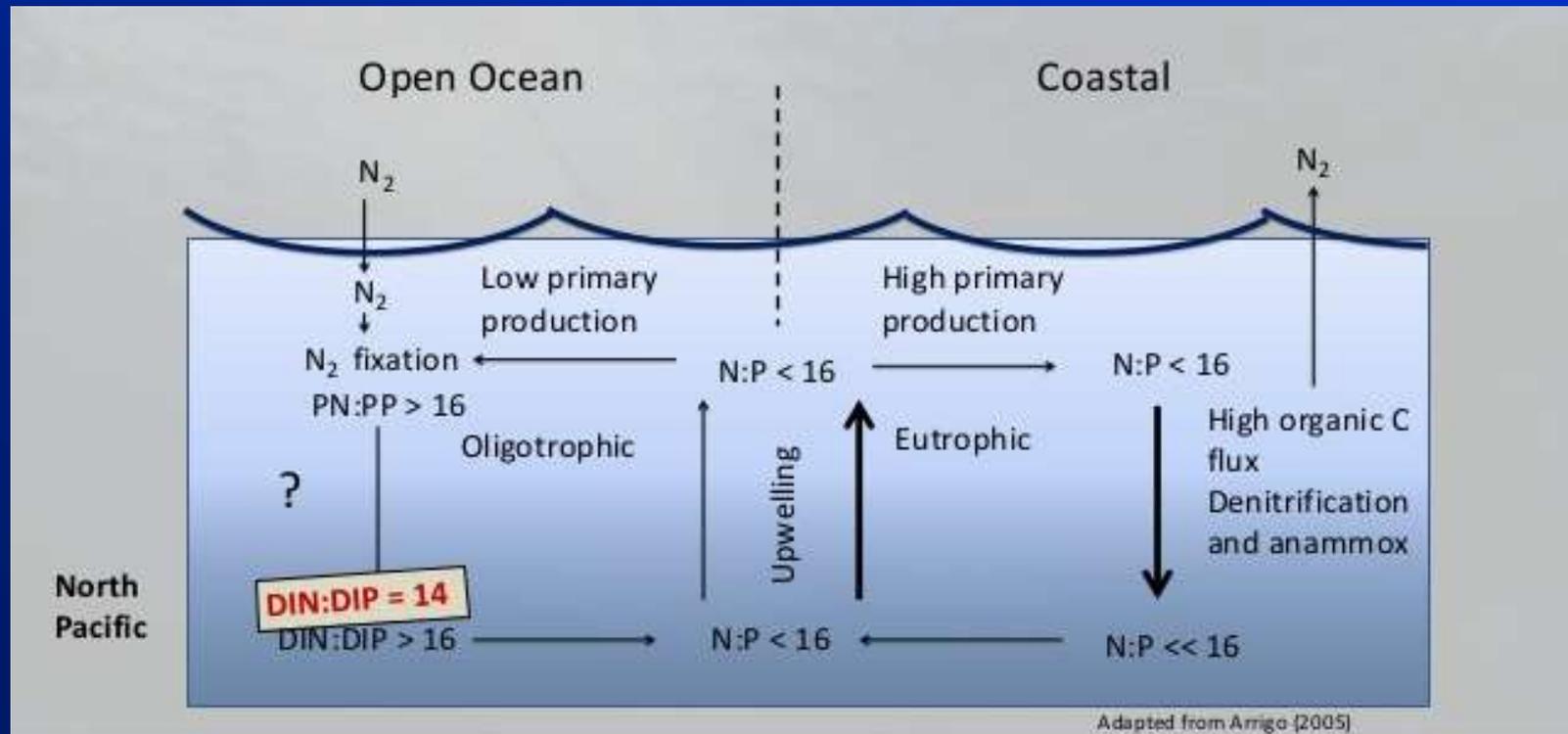
N:P <
N ↓
 $\text{NO}_3^- \Rightarrow \text{N}_2\text{O}$
 O_2 é mínimo



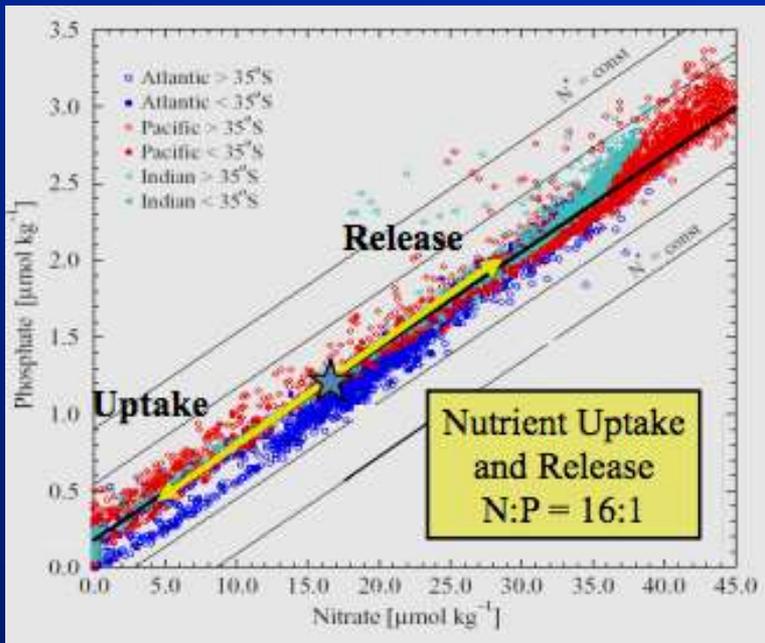
Fonte: Millero & Sohn, 1992

Relação N:P

Varia no espaço e tempo



Relação N:P



A absorção pela fotossíntese em várias regiões do oceano. Note que o nitrato é mais frequentemente limitante do que o fósforo.

Razão Redfield

- ajuda a determinar quais nutrientes são limitantes em um determinado sistema
- pode ser usada para entender a formação de “blooms” fitoplanctônicos e subsequentemente hipoxia, comparando a razão entre diferentes regiões
- é fundamental para estimar os fluxos de carbono e nutrientes nos modelos de circulação global.

Nutrientes biolimitantes

Limitação de nutrientes:

[P] < 0,3 μ M \rightarrow células deficientes em P \rightarrow

[N] < 0,7 μ M \rightarrow células deficientes em N \rightarrow

**Inibição
da divisão celular**

[P] \sim 1/7 [N]

\therefore P deveria ser limitante, mas o N é limitante



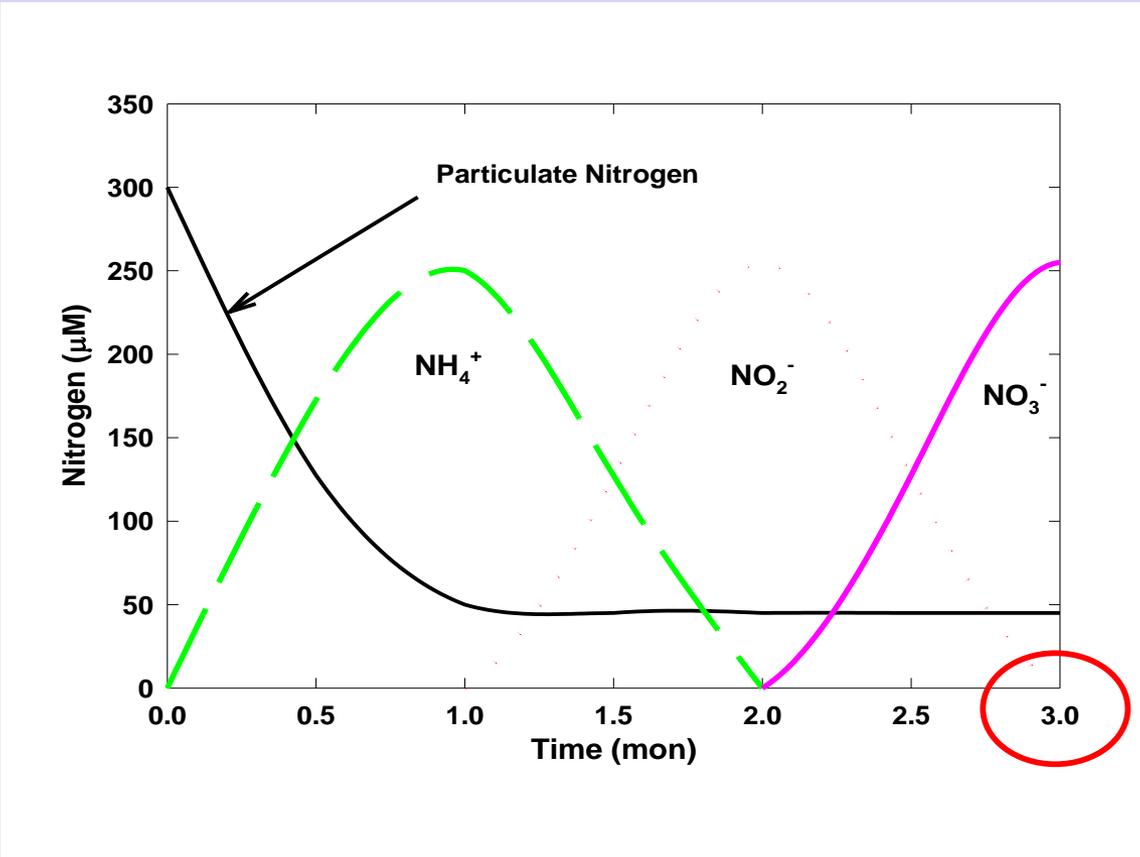
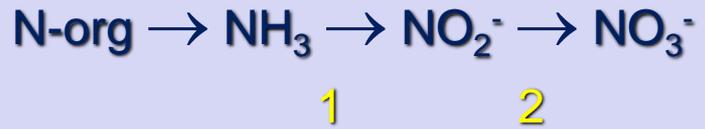
Ciclado 4x/ano

P_{org} \rightarrow P_{inorg} mais rápido que N_{org} \rightarrow N_{inorg}

Necessita apenas de 1 etapa de decomposição bacteriana

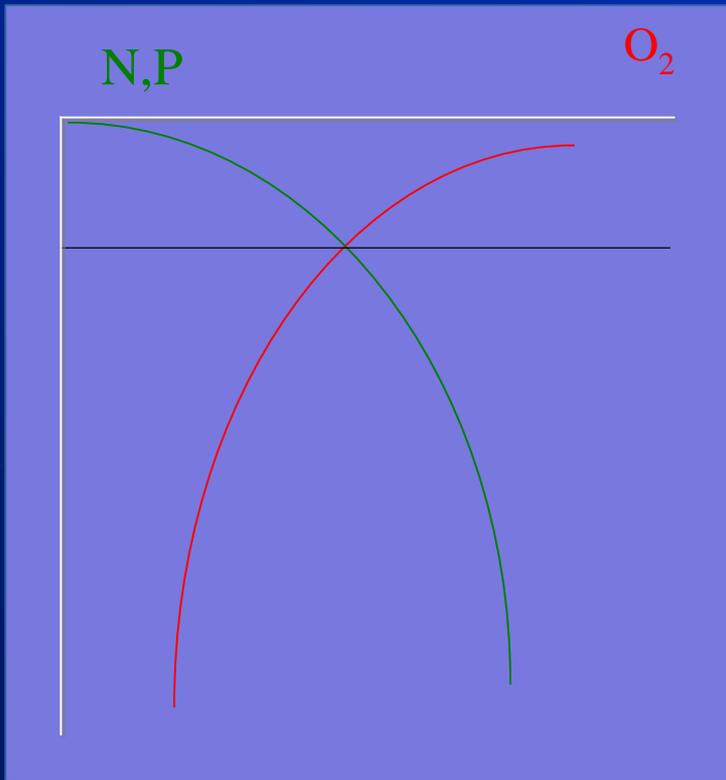
Decomposição do N-org

- 1. Produção NH_4^+ → Nitrosomonas
- 2. Produção NO_2^- → Nitrobacter



Experimentos de lab com diatomáceas (T. Von Brand, 1937)

perfil dos nutrientes no oceano



Assimilação de N e P
(presença de luz)
Há produção de O₂

Regeneração de N e P
Decomposição de matéria orgânica ação
das bactérias
Há consumo de O₂

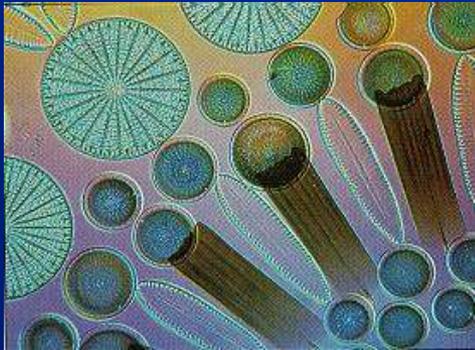
Em regiões tropicais oligotróficas
assimilação e regeneração de nutrientes
são mais rápidas

silício

silício no oceano

Importância

- Faz parte da estrutura de:



diatomáceas



esponjas



radiolários

silício no oceano

Carapaças de silício em diatomáceas

Principais grupos de fitoplâncton marinho



Fitoplancton



dinoflagelados



diatomáceas

Diatomáceas > 60% do material inorgânico composto por sílica



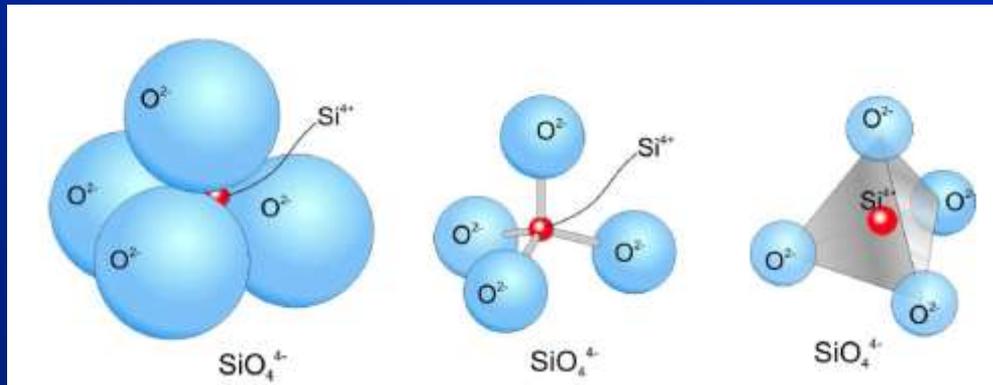
Prof. Gordon T. Taylor, Stony Brook University

Formas de silício no oceano

– particulado (SiO_2)

São os feldspastos, quartzo e argila

Sedimentos são ricos em silicatos



introdução no oceano

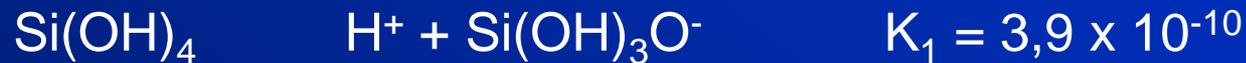
intemperismo de rochas terrestres

→ Transportado pelos rios, ventos, geleiras

Formas de silício no oceano

– dissolvido

A forma solúvel é o ácido ortosilícico



5 %



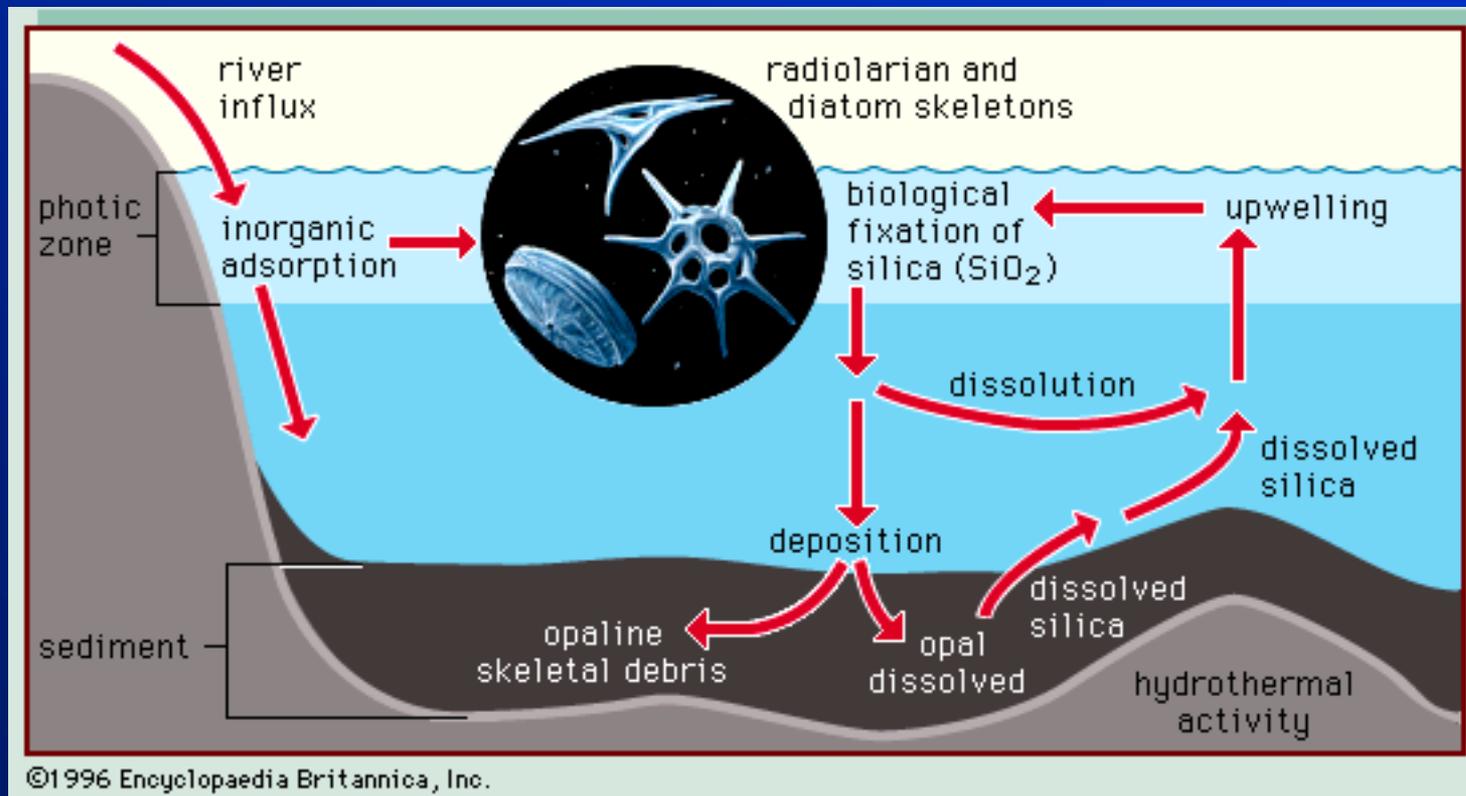
formas polimerizadas de $\text{Si}(\text{OH})_4$

Formas orgânicas

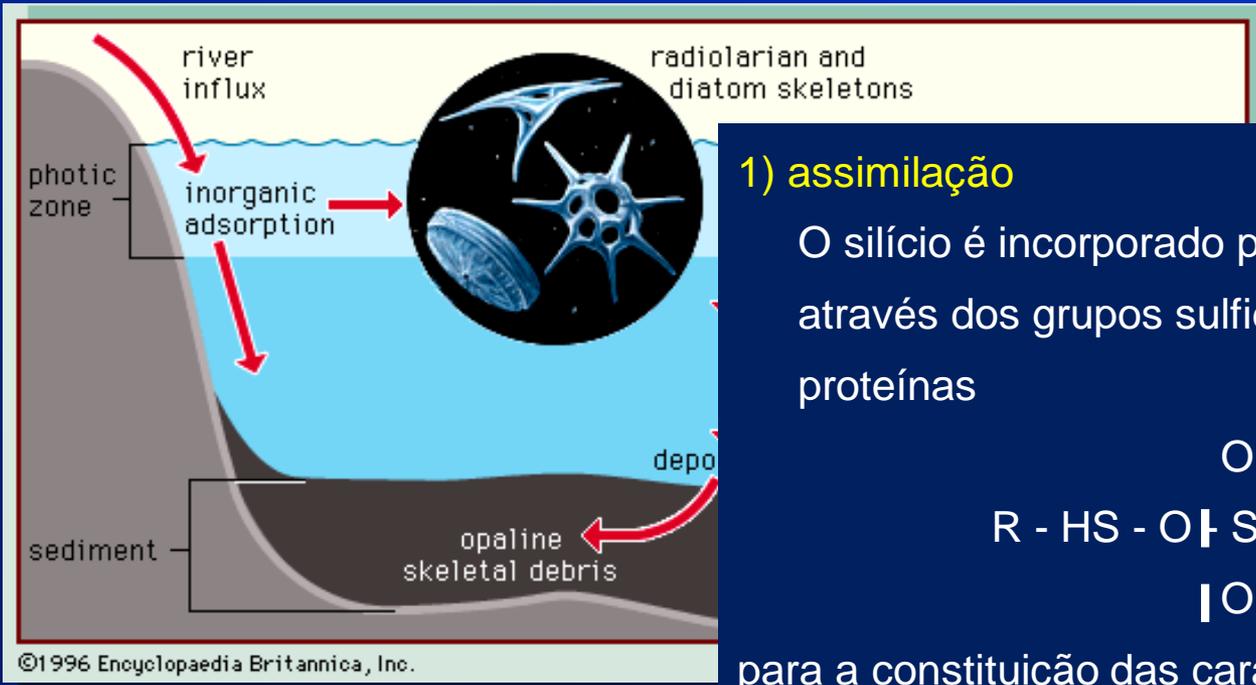
Baixas concentrações
Pouco significativo

ciclo de silício no oceano

– compreende duas etapas

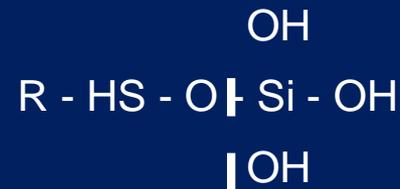


ciclo de silício no oceano



1) assimilação

O silício é incorporado pelos organismos através dos grupos sulfidrilas (-HS) das proteínas



para a constituição das carapaças e pode variar de 1 a 5% de seu peso

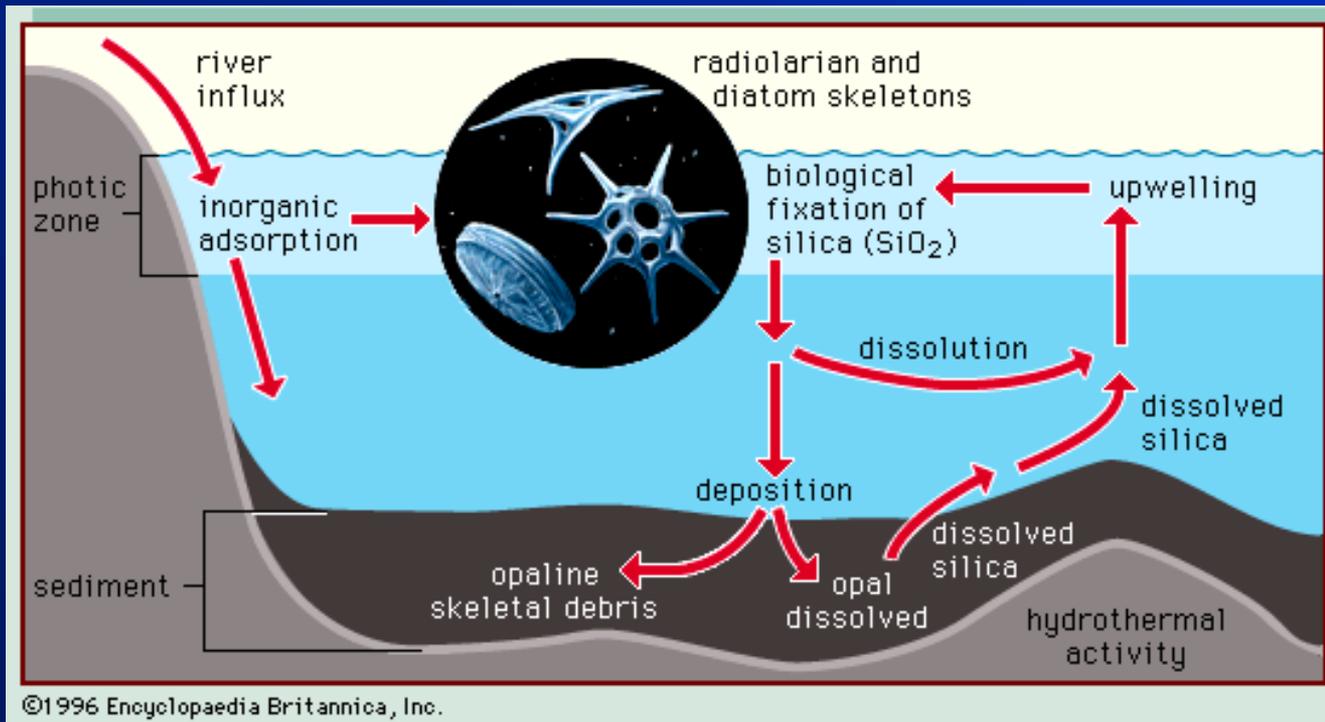
Ocorre na presença e ausência de luz

ciclo de silício no oceano

2) regeneração

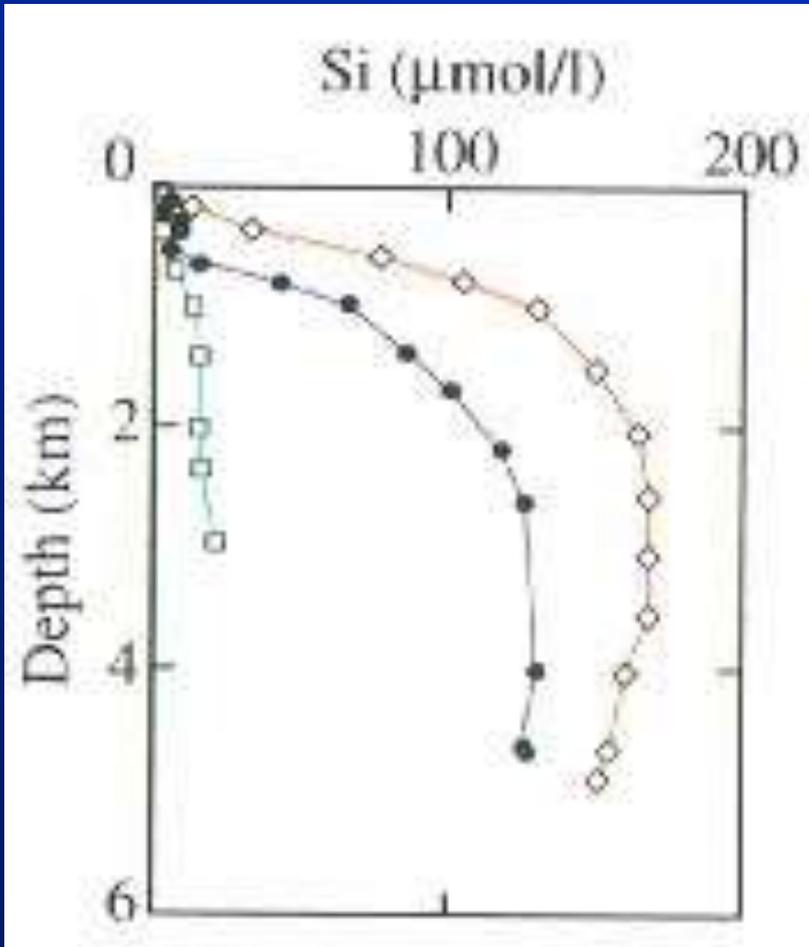
Uma parte é dissolvida e assimilada novamente pelos organismos e outra parte vai sendo depositada nos sedimentos

Os organismos superiores ingerem os menores e liberam Si_{part} pela excreção ou morte



Regeneração
não bacteriana

perfil de silício no oceano



A distribuição de Si varia para cada oceano

Determinada pela circulação padrão e suprimento de Si dissolvido da Antártica

O máximo não ocorre a 1000 m porque a liberação de SiO_2 é lenta

concentração de silício no oceano

Material dissolvido

Superfície [Si] = 1 – 5 μM

Fundo [Si] = 125 – 180 μM (Atlântico e Pacífico)

Região costeira [Si] = 1 – 25 μM

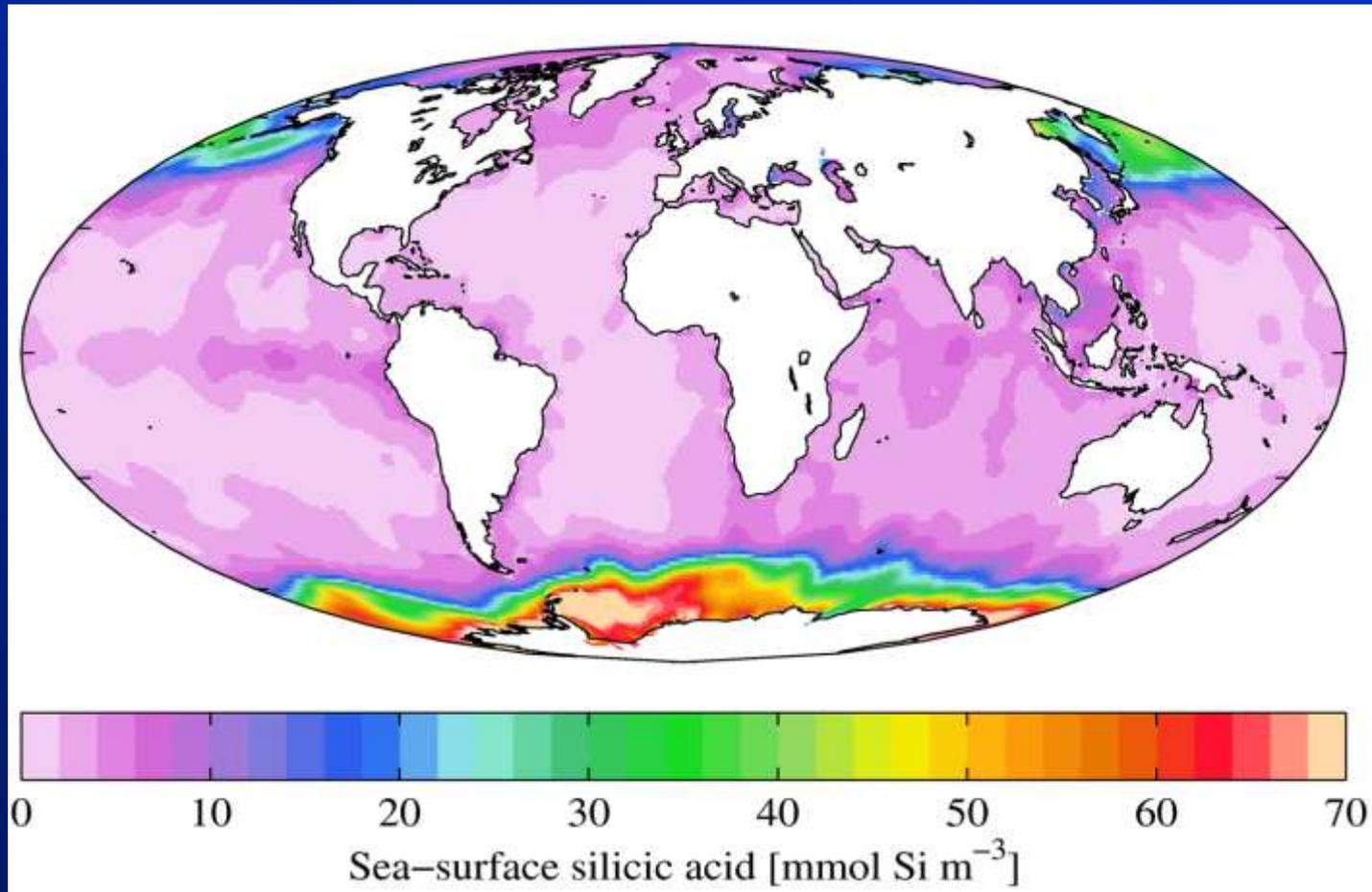
Estuário [Si] = 1 – 150 μM

Material em suspensão

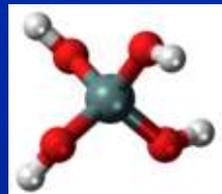
[Si] > 1 mg.L^{-1}

Areia, quartzo, mica, kaolinita, feldspato

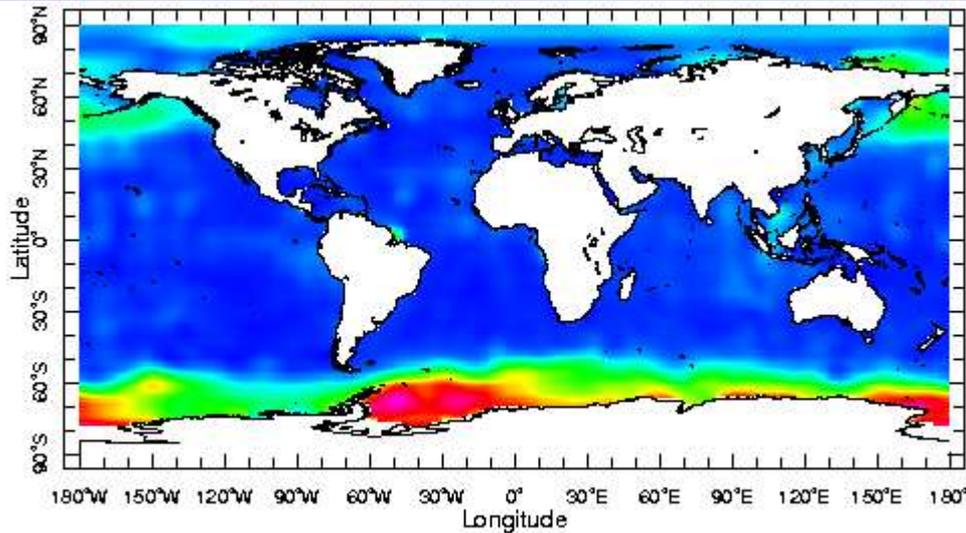
Concentração de Si(OH)_4 no oceano



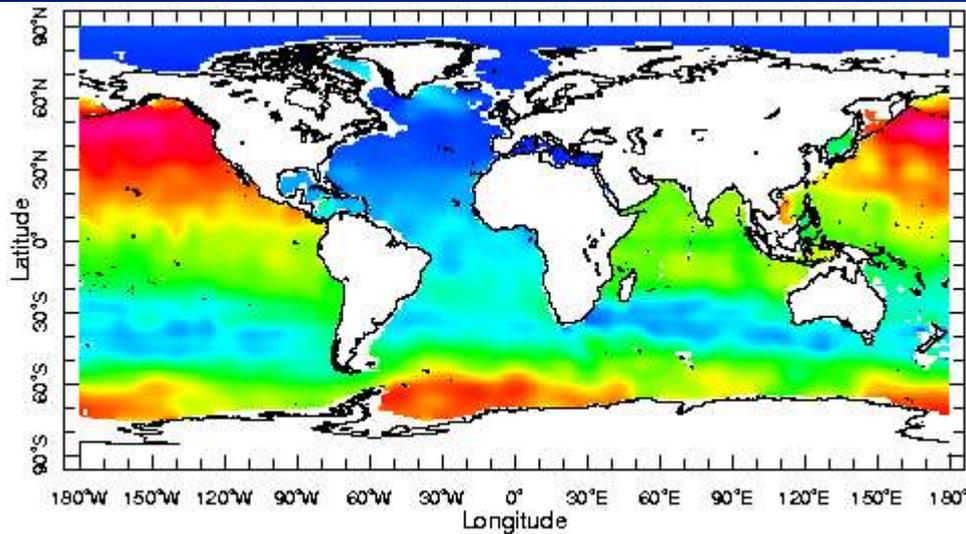
Fonte: https://pt.m.wikipedia.org/wiki/Ficheiro:WOA09_sea-surf_H4SiO4_AYool.png



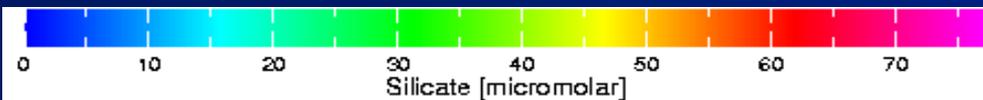
concentração de Si(OH)_4 no oceano



0.0 m



1000.0 m



[Si] superfície

A superfície do oceano é insaturada em relação à sílica dissolvida, exceto pela Corrente Circumpolar Antártica ao sul de 55°S

[Si] fundo

A concentração de sílica dissolvida aumenta com o aumento da profundidade da água

Saturação do silicato no oceano

$$[\text{Si}]_{\text{água-mar}} = 5 \text{ mg.L}^{-1}$$

$$[\text{Si}]_{\text{saturação}} = 50 \text{ mg.L}^{-1}$$

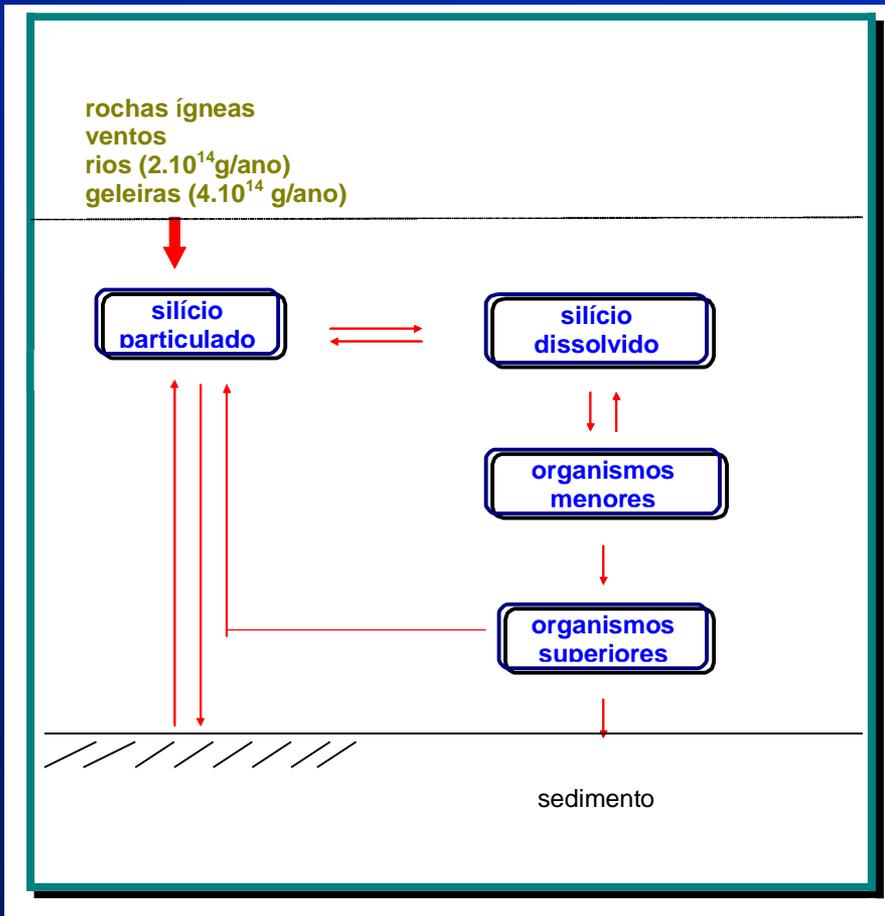
H₂O-mar subsaturada em relação ao teor de silicato dissolvido

Por quê?

quando a [sílica] > 26 mg.L⁻¹

- há incorporação pelos organismos
- precipita como silicato de magnésio hidroxilado ($\text{Mg}(\text{OH})_2 \cdot \text{SiO}_4$)

Balanço de sílica no oceano



Introdução de silício no oceano

$6 - 7 \times 10^{14}$ g/ano

85% processos físicos

15% processos biológicos

remoção de silício no oceano

$0,9 - 1,4 \times 10^{14}$ g/ano → plâncton silicoso

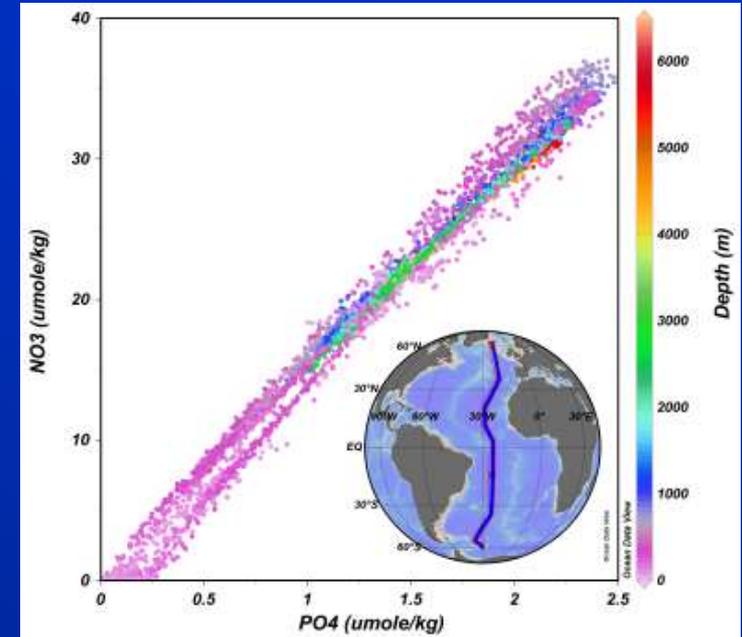
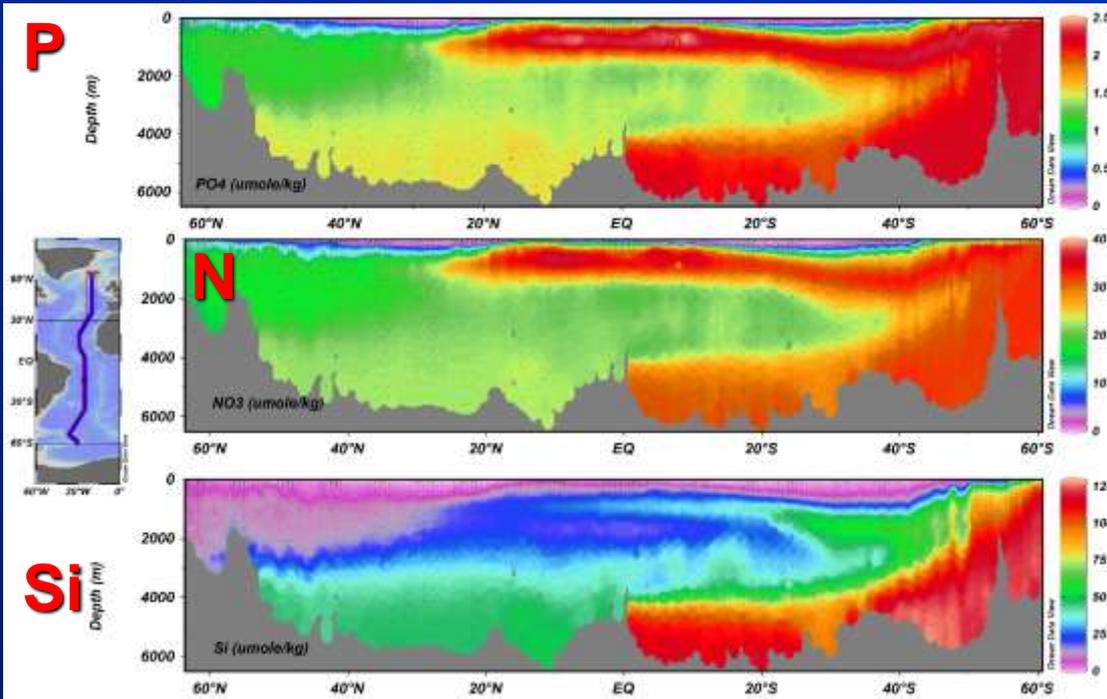
$5 - 6 \times 10^{14}$ g/ano → formação de



silicato de magnésio hidroxilado

Estado estacionário mantido principalmente pelos processos não biológicos

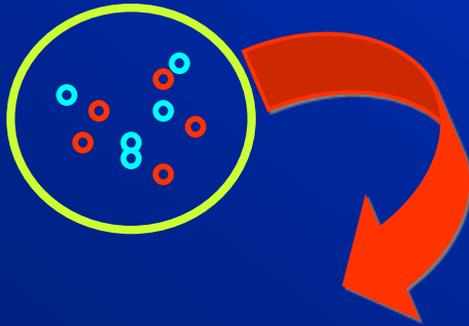
medições de nutrientes no transecto do Atlântico



Água Intermediária Antártica é evidente com alto teor de nutrientes que se estende a 25°N a aproximadamente 1000 m de profundidade

NOAA - Ocean Chemistry and Ecosystems Division
programa biogeoquímico de nutrientes

Assimilação dos nutrientes pelo fitoplâncton

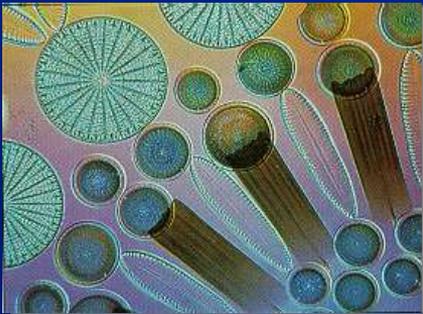


processo de difusão

Quanto maior a área superficial melhor a assimilação dos nutrientes



Área superficial
volume



Principais formas assimiladas pelo fito



Fatores que controlam os nutrientes no oceano

1. Processos biológicos

2. Processos físicos

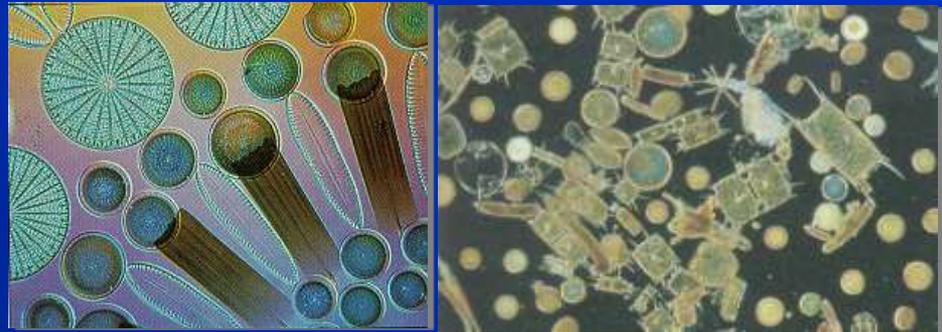
Fatores que controlam os nutrientes no oceano

1. Biológicos

São os que mais afetam na zona eufótica

- A incorporação e reciclagem são rápidas

Oceano aberto
→ fitoplâncton



Zonas costeiras
e águas rasas

→ macroalgas bentônicas

Fatores que controlam os nutrientes no oceano

2. Físicos

Controle em larga escala ou escala local

- ressurgência e turbulência
- correntes locais e de maré
- advecção (transporte por correntes oceânicas)

Equilíbrio dinâmico entre os processos físicos e biológicos em qq ponto da coluna d'água

Transporte de nutrientes no oceano

Transporte é função do tempo que o nutriente passa sob a forma dissolvida ou particulada

Horizontal

→ segundo a circulação (preferencial)



Vertical

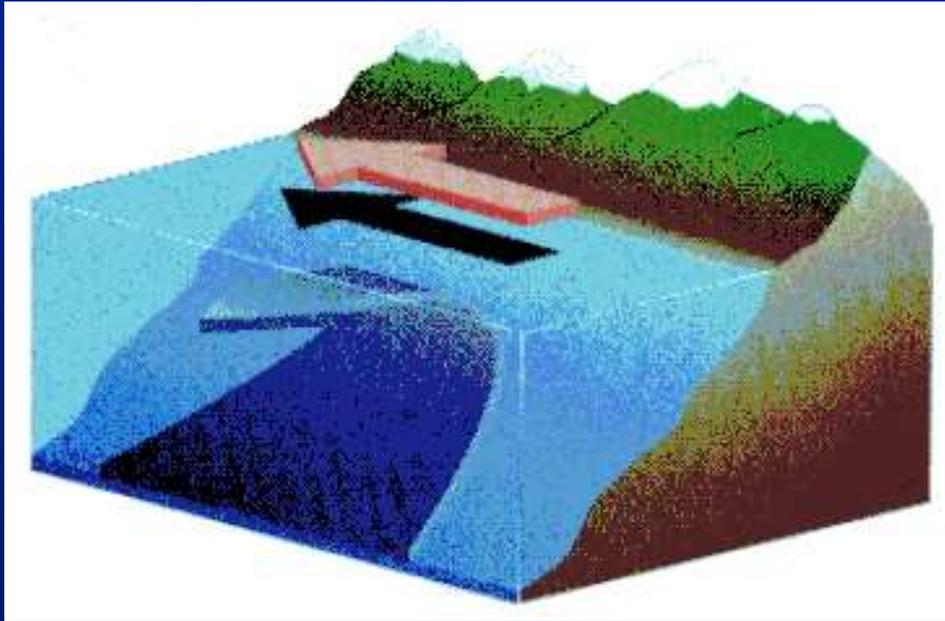
→ incorporados à Mat. Orgânica particulada (viva ou morta)

Como é feita a transferência dos nutrientes das águas profundas para a superfície?

- Fatores biológicos (mais rápidos)
- Fatores físicos (mais lentos)
 - ressurgência
 - Turbulência e correntes locais
 - difusão
 - Correntes de densidade

transferência dos nutrientes das águas profundas para a superfície

→ ressurgência



restrito a poucas regiões

Depende do vento

Ex: Costa do Peru, Califórnia

Costa oeste África

Pode ocorrer ressurgência sazonal

transferência dos nutrientes das águas profundas para a superfície

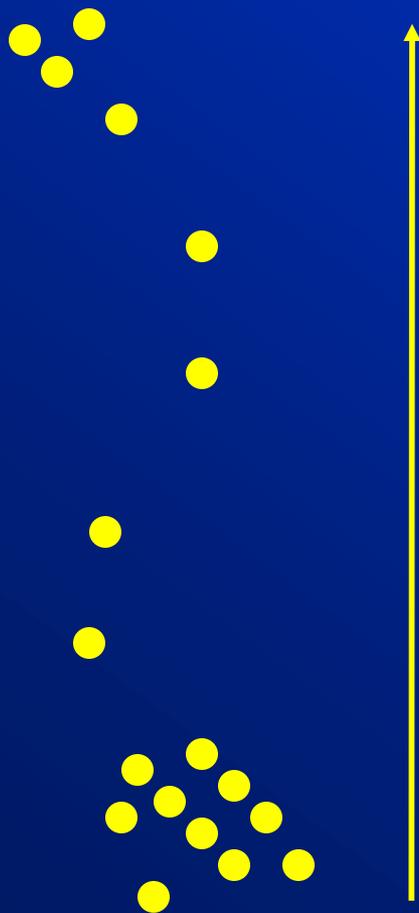
→ turbulência e correntes locais

Correntes de maré também são significativas

Transportam nutrientes pela erosão e descarga de rios e podem causar distúrbios locais nos sedimentos superficiais que contem altos teores de nutrientes devido à decomposição de tecidos orgânicos.

Importantes processos ao longo da costa e margem continental

transferência dos nutrientes das águas profundas para a superfície



→ difusão

Ocorre devido à diferença de gradiente de concentração

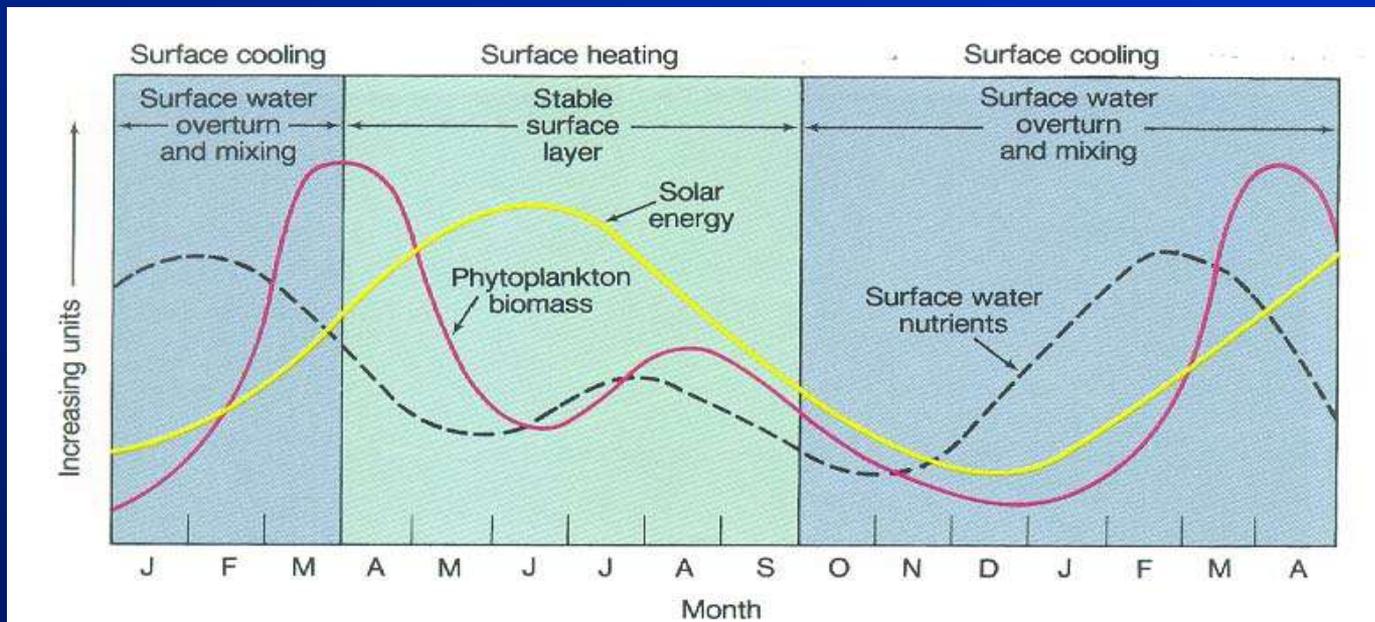
Mecanismo lento

Poucos metros/dia

transferência dos nutrientes das águas profundas para a superfície

→ correntes de densidade

movimentos verticais devido à mudança na densidade em decorrência das variações de temperatura da água



Tem importância fundamental para regiões de latitudes médias