

Variabilidade dos parâmetros de CO₂ no Atlântico tropical



**UNIVERSIDADE FEDERAL DE PERNAMBUCO-UFPE
CENTRO DE TECNOLOGIA E GEOCIÊNCIAS-CTG
DEPARTAMENTO DE OCEANOGRAFIA-DOCEAN
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM
OCEANOGRAFIA**

**Variabilidade dos parâmetros de controle do
CO₂ na borda oeste do Atlântico tropical**

FREDERIC KPEDONOU BONOU

**Recife/Brasil
2016**

Variabilidade dos parâmetros de controle do CO₂ na borda oeste do Atlântico tropical

por

FREDERIC KPEDONOU BONOU

Tese apresentada ao Programa de Pós-graduação em Oceanografia da Universidade Federal de Pernambuco como requisito parcial para obtenção do título de Doutor em Ciências, na área de Oceanografia Física.

Orientador: Dr. Moacyr Araujo

Co-orientador: Dra. Nathalie Lefèvre

**Recife/Brasil
2016**

Catálogo na fonte
Bibliotecária Valdicea Alves, CRB-4 / 1260

B719v Bonou, Frédéric Kpèdonou.

Variabilidade dos parâmetros de controle do CO₂ na borda oeste do Atlântico tropical. / Frederic Kpedonou Bonou. 2016. 142 folhas, Il., Abr., e Tabs.

Orientador: Prof. Moacyr Cunha de Araújo Filho.

Coordenadora: Prof^a Dra. Nathalie Elisabeth Lefèvre

Tese (Doutorado) – Universidade Federal de Pernambuco. CTG. Programa de Pós-Graduação em Oceanografia, 2016. Inclui Referências e Anexos.

1. Oceanografia. 2. Atlântico tropical oeste. 3. Ciclo de carbono
4. Alcalinidade total. 5. Carbono Inorgânico total dissolvido. 6. Fluxo de CO₂.
I. Araújo Filho, Moacyr Cunha de (Orientador). II. Lefèvre, Nathalie Elisabeth.
(Coordenadora). III. Título.

UFPE

Variabilidade dos parâmetros de controle do CO₂ na borda oeste do Atlântico tropical

por

FREDERIC KPEDONOU BONOU

Tese apresentada em 26/02/2016 para a seguinte banca examinadora:

Aprovada em 26/02/2016

Titulares:

Dra. Nathalie Lefèvre (Co-orientadora, IRD-LOCEAN)

Dra. Maria de Lourdes de Souza Santos (UFRA)

Dr. Carlos Esteban Delgado Noriega (CEERMA/UFPE)

Dra. Monica Ferreira da Costa (DOCEAN/UFPE)

Dr. Manuel de Jesus Flores-Montes (DOCEAN/UFPE)

Suplentes:

Dr. Doris Regina Aires Veleda (DOCEAN/UFPE)

Dr. Jacques Servain (IRD-LOCEAN)

Aos meus amados pais.

Agradecimentos

Aos meus pais, irmãos, irmãs e a toda minha família pelo amor e apoio recebidos ao longo de todos esses anos.

Aos meus orientadores, professores Dr. Moacyr Araújo e Dra. Nathalie Lefèvre, pela orientação, confiança e incentivo desde o início do Doutorado.

Ao Dr. Carlos Noriega, pela colaboração e participação nas discussões de parte deste trabalho. Estendo meus sinceros agradecimentos a amiga e professora Dra. Dóris R. Veleda, ao professor Dr. Marcus A. Silva bem como o Pesquisador Dr. Jacques Servain por tudo seu apoio e conselho.

Ao Professor Dr. Norbert Hounkonnou e ao Dr. Baloïtcha, pelo apoio e incentivo.

À Fundação de Amparo à Ciência e Tecnologia do Estado de Pernambuco (FACEPE), pela concessão da Bolsa de Doutorado (IBPG-0999-1.08/11).

Ao apoio do Instituto Nacional de Ciência e Tecnologia em Ambientes Marinhos Tropicais – INCT AmbTropic, CNPq-FAPESB (Processos 565054/2010-4 e 8936/2011).

Ao “International Chair in Mathematical Physics and Applications (ICMPA)”, pela contribuição a minha formação.

Aos amigos do CEERMA, Aubains Hounsou-Gbo, Pedro Tyaquiçã, Christine Carine, Severino Ibánhez, Humberto Varona, Rodolfo Silva e Fabiana Leite, Felipe Gaspar pelo companheirismo e amizade ao longo desses anos.

Aos professores do DOCEAN, que muito me ensinaram sobre suas respectivas áreas e compartilharam suas experiências.

Aos funcionários e demais colegas do CEERMA e do DOCEAN, pela boa convivência e atenção a mim dispensadas.

Rosangela Alana da Silva Santos por tudo apoio durante este tempo no Brasil

A minha família, Rose, Hanniel, Eliezer, Kadmiel Bonou por toda paciência e perseverança que vocês tiveram.

Enfim, minha eterna gratidão a todos aqueles que, de uma forma ou de outra, contribuíram para a realização deste trabalho.

Este trabalho é uma contribuição ao Projeto "PILOTE - Pôle d'Interaction pour une meilleure Lisibilité des études communes en Océanographie Tropicale atlantiquE", CNPq-IRD (Processo 490289/2013-4).

Resumo

Este trabalho é uma contribuição ao estudo da variabilidade dos parâmetros físico-biogeoquímicos que controlam as trocas oceano-atmosfera de CO₂ na região oeste do Atlântico tropical. O objetivo principal do estudo é analisar a distribuição espaço-temporal das propriedades físicas e biogeoquímicas das massas das águas no Atlântico tropical oeste, de modo a identificar os mecanismos que determinam a variabilidade dos parâmetros do carbono, quantificando suas influências recíprocas através da determinação/quantificação de suas correlações. Para tal, as variações de salinidade da superfície do mar (SSM), temperatura da superfície do mar (TSM), Alcalinidade Total (TA) e concentração de Carbono Inorgânico Total Dissolvido (C_T) foram examinadas utilizando-se dados de cruzeiros oceanográficos realizados no Atlântico tropical oeste (WTA: 20°S-20°N, 60°W-20°W). Menores valores de TA e C_T são observados na região localizada entre (0°N-15°N, 60°W-50°W) e são explicadas pela influência da pluma da Amazônia durante o verão boreal através da diluição e atividade biológicas. Os maiores valores de TA e C_T são obtidos na parte sul localizada na região (20°S-10°S, 40°W-60°W) e são explicadas pelas águas ricas em CO₂ devido à ressurgência equatorial, que são transportadas pela Corrente Equatorial Sul (sSEC), orientada do litoral Africano para a costa brasileira. A partir destes dados uma relação de C_T-SSM é proposta para a região de WTA, levando-se em conta os baixos valores de SSM observados. Esta nova relação ($C_T = 50,1(\pm 0,1) * SSM + 198(\pm 5,07) + 0,9 * [ano - 1989]$, $R^2 = 0,97$), juntamente com uma relação TA-SSM já conhecida previamente permitiram a determinação direta dos valores de pressão parcial de CO₂ na água do mar, que se mostram próximos dos valores observados diretamente ($R^2 = 0,90$). Os estudos comparativos realizados no Atlântico tropical, principalmente ao longo das costas africana e sul americana, permitiram a identificação de diferenças significativas das distribuições de valores de TA e C_T entre as bordas leste e oeste. Estas diferenças são em maior parte resultantes dos aportes continentais diferenciados, em conjunção com processos oceanográficos distintos (ex.: ressurgência equatorial a leste e aporte Amazônico a oeste). Uma análise de correlações permitiu determinar as limitações espaciais das validades das relações $TA/C_T = f(SST/SSM)$ propostas para o Atlântico tropical, reforçando a tese de que estas relações não podem ser generalizadas para o cálculo dos parâmetros do carbono em toda a região do Atlântico tropical.

Palavras-chave: Atlântico tropical oeste, Ciclo de carbono, Alcalinidade Total, Carbono Inorgânico Total dissolvido, Fluxo de CO₂.

Abstract

This work is a contribution to the study of the variability of physical-biogeochemical parameters that control ocean-atmosphere CO₂ exchanges in western tropical Atlantic. The aim of this study is to analyze the spatial and temporal distribution of physical and biogeochemical properties of the masses of water in the western tropical Atlantic, in order to identify the mechanisms that determine the variability of carbon parameters, and quantifying their reciprocal influences through determination of empirical correlations. Thus, changes in sea surface salinity (SSM), sea surface temperature (TSM), alkalinity (TA) and concentration of Total Dissolved Inorganic Carbon (C_T) were examined using a large set of oceanographic cruise data held in the western tropical Atlantic (WTA: 20°S-20°N, 60°W-20°W). Lower TA and C_T values are observed in the region comprised between 0°N-15°N and 60°W-50°W and may be explained by the influence of the Amazon plume during the boreal summer. The largest TA and C_T values are obtained in the region (20°S-10°S, 40°W-60°W), where we found CO₂ rich waters due to the equatorial upwelling, which are transported by the South Equatorial Current (SEC) from the African coast to the Brazilian shore. A C_T-SSM formulation is proposed for the WTA region, taking into account the observed low SSM values. This new relationship ($C_T = 50.1 (\pm 0.1) * 198 + SSM (\pm 5.07) + 0.9 * [\text{year}-1989]$, $R^2 = 0.97$), together with the TA-SMS relation previously known allowed the determination of the partial pressure of CO₂ in sea water, showing a good agreement with *in situ* measurements ($R^2 = 0.90$). In a second part of the work, comparative analyses in the tropical Atlantic, mainly associated to African and South American coastal areas, allowed the identification of significant differences in the distributions of TA and C_T values between the east and west parts of the tropical Atlantic basin. These differences are a result of the different continental contributions, in conjunction with distinct oceanographic processes (eg.: coastal/equatorial upwelling in the east x strong Amazonian contribution in the west). A correlation analysis allowed us to determine the limitations of the TA/C_T = f (TSM/SSM) formulations for the tropical Atlantic, reinforcing the idea that these relationships cannot be used to calculate the CO₂ parameters throughout all regions of the tropical Atlantic.

Keywords: Western Tropical Atlantic, Carbon cycle, Total Alkalinity, Total Inorganic Carbon, CO₂ flux.

Lista de Figuras

- Figura 1.1.** Representação esquemática da perturbação global do ciclo de carbono global causado pelas atividades antrópicas, média global para a década 2004-2013. As setas representam emissões da queima de combustíveis fósseis e produção de cimento, emissões por desmatamento e outras mudanças no uso da terra, o crescimento de carbono na atmosfera (GATM), e a absorção de carbono pelos "sumidouros" no oceano e reservatórios terrestres. Todos os fluxos são em unidades de GtC ano⁻¹, com incertezas avaliadas como $\pm 1\sigma$ (68% de confiança de que o valor real se encontra dentro do intervalo dado). Esta figura é uma atualização de um preparado pelo Programa Internacional Geosfera-Biosfera para a GCP, apresentado pela primeira vez em Le Quéré et al.(2014). 15
- Figura 1.2.** Mapa anual de fluxo de CO₂ no oceano global mostrando as regiões de alta latitudes como zona sumidouros e zonas de baixas latitudes como zonas fontes Takahashi et al. (2009).....17
- Figura 2.1.** Média da circulação atmosférica de superfície no Atlântico tropical para o mês de julho (esquerda) e de janeiro (direita). As discontinuidades representadas são o equador meteorológico (ou Zona de Convergência Intertropical - ZCIT-, em linha tracejada), e a confluência interoceânica (descontinuidade de ventos alísios e de monções entre os fluxos dos oceanos Atlântico e Índico, em linha pontilhada). Fonte: Wauthy (1983). 22
- Figura 2.2.** Representação esquemática da circulação da Célula Subtropical (STC) no Atlântico com as zonas de subducção (azul) e de ressurgência (verde) que participam da STC. A NEC, SEC, NECC e EUC são as correntes superficiais e subsuperficiais participando do fluxo da STC. NEUC e SEUC são as subcorrentes norte e sul equatoriais. NBUC e NBC são as Subcorrente e Corrente Norte de Brasil. GD e AD são os domos de Guiné e de Angola ("Guinea and Angola Domes"). Os caminhos dos fluxos no interior da termoclina e orientados para o equador são representados em pontilhado. As estimativas dos transportes são marcadas por os caminhos interiores e de fronteira Oeste; os fluxos superficiais orientados para os polos na bacia central (após Grodsky and Carton (2002)) são marcados por linhas finas e de cor magenta. Fonte: Schott et al. (2004). 24

| | |
|--|----|
| Figura 3.1. Trajetos dos cruzeiros realizados na região do Atlântico tropical oeste, com a localização das amostragens SST, SSM, C_T e TA. Fonte: Bonou et al. (2015). | 42 |
| Figura 4.1. a) Desvio padrão de anomalias mensais de SSM. Anomalias calculadas em relação ao período 1970-2013. As linhas brancas delimitar as diferentes regiões, de acordo com a variabilidade das SSM e ação das correntes superficiais: regiões Pluma Amazônia, NECC, NEC e da SEC; b) Desvio padrão de anomalias mensais de TSM, calculadas em relação ao período 1958-2014; c) climatologia mensal de TSM para cada região. Os diferentes sistemas de corrente agindo na região são representados por linhas tracejadas em a) e b). Fonte: Bonou et al. (2016)..... | 50 |
| Figura 4.2. a) Posições de amostragem ao longo dos trajetos meridionais atravessando as regiões da NEC, NECC e SEC. Distribuições meridionais de: b) TA; c) C_T ; d) SSM; e) TSM, em Outubro de 2005 (azul), Maio de 2006 (vermelho), Abril de 2007 (verde) e Outubro de 2010 (preto). Fonte: Bonou et al. (2016)..... | 53 |
| Figura 4.3. Posições de amostragem ao longo do trajeto meridional atravessando a região da Pluma do Amazonas. Distribuições meridionais de: b) TA; c) C_T ; d) SSM; e) TSM, em Agosto de 1997 (verde), Outubro de 2003 (vermelho) e Abril de 2012 (azul). Fonte: Bonou et al. (2016)..... | 54 |
| Figura 4.4. Alcalinidade total (TA) em função de SSM. A linha vermelha correspondente a relação determinada por Lefèvre et al. (2010) e as estrelas representa os dados observacionais. Os novos dados são representados em estrelas azuis. Fonte: Bonou et al. (2016)..... | 56 |
| Figura 4.5. Carbono Inorgânico Total dissolvido normalizado, calculado através da metodologia de Lee et al. (2010), em função de NC_T observado. A linha preta representa a linha de referência 1:1. Fonte: Bonou et al. (2016)..... | 58 |
| Figure 5.1. Posições geográficas dos cruzeiros com medições de TA e C_T no Atlântico tropical utilizados nesta análise (1983-2014). Os pontos vermelhos e os pontos verdes representam as medições feitas respectivamente na região Oeste e Leste, com SSM < 35; os pontos pretos são amostras com SSM < 35..... | 62 |
| Figura 5.2. Desvio padrão da anomalia de SSM relativa ao período 1970-2013, mostrando as regiões costeiras com maior variabilidade de SSM, sob influência dos rios..... | 65 |

| | |
|---|----|
| Figura 5.3. Distribuição da media climatológica da TSM(°C) para o mês de janeiro e julho durante o período de 1958 a 2014..... | 67 |
| Figura 5.4. Comparação entre as formulações empíricas para estimativa de TA, aplicadas à borda oeste do Atlântico tropical (SSM<35)..... | 69 |
| Figura 5.5. Comparação entre as formulações empíricas para estimativa de TA, aplicadas à borda leste do Atlântico tropical (SSM<35)..... | 69 |
| Figura 5.6. Comparação entre as formulações empíricas para estimativa de TA, aplicadas à região oceânica do Atlântico tropical (SSM≥35)..... | 70 |
| Figura 5.7. Localização dos dados com SSM≥37 agrupados ao redor da linha de Koffi et al.(2010) em verde, em pretos os dados central com SSM≥35 | |

Lista de Abreviaturas

| | |
|------------------|--|
| AT | Atlântico tropical |
| ATN | Atlântico tropical norte |
| ATS | Atlântico tropical sul |
| C _T | Carbono Inorgânico Total Dissolvido |
| BC | Corrente do Brasil |
| CEERMA | Centro de Estudos e Ensaio em Risco e Modelagem Ambiental |
| cSEC | Ramo central da Corrente Sul Equatorial |
| DOCEAN | Departamento de Oceanografia da Universidade Federal de Pernambuco |
| ENSO | El Niño Southern Oscillation |
| fCO ₂ | fugacidade de CO ₂ |
| GC | Corrente da Guiné |
| HN | Hemisfério Norte |
| LOFEC | Laboratório de Oceanografia Física, Estuarina e Costeira do Departamento de Oceanografia da Universidade Federal de Pernambuco |
| NBUC/NBC | Subcorrente Norte do Brasil e Corrente Norte do Brasil |
| NEC | Corrente Norte Equatorial |
| nSEC | Ramo norte da Corrente Sul Equatorial |
| MBE | Mean Bias Error |
| pCO ₂ | pressão parcial de CO ₂ |
| PIRATA | Prediction and Research Moored Array in the Tropical Atlantic |
| PPGO/DOCEAN | Programa de Pós-Graduação em Oceanografia do Departamento de Oceanografia |
| RMS | Root Mean square |
| SEC | Corrente Sul Equatorial |
| SECC | Contracorrente Sul Equatorial |
| SEUC | Subcorrente Sul Equatorial |
| sSEC | Ramo sul da Corrente Sul Equatorial |
| SSM | Salinidade da Superfície do Mar |
| TA | Alcalinidade Total |
| TSM | Temperatura da Superfície do Mar |
| UFPE | Universidade Federal de Pernambuco |
| ZCIT | Zona de Convergência Intertropical |

Sumário

| | |
|---|------------|
| AGRADECIMENTOS..... | III |
| RESUMO | V |
| ABSTRACT..... | VI |
| LISTA DE FIGURAS | VII |
| LISTA DE ABREVIATURAS | X |
| SUMÁRIO | XI |
| CAPÍTULO 1 | 13 |
| MOTIVAÇÃO E OBJETIVO..... | 13 |
| CAPÍTULO 2..... | 21 |
| CARACTERIZAÇÃO DO ATLÂNTICO TROPICAL | 21 |
| 2.1. Características Atmosféricas | 21 |
| 2.2. Características Hidrográficas | 23 |
| 2.3. Ciclo do Carbono nos Oceanos | 32 |
| 2.4. Processos que Afetam a Variação dos Parâmetros de CO ₂ na Superfície dos Oceanos | 37 |
| CAPÍTULO 3..... | 41 |
| BASES DE DADOS E MÉTODOS..... | 41 |
| 3.1. Alcalinidade Total (TA), Carbono Inorgânico Dissolvido (C _T) e Fugacidade do CO ₂ (fCO ₂)..... | 41 |
| 3.2. Dados Complementares de Temperatura (TSM) e Salinidade da Superfície do Mar (SSM)..... | 45 |
| 3.3. Concentração Superficial de Nutrientes Dissolvidos e de Clorofila (Chl-a)..... | 45 |
| 3.4. Metodologias Estatísticas | 46 |
| CAPÍTULO 4..... | 48 |
| DISTRIBUIÇÃO DOS PARÂMETROS DE CO₂ NO ATLÂNTICO TROPICAL OESTE.... | 48 |
| 4.1. Caracterização dos parâmetros Físicos e dos parâmetros de carbono. | 48 |
| 4.2. Variação Meridional ao Longo das Regiões da NEC, NECC e SEC | 52 |
| 4.3. Variações na Região da Pluma do Rio Amazonas | 54 |
| 4.4. Relação TA x SSM | 55 |
| 4.5. Relação C _T x SSM..... | 57 |

| | | |
|---|--|------------|
| 4.6 | Determinação de $p\text{CO}_2$ a partir de TA, C_T , SSM e TSM | 61 |
| CAPÍTULO 5..... | | 64 |
| ESTUDO COMPARATIVO DE ALCALINIDADE TOTAL E DE CARBONO INORGÂNICO TOTAL NAS BORDAS ESTE E OESTE DE OCEANO ATLÂNTICO TROPICAL..... | | 64 |
| 5.1 | Características dos parâmetros do carbono Relacionadas às Regiões Adjacentes à Costa | 64 |
| 5.2 | Base de Dados e Metodologia | 66 |
| 5.3 | Regiões sob Influência dos Rios no Atlântico tropical..... | 70 |
| 5.4 | Comparação de TA e de C_T entre as Regiões Leste e Oeste | 71 |
| 5.5 | Aplicações das Relações Existentes e suas Limitações no Atlântico tropical | 74 |
| CAPÍTULO 6..... | | 79 |
| CONCLUSÕES E PERSPECTIVAS | | 79 |
| REFERÊNCIAS | | 83 |
| ANEXO 1..... | | 100 |
| ANEXO 2..... | | 114 |

Capítulo 1

Motivação e Objetivo

A composição química da atmosfera nos seus constituintes essenciais era muito estável antes da industrialização. Porém, desde o desenvolvimento industrial, certos constituintes químicos sofreram uma mudança na variação. Entre eles, destacam-se aqueles resultantes da combustão de combustíveis fósseis, que têm ainda a capacidade de reter as radiações emitidas pela terra no domínio do infravermelho. Estas últimas propriedades conferem-lhes a denominação de gases de efeito de estufa, uma vez que os mesmos dificultam e impedem a liberação de calor pelo planeta (McConnell et al., 2007). O dióxido de carbono (CO₂), devido à sua abundância preponderante na atmosfera, comparado aos seus homólogos (o metano, o ozônio, o óxido nitroso, os clorofluorcarbonos e o vapor de água), é um dos principais gases de efeito de estufa (Montheih, et al., 2005).

Os dados fornecidos pelos arquivos glaciares sobre a história do clima dos últimos 800.000 anos permitiram conhecer que, a taxa de crescimento do teor de CO₂ atmosférico, desde a revolução industrial, é sem precedentes (Jouzel et al., 2007). A reconstrução das concentrações de CO₂ atmosférico (a partir das bolhas de ar no gelo Antártico), mostraram que o CO₂ atmosférico variou periodicamente durante os

últimos 400.000 anos, em função dos ciclos glaciares e interglaciares, entre 180 ppm e 280 ppm (Jouzel et al., 2007). A presença de CO₂ no ar com uma concentração estável de 280 ppm, permitiu que a temperatura média do globo terrestre ficasse ao redor de 15°C (Ma and Tipping, 1998). Isso permite uma contribuição significativa para o efeito de estufa natural, embora o mais importante gás do efeito de estufa seja o vapor de água. Sem a presença dos gases do efeito de estufa no ar, a temperatura média da terra teria sido negativa (-18°C). Em contrapartida, um calor que leva a um aquecimento do planeta.

As variações de concentração de CO₂ no ar, após a revolução industrial, começaram a ser registradas de forma sistemática em 1958, no arquipélago de Havaí (EUA). Medições obtidas entre 1958 e 2007 puseram em evidência um crescimento contínuo e rápido do teor de CO₂ no ar (Keeling e Whorf, 2005). Os levantamentos indicam que o teor de CO₂ era cerca de 280 ppm no início da revolução industrial (média do século XVIII). A concentração atmosférica de CO₂ aumentou de cerca de 40% desde 1750, chegando a 401,85 ppm (www.co2.earth) nos dias de hoje (janeiro/2016).

O aumento do teor de CO₂ no ar é vinculado principalmente à utilização dos combustíveis fósseis (petróleo, carvão e gases) e às mudanças na utilização dos solos (práticas agrícolas, queimadas, desflorestamento e urbanização). Em 2013, o trabalho de (Le Quéré et al., 2014) mostram que estas duas fontes (combustíveis fósseis e usos dos solos) forneciam uma emissão total de CO₂ da ordem de 10,8±1,0 GtC ano⁻¹, com uma contribuição de 9,9±0,5 GtC ano⁻¹ para os combustíveis fósseis e de 0,9±0,5 GtC ano⁻¹ para as mudanças na utilização dos solos (Le Quéré et al., 2014)

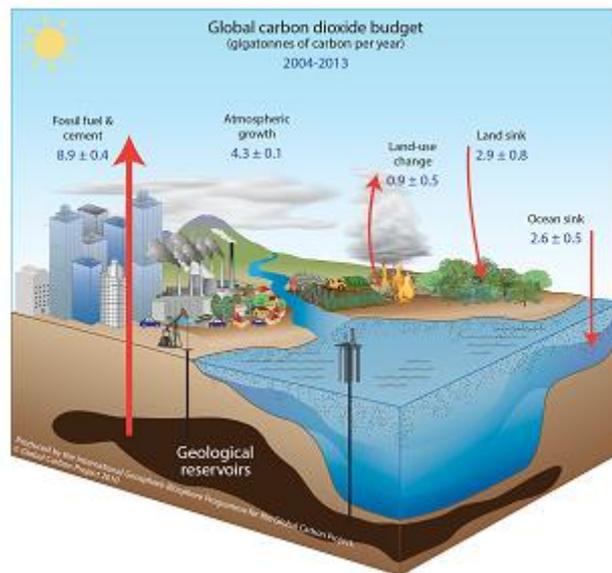


Figura 1.1. Representação esquemática da perturbação global do ciclo de carbono global causada pelas atividades antrópicas, média global para a década 2004-2013. As setas representam emissões da queima de combustíveis fósseis e produção de cimento, emissões por desmatamento e outras mudanças no uso da terra, o crescimento de carbono na atmosfera (GATM), e a absorção de carbono pelos "sumidouros" no oceano e reservatórios terrestres. Todos os fluxos são em unidades de GtC ano⁻¹, com incertezas avaliadas como $\pm 1\sigma$ (68% de confiança de que o valor real se encontra dentro do intervalo dado). Esta figura é uma atualização de um preparado pelo Programa Internacional Geosfera-Biosfera para a GCP, apresentado pela primeira vez em Le Quéré et al. (2014).

Os principais sumidouros de CO₂ são a biosfera continental e o oceano. As estimativas feitas pelos modelos indicam que a taxa de absorção de CO₂ para a biosfera continental e o oceano são, respectivamente, $2,5 \pm 0,9$ GtC ano⁻¹ e $2,9 \pm 0,5$ GtC ano⁻¹ para o ano 2008 (Le Quéré et al., 2014, Fig 1.1). Dessa forma, o oceano global tem um papel essencial na regulação do CO₂ atmosférico. Aproximadamente um terço das emissões de CO₂ na atmosfera é absorvido pelos oceanos (Le Quéré et al., 2014). O oceano comporta-se como uma fonte ou sumidouro de CO₂, dependendo da localização e da variabilidade de suas propriedades termodinâmicas. Assim, em média, as regiões das altas latitudes agem como sumidouros de CO₂ e as regiões tropicais como fontes (Le Quéré et al., 2014, Takahashi et al., 2009, e Fig 1.2) pelo fato

que as regiões tropicais sofrem mais do uso de atividade humana que causa mudança de CO₂ no ar. Dessa forma, estimativas atuais e precisas da variabilidade espaço-temporal das trocas oceano-atmosfera de CO₂ são importantes para a compreensão do papel do oceano diante do incremento do CO₂ atmosférico. Neste processo, controvérsias existem. Estimativas recentes da absorção de CO₂ realizadas a partir dos modelos climáticos acoplados, por exemplo, indicam um crescimento recente na absorção oceânica de carbono (1959 a 2008), enquanto que outros estudos sugerem que podem acontecer uma diminuição da capacidade do oceano de absorver CO₂ (Le Quéré et al., 2009; Metzl, 2009; Schuster et al., 2009; Metzl et al., 2010). Alguns métodos, como as inversões oceânicas, inversões atmosféricas e as avaliações baseadas em observações oceânicas indicam uma emissão média de CO₂ de 1,8 mmol m²·dia⁻¹ nos trópicos, sendo o Pacífico tropical que registra os maiores fluxos de CO₂ para a atmosfera (Denman et al., 2007). O Pacífico tropical é o maior oceano do mundo que recebe maiores concentrações de CO₂ a partir das atividades humanas e também as ressurgências de CO₂. Neste contexto a comunidade científica internacional vem recomendando fortemente a manutenção de observações regulares de CO₂ em escalas regionais, de modo a melhorar a compreensão dos fatores que induzem à variabilidade das concentrações de CO₂ oceânico e as trocas com a atmosfera (IOCCP, 2008; Doney et al., 2009). Outra recomendação diz respeito ao esforço para sintetizar estas observações, de modo a reduzir as incertezas existentes sobre o balanço global do carbono (Takahashi et al., 2009; Le Quéré et al., 2009). Estas incertezas também variam de acordo com a região do planeta e do oceano, com destaque para o Atlântico tropical e Sul. Os altos valores das incertezas nas estimações de fluxos de CO₂ nestas regiões podem em maior parte serem explicados pelo número reduzido de dados observacionais disponíveis, sobretudo quando comparamos com outras áreas mais bem amostradas, como o Atlântico Norte e boa parte do oceano Pacífico.

Variabilidade dos parâmetros de CO₂ no Atlântico tropical

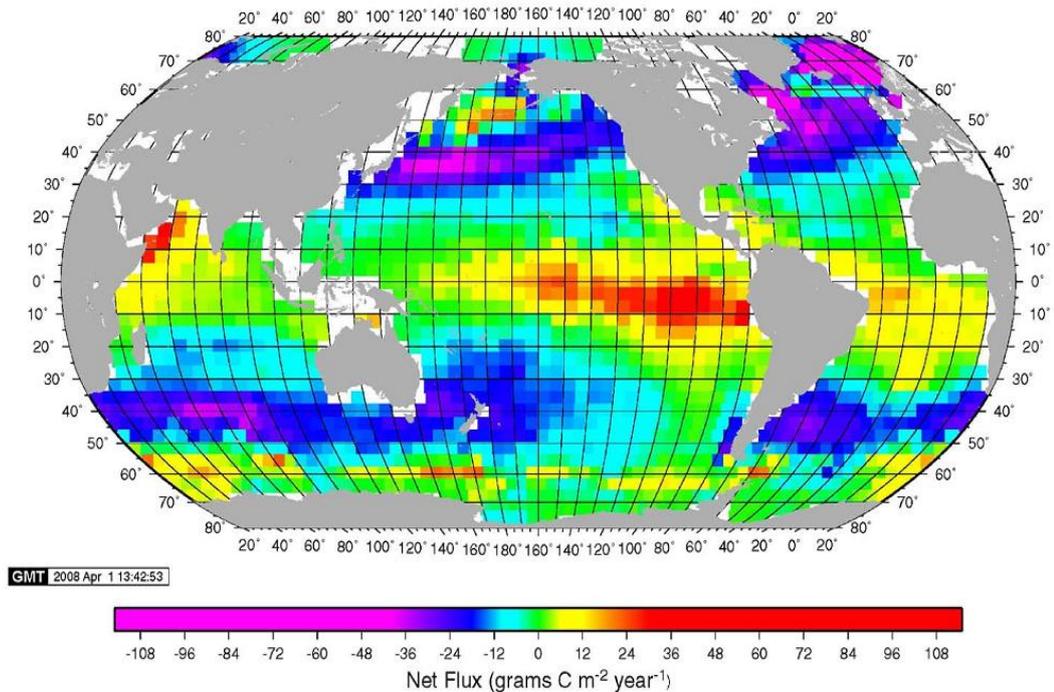


Figura 1.2. Mapa anual de fluxo de CO₂ no oceano global mostrando as regiões de alta latitudes como zona sumidouros e zonas de baixas latitudes como zonas fontes Takahashi et al. (2009)

Os fluxos de CO₂ registrados no Atlântico tropical apresentam uma alta variabilidade. Na banda latitudinal do Atlântico tropical (14°N-14°S), Gruber et al. (2009) obtiveram um fluxo médio de 0,31 mmoles CO₂ m² dia⁻¹ para o período compreendido dos anos 1990 e início dos anos 2000 (incertezas de 0,20 mmoles CO₂ m² dia⁻¹). Resultados semelhantes foram obtidos por Baker et al. (2006) para o período 1991-2000. Baseado na interpolação das observações de CO₂, a climatologia mensal estabelecida por Takahashi et al. (2009) indicaram que esta região é uma fonte de CO₂ para a atmosfera, com um fluxo médio anual de 0,26 mmoles m² dia⁻¹. Apenas poucas campanhas oceanográficas foram conduzidas nesta região tropical, fornecendo as observações com estimativas dos fluxos de CO₂. De 1982 a 1984, as campanhas FOCAL permitiram a amostragem do Atlântico equatorial ao longo das longitudes 4°W, 22°W e 35°W, e entre 5°N e 5°S de latitude para os meses de janeiro/fevereiro e julho/agosto (Andrié et al., 1986). Os resultados obtidos nessas campanhas indicaram um valor médio de 0,05 ± 0,10 mmoles CO₂ m² dia⁻¹ em janeiro/fevereiro de

1983 e de $0,31 \pm 0,53$ mmoles CO₂ m² dia⁻¹ em julho/agosto de 1983, ao longo de 4°W. Um ano depois, os fluxos médios obtidos foram $0,97 \pm 1,21$ mmoles m² dia⁻¹ em janeiro/fevereiro de 1984 e de $0,40 \pm 0,73$ mmoles m² dia⁻¹ em julho/agosto de 1984, na mesma região. Estes resultados colocam em evidência a forte variabilidade temporal existente nesta região. O cruzeiro CITHER 1 em 1993, ou seja, 10 anos após a ocorrência do FOCAL, permitiu a Oudot et al. (1995) de avaliar a evolução temporal do fluxo de CO₂ sobre o Atlântico equatorial, mesmo que em curto intervalo de tempo. O fluxo médio obtido por estes autores foi maior que o aquele obtido uma década atrás: foram registrados valores de $1,62 \pm 2,12$ mmoles CO₂ m² dia⁻¹ em janeiro/março de 1993, ao longo do mesmo meridiano 4°W. Este resultado mostrou também a existência de uma forte variabilidade temporal nesta região. Em junho de 2006, o fluxo de CO₂ estimado no Leste do Atlântico tropical (10°S-6°N; 10°W-10°E) foi de $2,39 \pm 2,41$ mmoles m² dia⁻¹ (Lefèvre, 2009), um valor, bastante diferente das medições prévias realizadas nos anos 1990. Estas altas variabilidades (tanto espaciais como temporais) das trocas oceano-atmosfera de CO₂ na região Atlântica tropical, e em particular na sua borda oeste, inspiraram este trabalho.

O objetivo principal deste trabalho foi, portanto, determinar a variabilidade dos parâmetros de CO₂ na interface oceano-atmosfera da região do Atlântico tropical oeste, identificando os principais processos que induzem estas variações nas escalas espacial e sazonal. Neste sentido, pretende-se: (a) analisar a distribuição espaço-temporal dos parâmetros de carbono na interface do Atlântico tropical oeste a partir dos dados disponibilizados; (b) identificar os mecanismos de variabilidade dos parâmetros do carbono e quantificar as influências recíprocas das propriedades físicas e biogeoquímicas, através da busca de correlações entre variáveis oceânicas físicas (temperatura da superfície do mar - TSM e salinidade da superfície do mar - SSM), e variáveis do carbono (AT, C_T, pCO₂). Para atingir este objetivo, nos concentraremos sucessivamente:

- Na construção de uma base de dados obtidos a partir de observações e amostragens *in situ* de parâmetros físicos e do ciclo do carbono, específica para a região de estudo do Atlântico tropical. Essa tarefa será feita através das compilações de dados nas diferentes bases disponíveis e da compilação do maior número de dados oceanográficos medidos para a melhor compreensão da variabilidade espaço-temporal das variáveis oceânicas na borda do Atlântico tropical de relevância para o ciclo de carbono e transferência ar-água de CO₂;
- Na determinação das relações entre variáveis físicas e biogeoquímicas intervenientes nas variabilidades dos parâmetros de CO₂ na interface oceano-atmosfera. Para isto, analisaremos as distribuições de TSM e de SSM para o estabelecimento da variabilidade das massas de água da região. Em particular: (a) estimaremos a relação entre Alcalinidade Total (AT) e SSM na região de estudo; (b) determinaremos também a relação entre Carbono Inorgânico Dissolvido (C_T) e outros parâmetros importantes do carbono, importantes para a troca superficial de CO₂; (c) determinaremos o limite de validade das relações entre os parâmetros físicos e biogeoquímicos;
- Na verificação da possibilidade de aplicar as relações empíricas dos parâmetros de carbono existentes em diferentes regiões da bacia, em particular nas bordas oeste e leste de oceano Atlântico, onde as influências das contribuições continentais e dos processos oceanográficos sobre a distribuição dos parâmetros do sistema carbonato são bastante diferenciadas.

Este trabalho pretende contribuir para os esforços internacionais em curso no âmbito dos Programas “Climate VARIability and Predictability (CLIVAR)”, “International Geosphere and Biosphere Program (IGBP)”, “Surface Ocean-Lower Atmosphere Study (SOLAS)” e “Marine Carbon

Sources and Sinks Assessment (CARBOOCEAN)”, que buscam melhor compreender os processos responsáveis pela variabilidade do CO₂ nos oceanos, assim como o papel destes últimos frente ao aumento do CO₂ atmosférico. Nacionalmente, trata-se ainda de uma contribuição do GT3.2 – Ciclo Biogeoquímicos, Fluxos de CO₂ e Acidificação no Atlântico Tropical, INCT Ambientes Marinhos Tropicais (INCT-AmbTrop), e do Projeto “PILOTE - Pôle d’Interaction pour une meilleure Lisibilité des études communes en Océanographie Tropicale atlantiquE”.

Este documento de tese é composto de seis capítulos. O primeiro capítulo apresenta a motivação e os objetivos do estudo. A próxima seção (Capítulo 2) apresenta uma revisão das condições hidrológicas e biogeoquímicas características no Atlântico tropical (ênfase oeste). O terceiro capítulo apresenta os dados, os métodos e instrumentos utilizados para a realização do estudo. O quarto capítulo apresenta a análise da distribuição dos parâmetros hidrológicos (TSS e SSM) e os parâmetros do carbono (TA, C_T e pCO₂), bem como sobre a sua variabilidade sazonal e espacial, e também sobre a determinação de relações empíricas entre os parâmetros hidrológicos e os do carbono na região da borda oeste. O Capítulo 5 refere-se aos estudos comparativos dos parâmetros de carbono na borda Leste-Oeste na região de oceano Atlântico tropical. As principais conclusões e perspectivas de continuidade são apresentadas no Capítulo 6.

Capítulo 2

Caracterização do Atlântico tropical

2.1. Características Atmosféricas

O sistema eólico nas camadas atmosféricas inferiores sobre o Atlântico tropical é globalmente caracterizado pela ação dos ventos alísios de Sudeste no Hemisfério Sul (HS) e de Nordeste no Hemisfério Norte (HN) (Fig. 2.1, Wauthy (1983)). A presença desses ventos resulta principalmente da diferença de pressão existente entre as regiões de alta pressão atmosférica dos anticiclones de Açores e Santa Helena (respectivamente no HN e HS) e a região equatorial, de baixa pressão, que recebe uma maior quantidade de radiação solar. Os ventos alísios que têm uma componente meridional predominante na parte leste da bacia (nos dois hemisférios) se tornam mais zonais à medida que eles se aproximam do continente sul americano na parte oeste da bacia (Fig. 2.1). As direções sudeste e nordeste dos alísios na maior parte da bacia é devido à força de Coriolis, que desvia os ventos para direita no HN e para esquerda no HS, Wauthy (1983).. A presença de baixas pressões acima do continente sul americano é favorável à intensificação dos ventos que são mais zonais na parte oeste do oceano. Esses ventos alísios de nordeste e de sudeste se encontram numa região denominada a Zona de Convergência Intertropical (ZCIT) ou equador meteorológico (linhas tracejadas da Fig. 2.1).

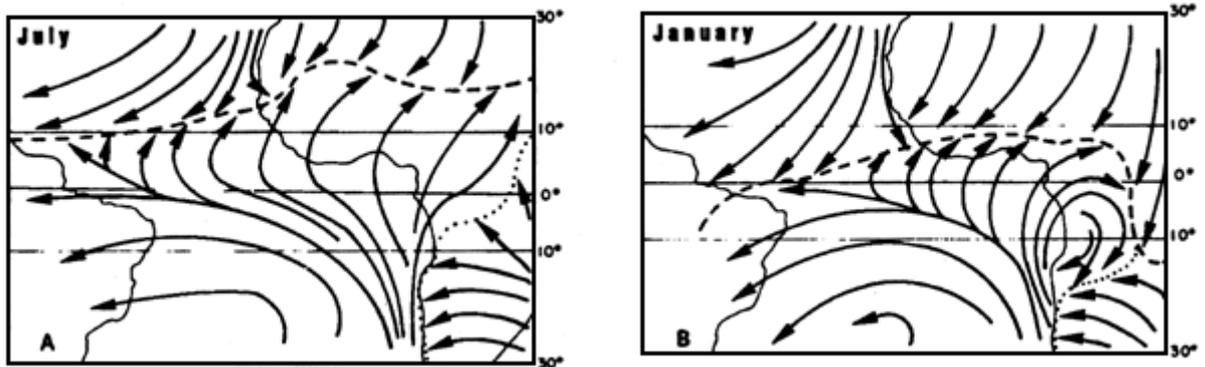


Figura 2.1. Média da circulação atmosférica de superfície no Atlântico tropical para o mês de julho (esquerda) e de janeiro (direita). As descontinuidades representadas são o equador meteorológico (ou Zona de Convergência Intertropical - ZCIT-, em linha tracejada), e a confluência interoceânica (descontinuidade de ventos alísios e de monções entre os fluxos dos oceanos Atlântico e Índico, em linha pontilhada). Fonte: Wauthy (1983).

A ZCIT é caracterizada por ventos fracos, TSM alta e uma maior quantidade de chuva. A maior quantidade de chuva é observada ao longo da ZCIT, que representa o ramo ascendente da circulação de Hadley no Atlântico tropical, resulta da convecção de ar quente e úmido que formam nuvens carregadas na parte superior da troposfera. A posição da ZCIT apresenta um deslocamento latitudinal durante o ano associado à variação de intensidade dos alísios de sudeste e de nordeste. Em julho-agosto a ZCIT se localiza entre 5°-8°N na parte oeste e entre 10°-20°N na parte leste; essa posição resulta da intensificação dos alísios de sudeste associada à subida latitudinal dos centros dos anticiclones tropicais (Santa Helena e Açores) (Peterson e Stramma, 1991). Quando a ZCIT está na posição setentrional em julho-agosto, período da monção Africana, uma maior parte dos alísios de sudeste que atravessam a linha do equador em direção ao HN são doravante desviados para direita pela força de Coriolis (Fig. 2.1, painel direito), principalmente na parte leste da bacia, onde a ZCIT se concentra mais ao norte. Durante fevereiro e março a ZCIT

se localiza entre o equador (parte leste) e 5°N (parte oeste) do oceano; essa posição resulta da intensificação dos alísios de nordeste Wauthy et al.(1983). Essas circulações das camadas atmosféricas inferiores têm um papel importante na circulação oceânica de superfície, pois o vento exerce um cisalhamento nas águas superficiais. Esta quantidade de movimento é parcialmente transmitida ao oceano, gerando em boa medida os padrões de correntes de superfície Wauthy et al.(1983).

2.2. Características Hidrográficas

2.2.1 As correntes superficiais e sub superficiais

O sistema de correntes oceânicas na região do Atlântico tropical é composto por um conjunto de correntes zonais na superfície e subsuperfície (Fig. 2.2). Estas correntes são classificadas em duas categorias: as correntes dirigidas para Leste e as contracorrentes se dirigem para Oeste. A Corrente Norte Equatorial (NEC significa “North Equatorial Current”) e a Corrente Sul Equatorial (SEC significa “South Equatorial Current”), que são dirigidas para o oeste da bacia nos hemisférios norte e sul, respectivamente, são as principais correntes superficiais de oeste. A variação sazonal dos ventos e da posição da ZCIT causa também a variação no ciclo sazonal dessas correntes zonais. A NEC e a SEC se dirigem latitudinalmente para Norte quando a ZCIT se dirige para Norte na primavera e verão boreal (Fig. 2.2). A NEC se localiza entre as latitudes 7°N e 20°N, sendo fortalecida pelos alísios do Nordeste e representando o ramo sul do giro subtropical do Atlântico Norte (Bourlès et al., 1999b).

Localizada globalmente entre 4°N e 15°-25°S, a SEC é a principal corrente fluindo para oeste no Atlântico tropical sul (ATS). A SEC pode ser dividida em 3 ramos (Molinari, 1982): a parte norte (nSEC), a parte central (cSEC) e a parte sul (sSEC). A nSEC é localizada ao norte da Subcorrente Sul Equatorial (SEUC para “South Equatorial UnderCurrent”); a cSEC é observada entre a SEUC e a Contracorrente Sul Equatorial (SECC para

“South Equatorial CounterCurrent”). A sSEC é situada entre 10°-25°S, a Leste de 30°W (Stramma, 1991). Essa corrente representa o ramo norte do giro subtropical no Atlântico Sul e é alimentada pela corrente relativamente fria de Benguela. A sSEC se bifurca perto da costa do Brasil gerando duas correntes meridionais ao longo da fronteira oeste do Atlântico: a Corrente do Brasil (BC), que flui para o sul, e o sistema Subcorrente Norte do Brasil e Corrente Norte do Brasil (NBUC/NBC), que flui para o Norte (Fig 2.2). A BC, que é o ramo da corrente de fronteira orientado para o Sul, flui ao longo da costa do Brasil e chega até ~35°S, próximo ao estuário do “Rio de La Plata”, onde ela se encontra com a corrente de Malvinas que é uma corrente fria, proveniente das altas latitudes (Schott et al., 2004; Fig 2.2).

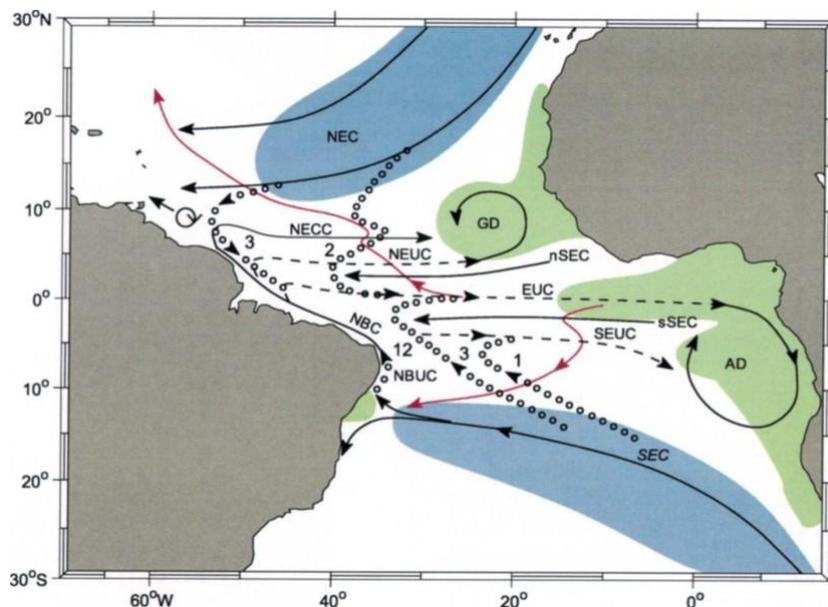


Figura 2.2. Representação esquemática da circulação da Célula Subtropical (STC) no Atlântico com as zonas de subdução (azul) e de ressurgência (verde) que participam da STC. A NEC, SEC, NECC e EUC são as correntes superficiais e subsuperficiais participando do fluxo da STC. NEUC e SEUC são as subcorrentes norte e sul equatoriais. NBUC e NBC são as Subcorrente e Corrente Norte de Brasil. GD e AD são os domos de Guiné e de Angola (“Guinea and Angola Domes”). Os caminhos dos fluxos no interior da termoclina e orientados para o equador são representados em pontilhado. As estimativas dos transportes são marcadas por os caminhos interiores e de fronteira Oeste; os fluxos superficiais

orientados para os polos na bacia central (após Grodsky and Carton (2002)) são marcados por linhas finas e de cor magenta. Fonte: Schott et al. (2004).

O sistema NBUC/NBC é a maior corrente de fronteira oeste que transporta águas intermediárias quentes do Atlântico Sul para o HN, cruzando o equador. Por outro lado, a variação latitudinal de bifurcação da sSEC segue globalmente a latitude onde a rotacional do vento é nula (Rodrigues et al., 2007; Silva et al., 2009), tendo sido inicialmente estimada entre 14°-16°S nos primeiros 100m de profundidade, e entre 20°-24°S na profundidade média da termoclina (Stramma e Schott, 1999). Alguns estudos utilizaram os dados observacionais e resultados de modelagem matemática (Rodrigues et al., 2007; Silva et al., 2009) sugerem a ocorrência da bifurcação entre 10°-14°S nos 100 primeiros metros, variando até cerca de 27°S a 1.000m de profundidade. Sazonalmente, a latitude de bifurcação da sSEC é verificada na sua posição mais ao sul (17°S) no mês de julho, enquanto que, em novembro a sua posição fica próxima de (13°S) (para as camadas acima de 200m da superfície A NBC, parte norte do sistema NBUC/NBC, que flui para Norte/Noroeste, alimenta em parte a SEUC, a NECC, e a Corrente de Guiana. A NECC, orientada para o Leste, é situada entre 3°-10°N, sendo delimitada na sua parte norte pela NEC e na sua parte sul pela SEC (Peterson e Stramma, 1991; Bourlès et al., 1999a). Sazonalmente, o máximo de velocidade observada na NECC ocorre em agosto, quando a ZCIT é localizada na sua posição mais ao norte, enquanto que o mínimo de velocidade é verificado durante a primavera boreal (Stramma e Schott, 1999). A NECC, principalmente alimentada pela retroflexão da NBC, é forçada pelo rotacional do vento (Lumpkin e Garzoli, 2005). A NEC, a SEC, a NECC e a EUC são as principais correntes que participam da célula subtropical (STC para “SubTropical Cell”), sendo a principal responsável pelo transporte das águas da termoclina das latitudes médias para a região equatorial do Atlântico (Schott et al., 2004).

A região da borda oeste de Atlântico tropical é também caracterizada, entre outros, pela existência da ressurgência equatorial na região da cSEC. A ressurgência equatorial está localizada a 1°S. Ela aparece em abril-maio no sul do equador devida a uma intensificação dos ventos de sul (Voituriez, 1981a). A intensificação do vento sul no verão boreal, durante o qual a monção Africana se manifesta no continente, pode explicar a presença da língua de água fria observada a partir de junho a outubro no entorno do equador e também o fortalecimento da Corrente da Guiné (CG) para o leste (Wauthy, 1983). O principal mecanismo proposto para explicar a ressurgência equatorial é a divergência de Ekman. De fato, Philander e Pacanowski (1986) já mostravam que a ação eólica ao longo do equador determina a resposta da superfície da camada equatorial.

2.2.2. A temperatura da superfície do mar

A Temperatura da Superfície do Mar (TSM) é uma das variáveis de estado características do oceano que desempenha um papel fundamental com relação à variabilidade do clima e à troca de massa e de gases com a atmosfera.

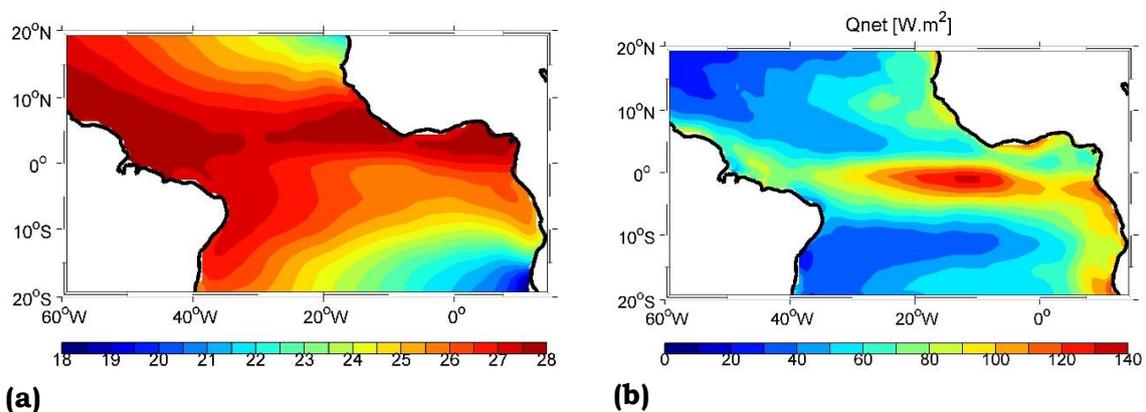


Figura 2.3. Distribuição horizontal da média anual: (a) temperatura da superfície do mar (TSM, °C) (1958-2010); (b) fluxo líquido de radiação (Qnet, em W/m², positivo para baixo) (1984-2008). Valor positivo do Qnet indica um ganho de energia para o oceano. Fonte: Hounsou-Gbo (2015).

Por receberem uma importante quantidade de radiação solar, as regiões tropicais são globalmente caracterizadas por altos valores de TSM em relação às regiões polares e subpolares. Zonalmente, a TSM nos trópicos é globalmente mais baixa na parte leste (para ambos os hemisférios) do que na parte oeste, principalmente fora das latitudes equatoriais (Fig. 2.3a). Nas duas regiões de TSM fria, que são localizadas na parte leste da bacia, próximo à costa Africana (regiões de ressurgência costeira), predomina o componente meridional do vento superficial. Na região equatorial tem-se a presença de água com temperatura mais elevada (>27°C), localizada abaixo da ZCIT, que se desloca latitudinal ao longo do ano. Nessa região as águas mais quentes são encontradas na parte ocidental da bacia, onde a termoclina é mais profunda.

Com o deslocamento da ZCIT para o norte, resultante da intensificação dos alísios de sudeste durante o final da primavera boreal (Gunnar, 1962), denota-se o desenvolvimento da Língua Fria do Atlântico (“Atlantic Cold Tongue” - ACT) na porção leste da bacia e no Golfo da Guiné, com temperaturas geralmente inferiores a 25°C de Junho a Agosto. Na área da ACT, a TSM máxima ocorre na primavera boreal, quando a ZCIT encontra-se próxima do equador (Picaut, 1983; Okumura and Xie, 2004). O aparecimento e posterior estabelecimento da ACT é principalmente associado à intensificação dos alísios de sudeste, durante o final da primavera boreal (Marin et al., 2009; de Coëtlogon et al., 2010). Esta intensificação eólica induz um incremento de cisalhamento no sistema de correntes superficiais e subsuperficiais da região equatorial, arrastando as águas subsuperficiais da termoclina para a superfície via bombeamento de Ekman (Brandt et al., 2011; Jouanno et al., 2011). Em valores médios anuais o Atlântico tropical ganha energia em toda sua bacia. Este balanço de energia na superfície do oceano é dado pela eq. (2.1) a seguir:

$$Q_{net} = SWR - LWR - LHF - SHF \quad (2.1)$$

onde Q_{net} (W/m^2) representa o ganho ou a perda de energia para o oceano, SWR é a “ShortWave Radiation”, LWR a “LongWave Radiation”, LHF o “Latent Heat Flux” e SHF o “Sensible Heat Flux”. Q_{net} e SWR são positivos para baixo (ganho de calor para o oceano) e LWR, LHF e SHF são positivos para cima (perda de calor do oceano).

A partir da Fig. 2.3 verifica-se a variação de Q_{net} domina essencialmente a variabilidade da TSM no Atlântico tropical ao norte de 10°N (entre 10°-20°N) e ao sul de 5°S (entre 5°-20°S), enquanto a TSM na região equatorial é bastante influenciada pela dinâmica oceânica (Yu et al., 2006). Os maiores ganhos são observados na parte leste (>80 W/m^2), com valores máximos (>100 W/m^2) na região da ACT, onde a variabilidade sazonal da TSM é elevada. Já os menores ganhos de energia ocorrem no setor oeste, com os valores mínimos (<40 W/m^2) entre 10°-20°N (Hemisfério Norte - HN) e 10°-20°S (Hemisfério Sul - HS). A Fig. 2.4 a seguir traz a distribuição média anual dos termos de radiação constantes da eq. (2.1).

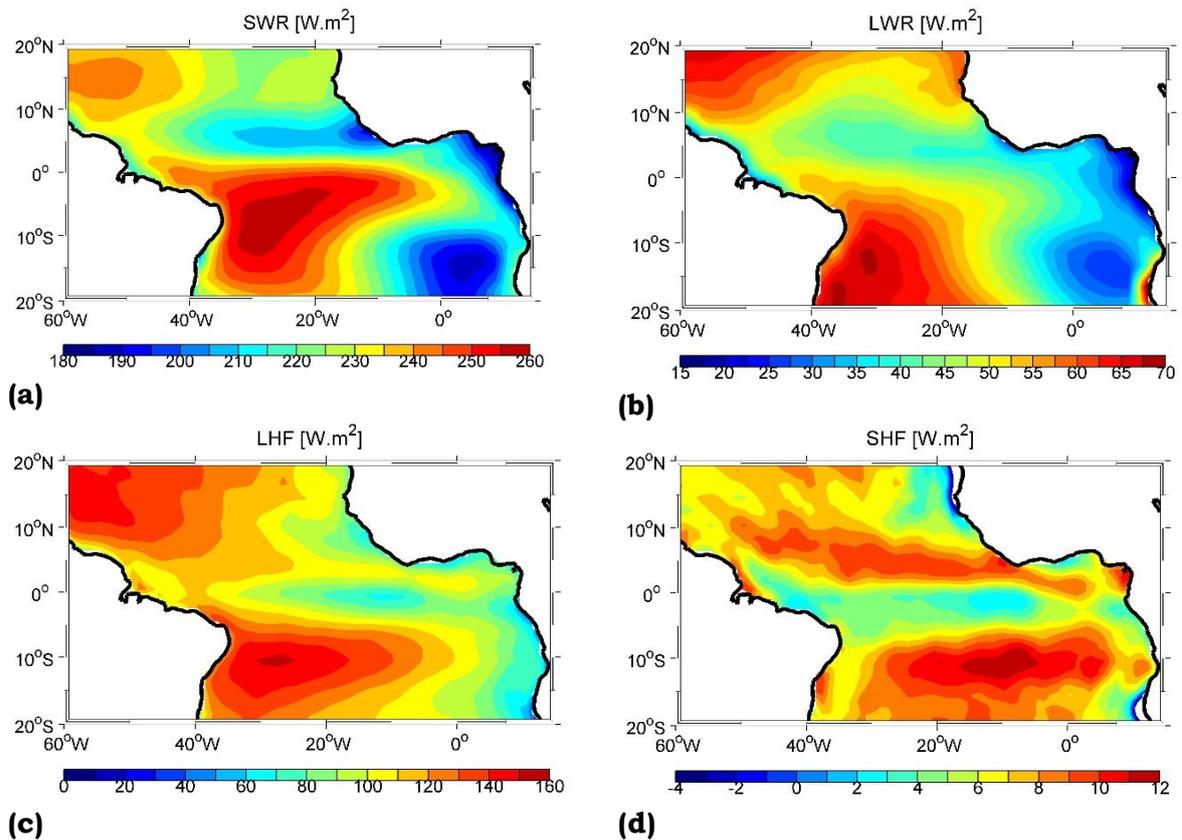


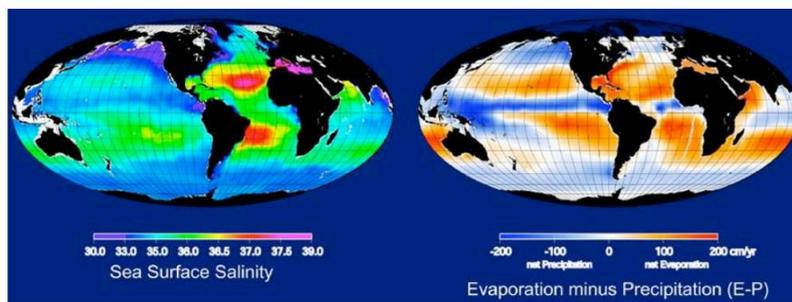
Figura 2.4. Distribuição horizontal da média anual (1984-2008): (a) radiação de onda curta (SWR, em W/m², positivo para baixo); (b) radiação de onda longa (LWR, em W/m², positivo para cima); (c) fluxo de calor latente (LHF, em W/m², positivo para cima); d) fluxo de calor sensível (SHF, em W/m², positivo para cima). Fonte: Hounsou-Gbo (2015).

Uma análise da ordem de grandeza dos termos da Fig. 2.4 indica claramente que a principal fonte de energia que aquece a superfície do oceano Atlântico tropical é a radiação solar (Fig. 2.4a), sobretudo constituída por SWR, com destaque para a sua borda oeste.

2.2.3. A salinidade da superfície do mar

A salinidade da superfície do mar (SSM) é essencialmente modulada na interface ar-mar pelos fenômenos de Evaporação (E), que tendem a aumentar a salinidade, e de Precipitação (P), que tendem a diminuí-la. Os aportes fluviais de água doce são ligados às condições climáticas observadas na superfície. A Fig. 2.5a, a seguir, apresenta a distribuição média de SSM nos oceanos (esquerda) e o e o fluxo de água doce na interface oceano-atmosfera (Evaporação-Precipitação - (E-P), direita).

a)



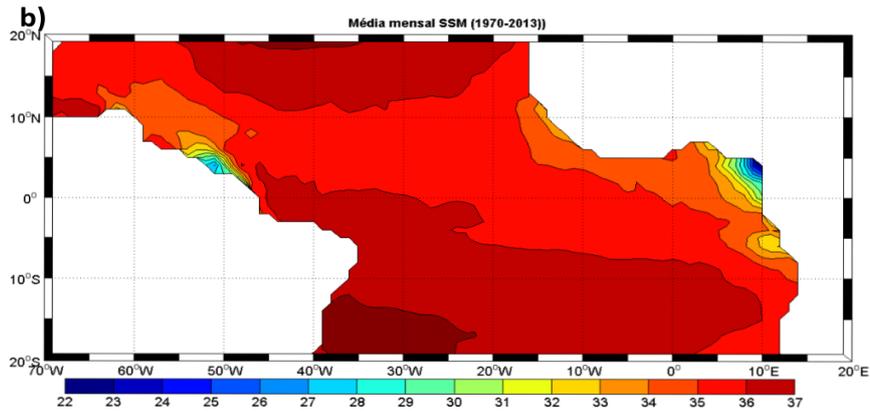


Figura 2.5. a) Relação entre salinidade da superfície do mar (SSM, à esquerda) e o fluxo de água doce na interface oceano-atmosfera (Evaporação-Precipitação, em cm.ano⁻¹, à direita). Fonte: www.salinityremotesensing.ifremer.fr/sea-surface-salinity/salinitydistribution-at-the-ocean-surface; b) Distribuição horizontal média de SSM (1970-2013). Fonte: Reverdin et al. (2007)

Valores positivos de (E-P) indicam regiões de alta evaporação e valores negativos correspondem às regiões de elevada precipitação. Esta figura traduz claramente a influência da precipitação induzida pela presença da ZCIT na banda equatorial, bem como a preponderância da Evaporação nas latitudes subtropicais.

A distribuição média de SSM no Atlântico tropical (1970-2013) é apresentada na Fig. 2.5b, obtida a partir da versão atualizada a partir da metodologia de Reverdin et al. (2007).

A região de oceano Atlântico tropical é também influenciada pelos maiores aportes de água doce de origem continental (Fig. 2.6). Próximo às costas (e até mesmo longe delas), a descarga significativa de rios desempenha um papel importante no balanço de sal. Para o Atlântico tropical afluem alguns dos maiores rios do planeta. Os rios Amazonas, Congo e Orinoco, por exemplo, representam os três maiores rios do mundo em termos de fluxo continental de água doce, com descargas média de 5.400 km³.ano⁻¹, 1.270 km³.ano⁻¹ e 1.000 km³.ano⁻¹, respectivamente (Dai et al., 2009). A tabela a seguir apresenta a localização e as vazões médias dos principais rios afluindo para o Atlântico tropical. Estes rios, e em particular o Amazonas, modificam

sensivelmente o balanço de sal e os ciclos biogeoquímicos das regiões costeiras e oceânicas sob a influência de suas plumas. Conforme veremos mais adiante, estes aportes continentais exercem influência na variabilidade dos parâmetros superficiais de CO₂ em grandes extensões do Atlântico tropical. Alguns dos valores das vazões são obtidos a partir dos valores médios das bases da climatologia disponibilizados por Araújo et al.(2014).

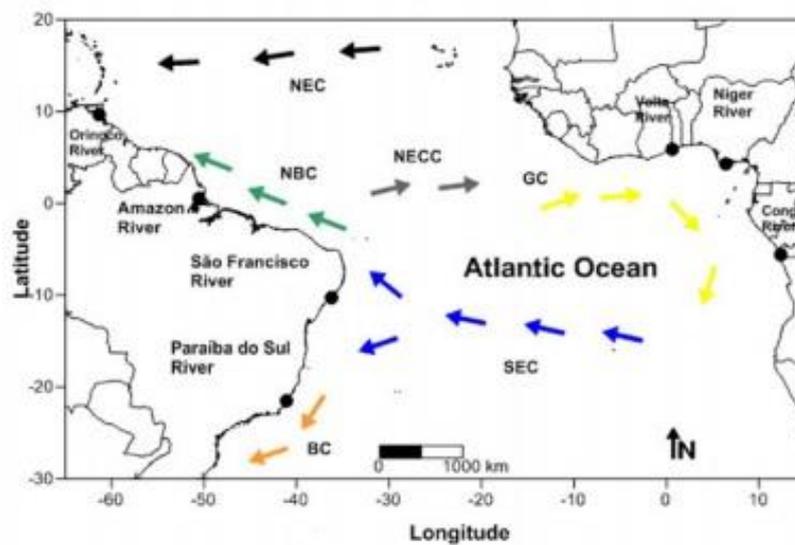


Figura 2.6. Localização dos principais rios na região do oceano Atlântico Tropical. Fonte: Araújo et al. (2014).

Tabela 2.1. Principais rios afluindo para o Atlântico tropical. Alguns destes valores são convertidos a partir das médias calculadas a partir de dados das vazões de Araújo et al.(2014)

| Rios | Latitude | Longitude | Vazão média (km ³ .ano ⁻¹) |
|----------------|----------|-----------|---|
| Amazonas | 0,5°N | 50,5°W | 5.400 |
| Orinoco | 9,5°N | 61,5°W | 1.170 |
| São Francisco | 1,5°S | 37,5°W | 58 |
| Paraíba do Sul | 21,6S | 41,0 | 26 |
| Congo | 5,5°S | 12,5°E | 1.270 |
| Niger | 5,5°N | 6,5°E | 149 |
| Volta | 6,5°E | 0,5°E | 28 |

Estes rios representam, por si mesmos, mais de 20% das descargas de todos os rios do planeta. Apenas para exemplificar da extensão desta influência, a Fig. 2.7 a seguir apresenta a distribuição horizontal de concentração de Clorofila *a* (mg m⁻³, escala logarítmica), média para os meses de Agosto/Setembro (2003-2012), ressaltando-se a área oceânica sob influência significativa da pluma do rio Amazonas (quadrado preto). Nestes meses ocorre a retroflexão da NBC, que alimenta a NECC, transportando boa parte das águas amazônicas para leste.

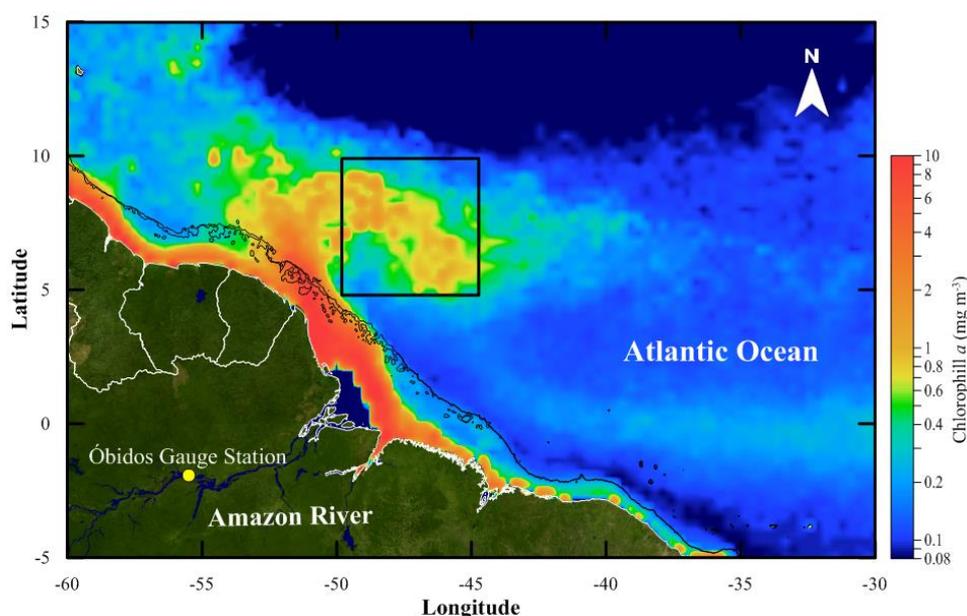


Figura 2.7. Distribuição horizontal de concentração de Clorofila *a* (mg m⁻³, escala logarítmica), média para os meses de Agosto/Setembro (2003-2012), ressaltando-se a área oceânica sob influência significativa da pluma do rio Amazonas (quadrado preto). A isóbata 200m é traçada ao longo da costa. Fonte: Tyaquiçã et al. (2016).

2.3. Ciclo do Carbono nos Oceanos

O carbono está presente na atmosfera essencialmente na forma de gás carbônico (CO₂). Ele é continuamente trocado entre atmosfera e oceano. Na água do mar, a química do CO₂ é complexa, uma vez que o dióxido de

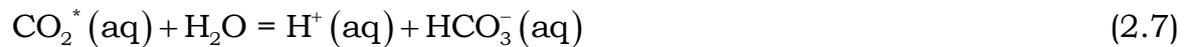
carbono é um diácido fraco e que, após a dissociação, forma íons bicarbonato (HCO₃⁻) e carbonatos (CO₃²⁻), de acordo com as seguintes reações:



onde os índices (g) e (aq) representam a fase gasosa e a fase aquosa, respectivamente (Millero et al., 2007). H⁺ representa a concentração do íon hidrogênio.

A distinção entre as formas H₂CO_{3(aq)} e CO_{2(aq)} é difícil de obter por métodos analíticos. Assim, é habitual agrupar as concentrações de CO_{2(aq)} e H₂CO_{3(aq)} juntas e expressar a soma como a concentração de uma espécie hipotética CO_{2(aq)}*.

As reações 2.2, 2.3 e 2.4 são redefinidas em termos de estas espécies:



As relações de equilíbrio entre as concentrações destas diferentes espécies podem ser quantificadas de acordo com a solubilidade molar K₀ (Lei de Henry):

$$K_0 = \frac{\text{CO}_2^*}{p\text{CO}_2} \quad (2.8)$$

onde, K₀ é a constante de solubilidade de CO₂ na água do mar (mol kg⁻¹ atm⁻¹). CO₂* é a concentração do CO₂ na água do mar e, pCO₂ é a pressão

parcial de CO₂ (Millero et al., 2007). O valor na superfície depende da temperatura e da salinidade da água do mar. Esta constante pode ser calculada através da fórmula de Weis (1974):

$$\ln K_0 = A_1 + A_2 (100/T) + A_3 \ln(T/100) + S [B_1 + B_2(T/100) + B_3 (T/100)^2] \quad (2.9)$$

O CO₂* se dissocia na água de acordo com:



e,



onde as condições de equilíbrio se quantificam mediante as constantes de dissociação ou acidez:

$$K_1 = \frac{[\text{H}^+][\text{HCO}_3^-]}{[\text{H}_2\text{CO}_3^*]} \quad (2.12)$$

e

$$K_2 = \frac{[\text{H}^+][\text{CO}_3^{2-}]}{[\text{HCO}_3^-]} \quad (2.13)$$

As constantes de equilíbrio estequiométrico dependem da temperatura, pressão e salinidade a são convencionalmente denotadas por K₁ e K₂ (Millero et al., 2007). A soma das formas dissolvidas CO₂, HCO₃⁻, e CO₃²⁻, é chamada de carbono inorgânico total dissolvido (C_T).

$$C_T = [\text{CO}_2^*] + [\text{HCO}_3^-] + [\text{CO}_3^{2-}] \quad (2.14)$$

Uma quantidade adicional essencial para a descrição do sistema carbonato é a alcalinidade, que está diretamente relacionada com o balanço das cargas iônicas na água do mar.

Pode-se dizer que, enquanto C_T mantém o controle do carbono, a alcalinidade mantém o controle das cargas iônicas (Zeebe-Gladrow e Wolf, 2001).

A alcalinidade dos carbonatos (AC) é definida como:

$$CA = [\text{HCO}_3^-] + 2[\text{CO}_3^{2-}] \quad (2.15)$$

onde o íon carbonato, CO₃²⁻, é duplamente contabilizado porque tem duas cargas negativas. Note-se que o tratamento atual da alcalinidade é uma simplificação e que a alcalinidade dos carbonatos é parte da alcalinidade total (TA), que também inclui os compostos de boro e outros (ver equação 2.16).

$$TA = [\text{HCO}_3^-] + 2[\text{CO}_3^{2-}] + [\text{B}(\text{OH})_4^-] + [\text{OH}^-] - [\text{H}^+] + \text{componentes menores} \quad (2.16)$$

As concentrações das espécies químicas em solução são expressadas em mol.kg⁻¹.

O HCO₃⁻ e CO₃²⁻ representam aproximadamente 98% de TA quando o pH = 8,1.

O conceito de TA de uma amostra de água do mar é definida como o número de moles do íon hidrogênio equivalente ao excesso de aceitadores de prótons em relação aos prótons doadores em um quilograma de esta amostra (DOE, 1994). Em resumo, a TA de uma amostra de água do mar é uma forma de relação de conservação de massa do íon hidrogênio.

A TA é muitas vezes considerada como um marcador passivo e tem uma boa correlação com a salinidade, exceto na presença de organismos que formam o carbonato de cálcio para a formação dos seus esqueletos. De fato, estes organismos utilizam os íons de CO₃²⁻ e íons de cálcio, causando uma diminuição significativa da TA.

O pH é definido por:

$$\text{pH} = -\log [\text{H}^+] \quad (2.17)$$

onde a concentração de íons de hidrogênio [H⁺] é expressa em mol kg⁻¹ (DOE, 1994).

Com base neste equilíbrio, o aporte de CO₂ por transferência da atmosfera, e a respiração ou oxidação da matéria orgânica transforma CO₃²⁻ em HCO₃⁻ causando uma diminuição do pH. Por outro lado, uma diminuição de CO₂ causa um aumento do pH e o seguinte equilíbrio transforma os carbonatos, o que pode ser expresso por:



As águas do oceano são básicas (pH>7) (IPCC, 2007). Sómente a partir de um íon de concentração de H⁺ (aproximadamente 3 mmol kg⁻¹) na água do mar que seu pH começa a cair acentuadamente (Zeebe-Gladrow e Wolf, 2001). O sistema de carbonato é, portanto, ao contrário a uma mudança muita brusca de pH da água do mar. Este é o que se chama efeito tampão ou *buffer* da água do mar.

As quantidades introduzidas acima são usadas para descrever quantitativamente o sistema carbonato na água do mar.

Os quatro parâmetros do sistema carbonato que podem ser determinados analiticamente são: C_T, TA, pH e pCO₂. O conhecimento de dois deles permite-nos calcular a composição química dos carbonatos de uma amostra de água do mar.

Vale de salientar que a pressão parcial de CO₂ (pCO₂) atribuída a uma amostra de água do mar indicada acima, refere-se à pCO₂ na fase gasosa que está em equilíbrio com a água do mar. Uma vez que a pCO₂, ou mais precisamente a fugacidade, foi determinada, pode-se usar a lei de Henry para calcular a concentração de CO₂ dissolvido na solução e usá-la como uma variável principal. Nos podemos calcular as diferenças de pCO₂ entre o oceano e a atmosfera e usar a diferença para estimar o fluxo líquido

ar-mar do CO₂. A fugacidade (fCO₂) é aproximadamente 3 a 4% menor que a pressão de pCO₂. Em resumo, fCO₂ e pCO₂ tem quase os mesmos valores porque a pressão parcial é estritamente uma função monótona da fugacidade, o equilíbrio pode também ser caracterizado pela igualdade das pressões parciais.

2.4. Processos que Afetam a Variação dos Parâmetros de CO₂ na Superfície dos Oceanos

Vários processos afetam os parâmetros do carbono (TA, DIC, pH, pCO₂) nas águas superficiais do oceano. Estes são essencialmente processos termodinâmicos (temperatura), biológicos (clorofila, nutrientes e fotossíntese), a troca gasosa na interface oceano-atmosfera, e movimentos de diferentes massas de água (advecção e/ou difusão horizontal e/ou vertical).

A salinidade geralmente tem uma influência importante sobre a variabilidade da alcalinidade da água de superfície, em comparação com a da temperatura. Nos oceanos subtropicais, cerca de 80% (ou até mais) da variabilidade da TA está ligada a alterações de SSM induzidas pelo balanço hídrico superficial (Millero et al., 1998). O balanço hídrico aqui referenciado é resultado de aportes por precipitação, descargas fluviais continentais e perdas de volumes de água por evaporação. O aporte fluviais e pluviométricos de águas doces modificam a salinidade e, em consequência, também modifica a TA (Brewer e Goldman, 1976; Brewer et al., 1986; Millero et al., 1998).

A pressão pCO₂ da superfície do oceano é influenciada pela troca de CO₂ na interface ar-mar, pelas variações de temperatura e salinidade, e pela atividade biológica. Por exemplo, durante o aquecimento da massa de água, a solubilidade do gás é reduzida. Isto significa que a pCO₂ da superfície de água do mar aumenta enquanto a solubilidade diminui. Os oceanos têm, assim, a tendência de liberar o gás de CO₂ para a atmosfera

na região equatorial (mais quente), enquanto que as regiões de altas latitudes atuam globalmente como sumidouros de CO₂ atmosférico. Takahashi et al. (1993) verificaram, por exemplo, que a variação de $p\text{CO}_2$ devida à temperatura é de 4,23% °C⁻¹ no Atlântico Norte. Esta variação (4,23%) tem sido considerada aproximadamente constante, independente da temperatura e da composição química da água do mar, sendo expressa pela seguinte fórmula:

$$p\text{CO}_2 (\text{TSM}_2) = p\text{CO}_2 (\text{TSM}_1) * \exp (0,0423 * [\text{TSM}_2 - \text{TSM}_1]) \quad (2.19)$$

onde TSM_1 é a temperatura inicial da massa de água e TSM_2 representa a temperatura final da massa de água.

Os processos que afetam os parâmetros de carbono atuantes na superfície dos oceanos foram descritos nos trabalhos de Tréguer e Jacques (1986) e de Lalli e Parsons (1993), entre outros. O fitoplâncton, sob disponibilidade de luz (camada eufótica), e na presença de nutrientes, produz matéria orgânica através da fotossíntese. Isto pode provocar uma diminuição de CO₂ na superfície dos oceanos. Parte do fitoplâncton é então consumido por pastejo zooplânctônico, que poderá, por sua vez, ser consumido por espécies superiores da cadeia trófica. Ao longo de todo este processo verifica-se uma transferência de energia e de massa (i.e., carbono orgânico) dos níveis inferiores aos níveis superiores da cadeia. Parte do carbono transferido, entretanto, retorna diretamente para o meio líquido através da respiração e da mortalidade destas espécies, com a degradação da matéria orgânica, devolvendo nutrientes (i.e., C_T) que por suas vezes se renovam em nova produção de matéria orgânica via fotossíntese. Os nutrientes podem também ser devolvidos para a camada eufótica através de processos físicos, tais como transporte advectivo e/ou difusivo, horizontal ou vertical (ressurgência). A soma da nova produção e da produção regenerada de matéria orgânica é chamada produção primária total.

Ao utilizar nutrientes, a atividade biológica via a fotossíntese modifica o equilíbrio eletroquímico no meio líquido, causando uma diminuição da reserva alcalina dos carbonatos (cargas de CO₃²⁻ e de íons HCO₃⁻), e uma ligeira diminuição da TA. Em contrapartida, a respiração tende a neutralizar este efeito (aumento de TA), de modo a reduzir a variação líquida de TA. O efeito principal da atividade biológica é, portanto, a redução de C_T. Isto é acompanhado por uma redução na quantidade de íons HCO₃⁻, e por um aumento nos íons CO₃²⁻ que conduz assim numa tendência de redução de pCO₂ na superfície.

A Fig. 2.8 a seguir traz um esquema relacionando aos conjunto dos processos influentes em dois importantes parâmetros do sistema carbonato na camada superficial dos oceanos, como alcalinidade total (TA) e carbono inorgânico dissolvido (DIC ou C_T). A importância destes dois parâmetros é tão evidente, que muitos destes processos podem ser inferidos pela simples análise das alterações na TA e C_T que lhes são associados. Assumindo que a temperatura permanece constante, as principais características são as seguintes:

- A absorção ou a degaseificação de CO₂ pelo oceano provoca uma mudança em C_T (bem como a pCO₂) sem alterar a TA;
- A atividade biológica através da fotossíntese e da respiração altera tanto a TA (ligeiramente), quanto o C_T;
- A formação de um mole de carbonato de cálcio por organismos marinhos diminui tanto a TA quanto o C_T em uma proporção de 1:2.

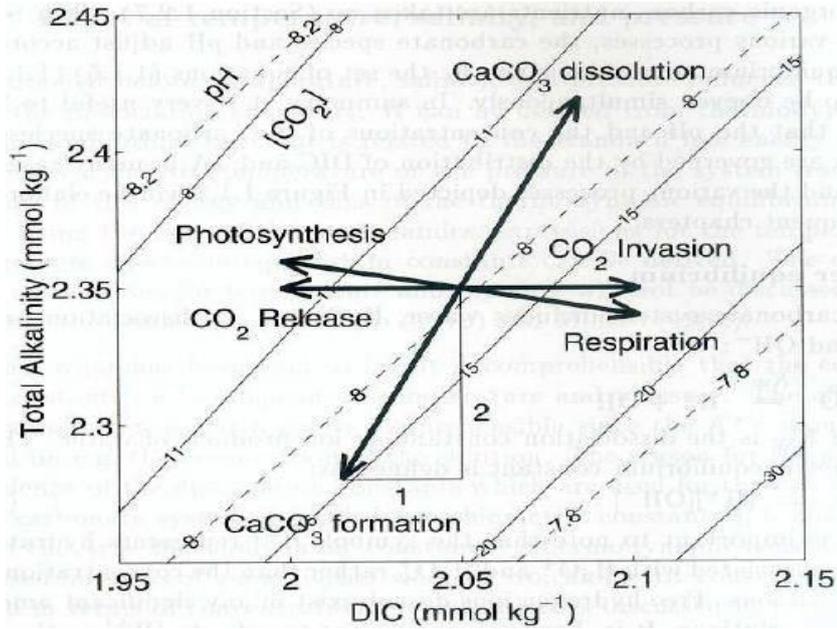


Figura 2.8. Efeitos sobre o TA e C_T da formação/dissolução de carbonato de cálcio, biologia (fotossíntese/respiração) e de absorção e liberação de gases de CO₂ pelo oceano na temperatura constante. As isolinhas representam os contornos de mesmos valores de pH (linhas pontilhadas) e de CO₂ (mmol kg⁻¹) (linhas cheias) em função da TA e DIC (C_T). Fonte: Zeebe-Gladrow e Wolf (2001).

Capítulo 3

Bases de Dados e Métodos

3.1. Alcalinidade Total (TA), Carbono Inorgânico Dissolvido (C_T) e Fugacidade do CO₂ (fCO₂)

Os dados de alcalinidade (TA) e carbono inorgânico dissolvido (C_T) utilizados neste estudo foram obtidos a partir de 35 cruzeiros oceanográficos realizados na região do Atlântico tropical oeste (60°-20°W, 20°S-20°N), no período Março 1982 a Março 2014. Estes cruzeiros são decorrentes de diferentes projetos nacionais e internacionais (Brasil, França, Alemanha e EUA), quando cerca de 1.260 medições/amostras superficiais (0 a 10 m) de TA, C_T, SSM, TSM foram obtidas, conforme apresentado a seguir na Fig. 3.1 e na Tab. 3.1.

A partir dos dados de TSM, SSM, TA e C_T é possível inferir os valores de fugacidade de dióxido de carbono (fCO₂) (Bonou et al., 2016). Com o objetivo de comparar os resultados das parametrizações propostas neste trabalho com as medições realizadas *in situ*, foram utilizadas as informações disponibilizadas na base de dados “Surface Ocean Carbon Atlas – SOCAT” (Bakker et al., 2014).

Variabilidade dos parâmetros de CO₂ no Atlântico tropical

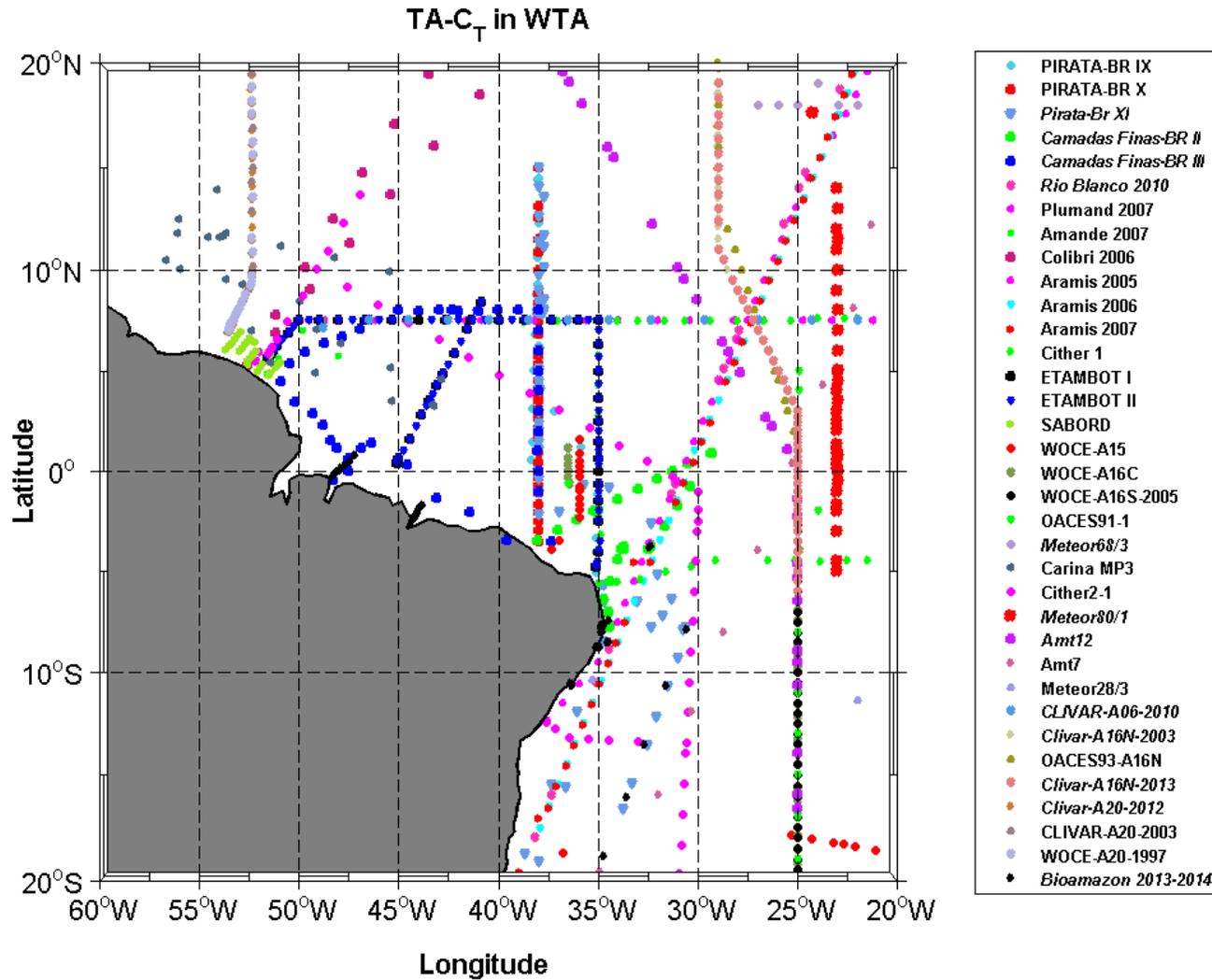


Figura 3.1. Trajetos dos cruzeiros realizados na região do Atlântico tropical oeste, com a localização das amostragens SST, SSM, C_T e TA. Fonte: Bonou et al. (2016).

Variabilidade dos parâmetros de CO₂ no Atlântico tropical

Tabela 3.1. Cruzeiros oceanográficos realizados na borda oeste do Atlântico tropical.

| Cruzeiro | Período | Navio | Referência | Metodologia | | Precisão/Acurácia | |
|------------------|-----------------|-----------------------------|-------------------------------|-----------------|----------------|----------------------------|---|
| | | | | TA ^a | C _T | TA(μmol kg ⁻¹) | C _T (μmol kg ⁻¹) |
| WOCE-A16C (SAVE) | Mar.- Abr.1989 | <i>R/V MELVILLE</i> | Takahashi et al. (1989) | - | SOMMA | ±2 /±2 | ±2 /±2 |
| OACES91_A16S | Jul.- Set. 1991 | <i>R/V Malcom Balbridge</i> | Wanninkhof et al. (1991) | - | Colorimetria | - | - |
| CITHER 1 | Jan.- Mar. 1993 | <i>R/V Atalante</i> | Oudot et al. (1995) | - | Cromatografia | - | - |
| OACES93_A16N | Jul.- Ago. 1993 | <i>R/V Malcom Balbridge</i> | Wanninkhof et al. (1993) | Um point | SOMMA | - | - |
| CITHER 2-1 | Jan.- Mar. 1994 | <i>R/V Maurice Ewing</i> | Rios et al. (2005) | - | SOMMA | ±1,2/±1.2 | ±1,64/±1,64 |
| Meteor 28 | Abril 1994 | <i>R/V Meteor</i> | Johson et al. (2002) | Completo | SOMMA | ±1,7/±1.7 | ±1,7/±1,7 |
| WOCE-A15 | Abr.-Maio 1994 | <i>R/V KNORR</i> | Goyet et al. (1995) | Completo | Colorimetria | - | - |
| ETAMBOT I | Set.- Out. 1995 | <i>R/V Le Noroît</i> | Ternon et al. (2000) | - | Cromatografia | - | - |
| ETAMBOT II | Abr.-Maio 1996 | <i>R/V Le Noroît</i> | Ternon et al. (2000) | - | Cromatografia | ±1,7/- | - |
| SABORD | Maio 1996 | <i>R/V Antea</i> | Ternon et al. (2000) | - | Colorimetria | - | - |
| WOCE-A20-1997 | Jul.-Ago. 1997 | <i>R/V Knorr</i> | Johnson et al.(2003) | - | SOMMA | ±1,0/±1.0 | -/±1,0 |
| AMT7 | Set-Out. 1998 | <i>RRS James Clark Ross</i> | Lefèvre et al. (2002) | - | SOMMA | - | - |
| CARINA - MP3 | Jun.- Ago. 2001 | <i>R/V Knorr</i> | Yager et al. (2006) | Completo | SOMMA | ±2,39/±2,39 | - |
| AMT12 | Maio- Jun. 2003 | <i>RRS James Clark Ross</i> | Jickells, T. (2003) | Completo | SOMMA | ±0,8/- | ±0,7/- |
| CLIVAR-A16N-2003 | Jun.- Aug. 2003 | <i>R/V Ronald H. Brown</i> | Peltola et al.(2005) | Completo | Colorimetria | - | - |
| CLIVAR-A20-2003 | Set.- Out. 2003 | <i>R/V Knorr</i> | Feely et al. (2008) | Completo | SOMMA | ±0,4/±1,5 | ±1,0/±1,7 |
| WOCE-A16S-2005 | Jan.-Fev. 2005 | <i>R/V Ronald H. Brown</i> | Wanninkhof et al. (2006) | Completo | Colorimetria | ±0,3/- | ±0,3/- |
| ARAMIS 2005 | Out. 2005 | <i>MN Monte Olivia</i> | Lefèvre et al. (2008) | Completo | Potenciometria | -/±3 | -/±3 |
| Colibri 2006 | Fev.- Mar. 2006 | <i>MN Colibri</i> | Lefèvre et al. (2010) | Completo | Potenciometria | -/±3 | -/±3 |
| ARAMIS 2006 | Maio 2006 | <i>MN Monte Olivia</i> | Lefèvre et al. (2008) | Completo | Potenciometria | -/±3 | -/±3 |
| Meteor 68/3 | Jul.- Aug. 2006 | <i>R/V Meteor</i> | Körtzinger e Steinhoff (2012) | Completo | SOMMA | - | - |
| ARAMIS 2007 | Abr. 2007 | <i>MN Monte Olivia</i> | Lefèvre et al. (2008) | Completo | Potenciometria | -/±3 | -/±3 |
| PLUMAND 2007 | Out. 2007 | <i>R/V Antea</i> | Lefèvre et al. (2010) | Completo | Potenciometria | -/±3 | -/±3 |
| AMANDES 2007 | Out.-Nov. 2007 | <i>R/V Antea</i> | Lefèvre et al. (2010) | Completo | Potenciometria | -/±3 | -/±3 |
| PIRATA-BR IX | Abr.-Maio 2009 | <i>NOc. Antares</i> | Lefèvre et al. (2014) | Completo | Potenciometria | -/±3 | -/±3 |
| Meteor 80/1 | Out.-Nov. 2009 | <i>R/V Meteor</i> | Kortzinger et al. (2012) | Completo | SOMMA | - | - |
| PIRATA-BR X | Jul- Aug. 2010 | <i>NOc. Antares</i> | Lefèvre et al. (2014) | Completo | Potenciometria | -/±3 | -/±3 |
| CLIVAR-A06-2010 | Abr.-Maio 2010 | <i>R/V Hesperides</i> | Rios et al. (2012) | Um ponto | SOMMA | - | -/±0,7 |

Variabilidade dos parâmetros de CO₂ no Atlântico tropical

| | | | | | | | |
|----------------------|---------------------|----------------------------|--------------------------|----------|----------------|----------|------------|
| Rio Blanco 2010 | Out.-Nov. 2010 | <i>MN Rio Blanco</i> | Este estudo | Completo | Potenciometria | -/±3 | -/±3 |
| PIRATA-BR XI | Aug.-Out. 2011 | <i>NOc. Antares</i> | Este estudo | Completo | Potenciometria | -/±3 | -/±3 |
| CLIVAR-A20-2012 | Abr.- Maio 2012 | <i>R/V Knorr</i> | Wanninkhof et al. (2013) | Completo | Colorimetria | - | - |
| Camadas Finas-BR II | Set.-Oct. 2012 | <i>NHo. Cruzeiro Sul</i> | Este estudo | Completo | Potenciometria | -/±3 | -/±3 |
| Camadas Finas-BR III | Out.-Nov. 2012 | <i>NHo. Cruzeiro Sul</i> | Este estudo | Completo | Potenciometria | -/±3 | -/±3 |
| CLIVAR-A16N-2013 | Ago. 2013 | <i>R/V Ronald H. Brown</i> | Baringer et al.(2014) | Completo | SOMMA | 1,8/±2,2 | 1,69/±1,61 |
| Bioamazon 2013-14 | Abr. 2013-Mar. 2014 | <i>Diferentes navios</i> | Este estudo | Completo | Potenciometria | - | - |

3.2. Dados Complementares de Temperatura (TSM) e Salinidade da Superfície do Mar (SSM)

Quando necessário (ausência de medições), informações mensais de TSM foram obtidas a partir da base de dados “Objectively Analyzed air-sea Fluxes Project – OAFlux” (1°x1° resolução), que se encontram disponíveis para o período 1958-2012 no site oafux.whoi.edu, do “Woods Hole Oceanographic Institution – WHOI”. O OAFlux fornece um produto sintetizado gerado a partir das reanálises NCEP1, NCEP2, ERA40 e ERA (Yu e Weller, 2007; Yu et al., 2008).

No caso da salinidade da superfície do mar, valores médios mensais foram obtidos através da análise objetiva de observações/medidas de SSM realizadas voluntariamente a partir de navios mercantes (Reverdin et al., 2007). Neste caso foi utilizada a climatologia atualizada para o período 1970-2013, com uma grade de resolução de 1° x 1°.

3.3. Concentração Superficial de Nutrientes Dissolvidos e de Clorofila (Chl-a)

As concentrações de nitratos, fosfato e silicato utilizadas neste trabalho são oriundas da base de dados “World Ocean Atlas 2013 – WOA 2013 (www.nodc.noaa.gov/OC5/woa13/woa13data.html). Estes dados foram utilizadas para calcular C_T, com base nas relações propostas por Lee et al. (2000) que usam o nitrato para calcular o C_T normalizado. Os fosfato e silicato foram usados no uso de software de CO₂SYS (Lewis e Wallace, 1998). Já os valores de concentração superficial de Clorofila-a foram obtidos a partir da base de dados Aqua MODIS (2002 a 2013), com uma grade de resolução de 4 km (coastwatch.pfeg.noaa.gov/erddap/griddap/erdMHchlamday.html).

3.4. Metodologias Estatísticas

As relações empíricas entre parâmetros hidrológicos e biogeoquímicos foram uma das mais importantes contribuições deste trabalho. Para validar essas relações e para possibilitar comparações das relações propostas com outras expressões semelhantes da literatura, foram utilizadas inicialmente as ferramentas estatísticas simples, tais como o desvio padrão (σ), o erro quadrático médio (*rmse*), o desvio médio (*mbe*) e o coeficiente de correlação (r^2 ou R^2).

O desvio padrão foi utilizado para estimar a dispersão de um conjunto de dados medidos em relação ao valor médio deste conjunto de dados, ou seja, considerando um conjunto de n medidas: X_1, X_2, \dots, X_n , tem-se:

$$\bar{X} = \frac{1}{n} * \sum_{i=1}^n X_i \quad (3.1)$$

$$\sigma = \left[\frac{1}{n-1} * \sum_{i=1}^n (X_i - \bar{X})^2 \right]^{1/2} \quad (3.2)$$

O erro quadrado médio é definido como a diferença entre os valores previstos por um determinado modelo (Y_i) e os valores reais observados (X_i). Ele fornece uma medição não sistemática do desvio do modelo:

$$rmse = \left[\frac{1}{n-1} * \sum_{i=1}^n (X_i - Y_i)^2 \right]^{1/2} \quad (3.3)$$

Quando menor o valor de *rmse*, melhor a capacidade do modelo proposto em representar as observações. O desvio médio permite ainda obter um valor do desvio sistemático do modelo com relação à realidade, sendo dado por:

$$mbe = \frac{1}{n} * \left[\sum_{i=1}^n (X_i - Y_i) \right] \quad (3.4)$$

Por fim, o coeficiente de regressão indica a proporção da variação de Y que pode ser explicada pelas variações das observações X, sendo classicamente fornecido por:

$$r^2 = \frac{\left[\sum_{i=1}^n (x_i - \bar{X}) * (y_i - \bar{Y}) \right]^2}{\sum_{i=1}^n (x_i - \bar{X})^2 * \sum_{i=1}^n (y_i - \bar{Y})^2} \quad (3.5)$$

O r² (ou R²) possui valor entre 0 e 1. Quando maior for o coeficiente de correlação (mais próximo da unidade), melhor será a correlação entre as duas bases de dados.

A correlação de Spearman e Análise de Regressão foram também utilizadas, neste caso para identificar a “qualidade” das correlações entre as variáveis dos sistemas de carbono e os parâmetros físicos e/ou biogeoquímicos. Para comparar os valores de TA, C_T, SSM e TSM entre as diferentes regiões do Atlântico tropical oeste foi utilizado o Teste-t, na tentativa de identificar “províncias” distintas com relação aos parâmetros de carbono. Por fim o teste não-paramétrico de Mann-Kendall (Hamed et al., 1998) foi utilizado para detectar as tendências monotônicas nos valores de C_T.

Capítulo 4

Distribuição dos parâmetros de CO₂ no Atlântico tropical oeste

4.1. Caracterização dos parâmetros Físicos e dos parâmetros de carbono.

Nesta seção examinaremos as distribuições de TSM e SSM na borda oeste do Atlântico tropical e seus impactos sobre os parâmetros do sistema carbonato na região. O conteúdo deste Capítulo integrou um artigo científico já publicado, apresentado no Anexo I do documento.

Considerando a alta variabilidade espacial das propriedades termodinâmica resultantes das diferentes forçantes geofísicas agindo na região (correntes, massas d'água, aportes de calor e balanços hídricos superficiais), foi necessário, inicialmente, sub-dividir a área de estudo em sub-regiões. Para tal foram consideradas as distribuições do desvio padrão de anomalia mensal de SSM (SSMA) e da ação das principais correntes. O desvio padrão das anomalias foi calculado a partir da climatologia atualizada proposta por Reverdin et al. (2007) para o período 1970-2013, que evidencia as regiões de alta variabilidade de SSM (Fig. 4.1a), enquanto que as áreas de ação das diferentes correntes superficiais atuando na região já é bem conhecida (Stramma et al., 1995; Peterson e Stramma,

1991; Stramma, 1991; Rodrigues et al., 2007; Silva et al., 2009a., b; Fonseca et al., 2004; Garzoli et al., 2004; Góes et al., 2005). Assim procedendo, foi possível sub-dividir a borda oeste do Atlântico tropical (“Western tropical Atlantic – WTA”) em quatro sub-regiões (Fig. 4.1b), quais sejam: (i) pluma Amazônas, ao norte do equador, caracterizada pela maior variabilidade de SSM, com um desvio padrão de SSMA cerca de 4,2; (ii) região do NECC (3°-10°N, 42°-20°W), com uma menor variabilidade de SSM, desvio padrão de ~ 0,2. A precipitação devido à presença de ZCIT e a advecção de água doce da Amazônas são os principais fatores que explicam a variabilidade SSM na área do NECC; (iii) região do SEC (42W-20°W, 20°S-3°N); (iv) região do NEC (50°-20°W, 10°-20°N). Embora a SEC e a área NEC não apresentem altos desvios-padrão de SSMA (Fig. 4.1a), as análises estatísticas indicam uma diferença significativa de SSMA observada nestas duas regiões (teste t; $p = 0,0004$; $\alpha = 0,05$).

Em relação à temperatura da superfície do mar, a região da NEC apresenta a maior variabilidade, com um desvio padrão maior do que 0,5°C (Fig. 4.1b e c). A região da SEC inclui os ramos norte, centro e sul da SEC, sendo caracterizada pela presença de águas quentes, transportadas para o oeste, do continente Africano para o Brasil. Esta região apresenta um desvio padrão de anomalia de TSM da ordem de 0,4°C, que não é estatisticamente diferente da área de NEC (t-teste, $p = 0,17$; $\alpha = 0,05$). Com a região do SEC está localizado principalmente no hemisfério sul, a temperatura máxima ocorre em Março e mínima em Agosto-Setembro (Fig. 4.1c). Já para a região da NEC (hemisfério norte), o máximo TSM ocorre em Setembro-Outubro (Fig. 4.1c). O ciclo sazonal médio de TSM é semelhante nas regiões da pluma do Amazônas e da NECC, com amplitudes de variação inferiores a 2°C, e valores mínimos durante Fevereiro-Março e máximos em Setembro-Outubro (Fig. 4.1c).

Os valores médios e o desvio-padrão de SSM, TSM, TA, C_T e Clorofila a (Chl- a), calculados para as diferentes regiões do WTA, são apresentados na Tab. 4.1 a seguir.

Variabilidade dos parâmetros de CO₂ no Atlântico tropical

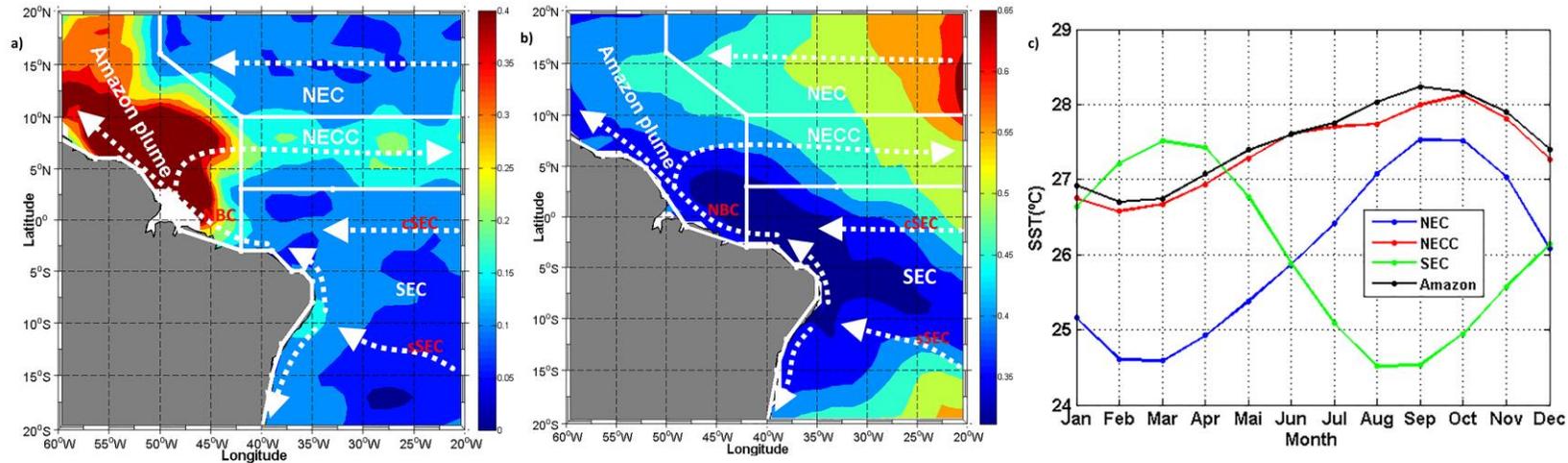


Figura 4.1. a) Desvio padrão de anomalias mensais de SSM. Anomalias calculadas em relação ao período 1970-2013. As linhas brancas delimitar as diferentes regiões, de acordo com a variabilidade das SSM e ação das correntes superficiais: regiões Pluma Amazônia, NECC, NEC e da SEC; b) Desvio padrão de anomalias mensais de TSM, calculadas em relação ao período 1958-2014; c) climatologia mensal de TSM para cada região. Os diferentes sistemas de corrente agindo na região são representados por linhas tracejadas em a) e b). Fonte: Bonou et al. (2016).

Tabela 4.1. Valores médios e desvios-padrão de SSM, TSM, TA, C_T e Clorofila a (Chl-a), calculados para as diferentes regiões do Atlântico tropical oeste. Sazonalidade austral. Os números indicados são para TA, CT, SSM e TSM.

| Região | Período | Numero | SSM | TSM (°C) | TA ($\mu\text{mol kg}^{-1}$) | C _T ($\mu\text{mol kg}^{-1}$) | Chl-a (mg.m^{-3}) |
|----------------|---------------------|--------|------------|------------|--------------------------------|--|------------------------------|
| Pluma Amazonas | Out.-Mar. (Inverno) | 130 | 34,5 ± 2,3 | 27,3 ± 0,6 | 2280 ± 138 | 1938 ± 119 | 0,4 ± 0,09 |
| | Abr.-Set. (Verão) | 196 | 31,0 ± 5,8 | 28,1 ± 0,7 | 2092 ± 338 | 1763 ± 279 | 0,7 ± 0,12 |
| NECC | Out.-Mar. (Inverno) | 85 | 35,4 ± 0,7 | 27,6 ± 1,1 | 2331 ± 54 | 1978 ± 45 | 0,1 ± 0,01 |
| | Abr.-Set. (Verão) | 132 | 35,2 ± 0,8 | 28,1 ± 0,8 | 2328 ± 48 | 1970 ± 42 | 0,1 ± 0,01 |
| NEC | Out.-Mar. (Inverno) | 44 | 36,2 ± 0,5 | 25,8 ± 1,1 | 2372 ± 34 | 2028 ± 28 | 0,1 ± 0,02 |
| | Abr.-Set. (Verão) | 131 | 36,3 ± 0,3 | 26,2 ± 0,9 | 2380 ± 16 | 2042 ± 23 | 0,1 ± 0,02 |
| SEC | Abr.-Set. (Inverno) | 174 | 36,4 ± 0,6 | 25,7 ± 1,1 | 2389 ± 50 | 2045 ± 40 | 0,1 ± 0,01 |
| | Out.-Mar.(Verão) | 176 | 36,6 ± 0,5 | 26,3 ± 0,9 | 2406 ± 32 | 2058 ± 22 | 0,1 ± 0,01 |

A região da pluma do Amazonas, onde são observados os menores valores de SSM, é também a região de menores médias de TA e C_T, comparado à demais regiões. Durante Maio-Junho (inverno austral), o Rio Amazonas atinge seus mais altos valores de descarga, o que corresponde ao maior fluxo de água doce para o WTA. A mistura de fluxo continental com água do mar leva a forte atividade biológica, o que explica o menor valor do C_T. Isto é devido a uma combinação do efeito termodinâmico (mistura de água do rio com água do mar) e a ação biológica dentro da pluma do rio, com o aumento progressivo da disponibilidade de luz à medida que a pluma adentra nas águas oceânicas (partículas suspensas sedimentadas no delta) (Cai et al., 2010).

A pluma do Amazonas é caracterizada por concentrações médias de Clorofila-a da ordem de 1,0 mg.m⁻³ (Subramanian et al., 2008). As maiores concentrações são encontradas entre Abril e Setembro, como era de se esperar (período que envolve as épocas de maiores descargas). Nas outras regiões do WTA, a concentração de Clorofila-a se mantém muita baixa ao longo de todo o ano, traduzindo a característica oligotrófica preponderante desta região oceânica.

Na região do NECC (3°-10°N, 40°-20 ° W), também influenciada pela precipitação induzida pela ZITC, o valor médio de SSM é 35,2 ± 0,8, o que é naturalmente mais elevado do que o observado na pluma Amazônica (Tab. 4.1). Ainda com se podiam esperar, as diferenças entre os valores de TSM na pluma Amazônica e na região da NECC não são significativas (teste t, p=0,9; α=0,05), sugerindo que a variabilidade dos parâmetros de carbono entre estas duas regiões não é preponderantemente resultante das alterações de TSM.

Os maiores valores médios de SSM, C_T e TA são observados na região da SEC. Nenhuma diferença significativa é encontrada quando se comparam os valores de TA e C_T nas regiões da SEC e da NEC (teste t; p <0,57; α=0,05; para TA, e t-teste; α =0,05; p <0,49 para C_T), indicando assim que a SEC e a NEC possuem características semelhantes em termos de TA e C_T superficiais. Isto pode ser justificado pelo fato que estas regiões

são as zonas oceânicas com menos influências das massas de águas fluviais e pluviométricas

4.2. Variação Meridional ao Longo das Regiões da NEC, NECC e SEC

A fim de ilustrar a variabilidade temporal dentro de cada região, examinamos alguns cruzeiros específicos para os quais as medições estão disponíveis em diferentes épocas do ano. O projeto ARAMIS, por exemplo, repetiu o transecto norte-sul (Fig. 3.1 e 4.2a) em outubro de 2005, maio de 2006, Abril de 2007 e Outubro de 2010. Estes quatro cruzeiros cobriram uma banda latitudinal de 20°S a 20°N, atravessando as regiões da NEC, NECC e SEC. As distribuições latitudinais de TA, C_T, SSM e TSM são apresentados na Fig.4.2 para diferentes períodos.

Os maiores valores de TA e C_T são observados na região do SEC entre 10°-20°S (Fig. 4.2.b, c), e estão associados com os maiores valores de SSM (Fig.4.2). Os menores valores de TA e C_T ao longo desta faixa estão situados na região da NECC, entre 3°-10°N, que é influenciada pela precipitação induzida pela ZCIT e pelo transporte para oeste das águas do Rio Amazonas. Isso explica os valores mais baixos SSM encontrados nesta região durante Outubro (Fig.4.2d).

Na verdade, a influência da descarga do Amazonas começa aproximadamente em Julho, quando se dá início ao processo de retroflexão da NBC, que alimenta a NECC. Antes deste período (i.e., Abril-Maio), o Amazonas não influencia significativamente a região da NECC uma vez que a maior parte dos volumes continentais é arrastada pela NBC para noroeste, em direção ao Mar do Caribe. Nesta época do ano, a ZCIT está localizada mais ao sul, o que explica os valores mínimos SSM localizados ao redor 5°N (Fig.4.2d), com decréscimos associados da TA e C_T (Fig. 4.2a, b). Na área da NEC, uma variação sazonal de TSM de cerca de 5°C é observada entre 15°N e 20°N durante Abril-Maio e em Outubro (Fig. 4.2.e), sem haverem diferença significativa nos parâmetros de

carbono (Fig 4.2.c) (correlação de Spearman; $\rho < 0,7$). Este fato é um dos resultados apresentados neste trabalho que mostra uma diferença aos que se encontram na região leste da bacia Atlântico tropical. Isto pode ser justificado pelo fato que esta região apresenta as características diferente ao leste em termo das composições dos parâmetros de carbono.

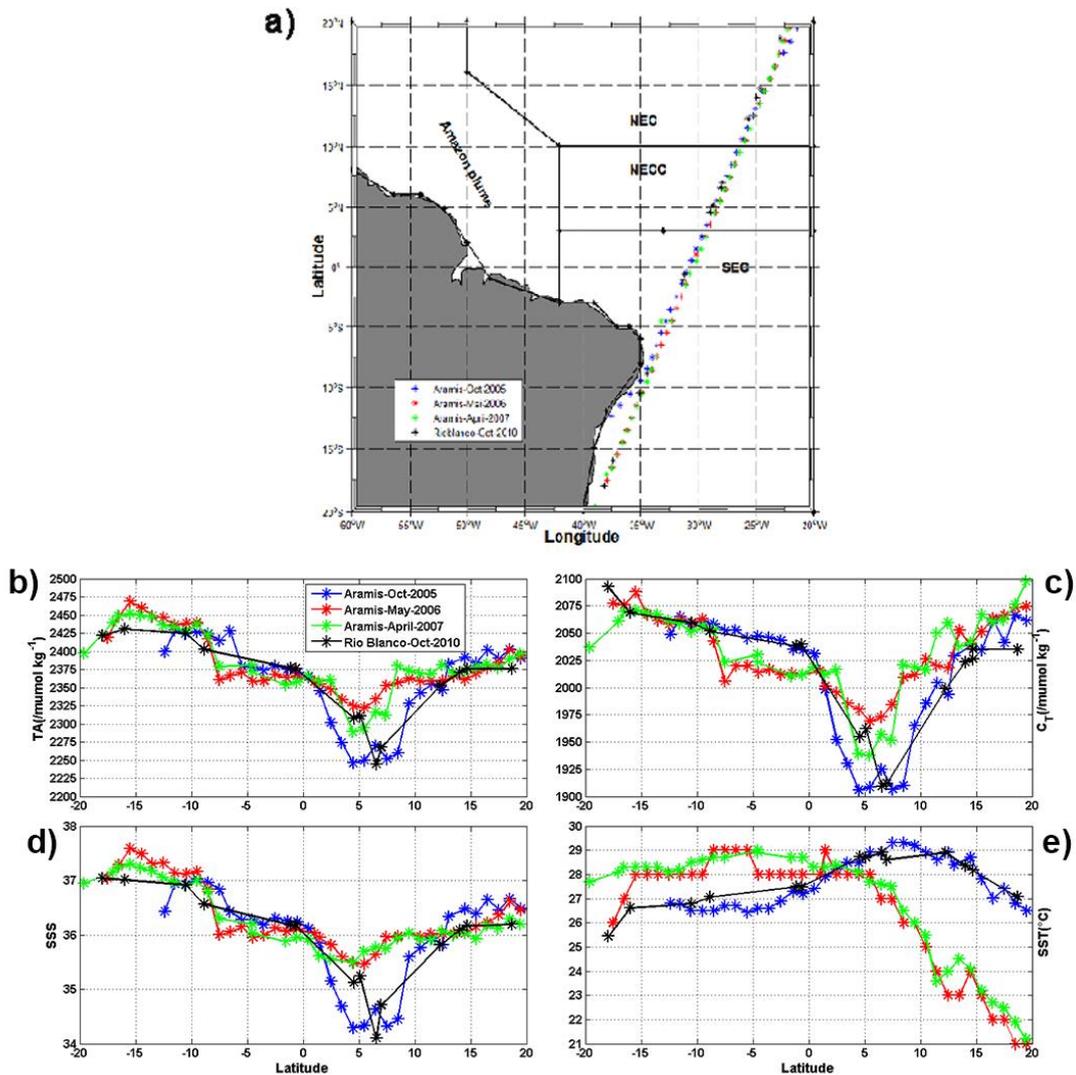


Figura 4.2. a) Posições de amostragem ao longo dos trajetos meridionais atravessando as regiões da NEC, NECC e SEC. Distribuições meridionais de: b) TA; c) C_T; d) SSM; e) TSM, em Outubro de 2005 (azul), Maio de 2006 (vermelho), Abril de 2007 (verde) e Outubro de 2010 (preto). Fonte: Bonou et al. (2016).

4.3 Variações na Região da Pluma do Rio Amazonas

Dados de TA e C_T foram igualmente obtidos na região pluma do Rio Amazonas ao longo do perfil 52°W, em diferentes períodos, como parte dos cruzeiros WOCE (Agosto de 1997) e CLIVAR (Outubro de 2003 e Abril de 2012) (Fig. 4.3a).

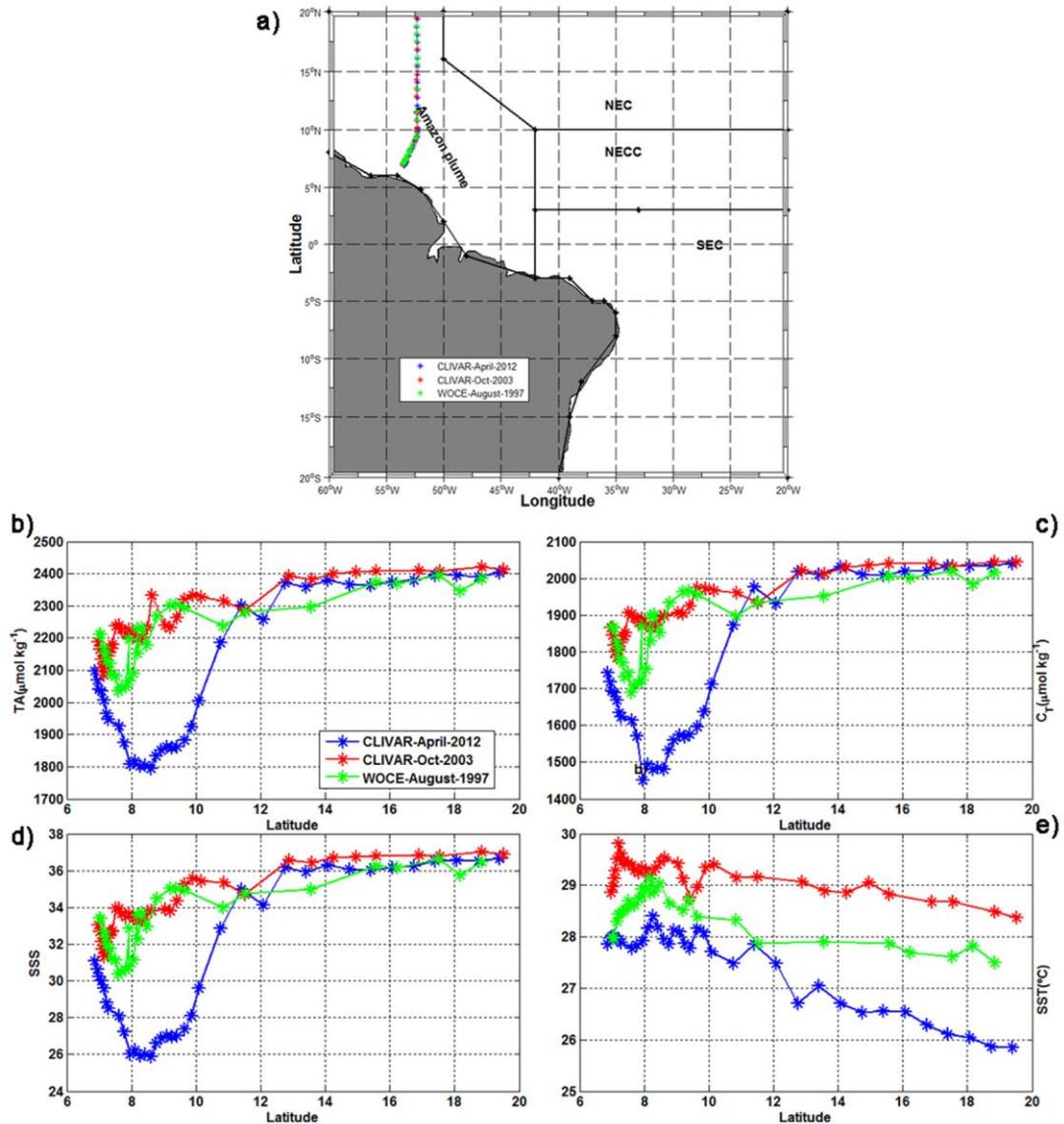


Figura 4.3. Posições de amostragem ao longo do trajeto meridional atravessando a região da Pluma do Amazonas. Distribuições meridionais de: b) TA; c) C_T; d) SSM; e) TSM, em Agosto de 1997 (verde), Outubro de 2003 (vermelho) e Abril de 2012 (azul). Fonte: Bonou et al. (2016).

Os maiores valores de TA e C_T são observados entre 12°N e 20°N (Fig. 4.3b, c) e estão associados a valores de salinidade de cerca de 36 (Fig. 4.3d). Uma alta variabilidade de temperatura superficial é ainda observada entre 12°N e 20°N, com valores de TSM em torno de 26°C em Abril e de 29°C em Outubro (Fig. 4.3e). Nenhum reflexo da variabilidade sazonal de TSM é observado sobre a distribuição de C_T (Figs. 4.3.c, e) (Correlação de Spearman; $\rho < 0,7$).

Os menores valores de C_T e TA são observados na região da pluma principalmente durante Abril de 2012, ao sul de 12°N (Fig.4.3b, c), quando a vazão do rio é elevada e a maior parte da água é transportada para norte pela ação da NBC. Neste período valores baixos de SSM (~26-28) são observados entre 8°N e 10°N (Fig. 4.3d).

4.4 Relação TA x SSM

Conforme discutido previamente, existem vários processos que afetam a alcalinidade total nos oceanos, com destaque para as mudanças na salinidade e a precipitação ou dissolução de carbonato de cálcio.

Uma visita à literatura permite identificar várias relações que tentam estimar TA a partir dos valores de SSM e/ou TSM, seja isto em escala global ou regional. As relações TA-SSM propostas na literatura são normalmente determinadas para valores de salinidade superiores a 31 (Lee et al., 2006, entre outros). Lefèvre et al. (2010), por exemplo, determinaram uma relação TA-SSM na região 5°S-12°N, 65°-30°W ($R^2 = 0,99$), considerando os dados com valores de salinidade superiores a 18, dada por:

$$TA = 58,1 (\pm 0,5) * SSM + 265 (\pm 18) \quad (4.1)$$

Na região oeste do Atlântico tropical, entretanto, as variações de salinidade são importantes, principalmente na região de influência dos maiores rios. A fim de verificar a robustez da Eq. 4.1 para novos valores de SSM, sobretudo para aqueles inferiores a 18, plotamos as novas observações junto à expressão de Lefèvre et al. (2010) (Fig. 4.4). Os resultados indicam que a relação 4.1 continua válida, inclusive para valores de SSM inferiores a 18.

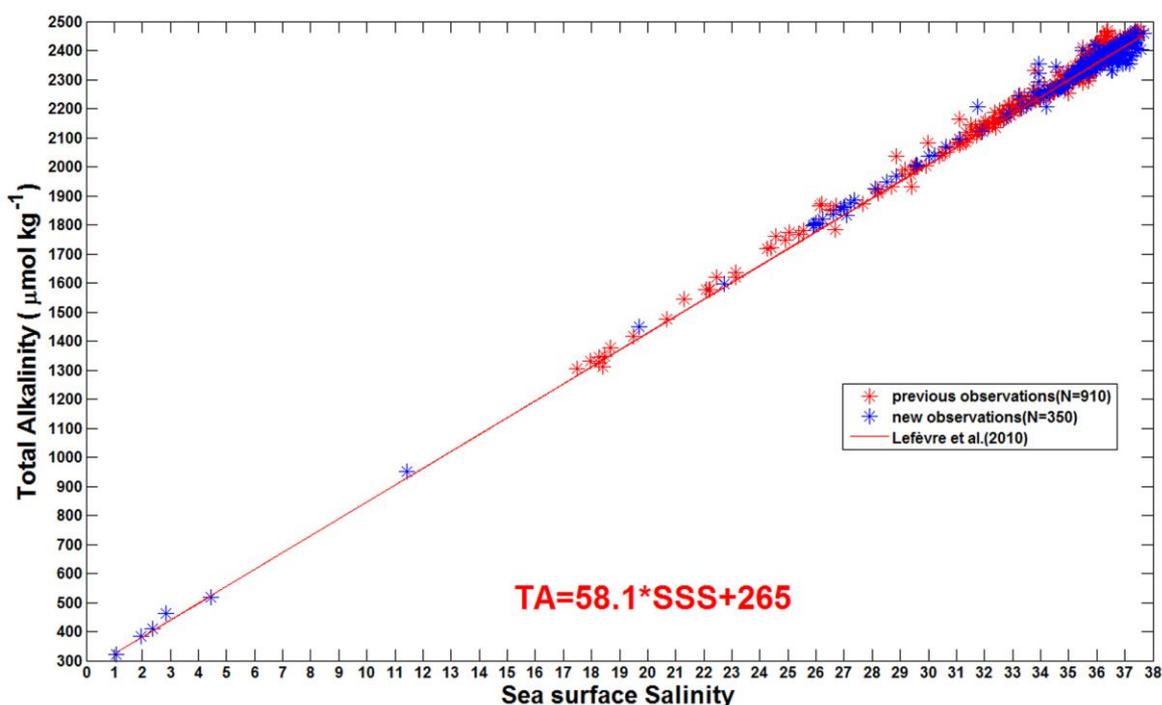


Figura 4.4. Alcalinidade total (TA) em função de SSM. A linha vermelha correspondente a relação determinada por Lefèvre et al. (2010) e as estrelas representa os dados observacionais. Os novos dados são representados em estrelas azuis. Fonte: Bonou et al. (2016).

Em particular no cruzeiro realizado em abril de 2013, próximo ao estuário do Rio Amazonas, registrou-se um valor de 322 μmol kg⁻¹ de TA associado a um valor de SSM = 1,08. De acordo com a Eq. 4.1, isto nos daria um valor de TA = 265 μmol.kg⁻¹ a SSM = 0 (“end-member”), o que é muito mais baixo do que os valores propostos por Ternon et al. (2000) e

Körtzinger (2003), valores estes que foram utilizados para calcular a mistura entre águas amazônicas e água do mar. Cai et al. (2010) também examinaram a distribuição de alcalinidade nas margens do Atlântico norte leste, estimando os valores de “end-member” para diferentes sistemas. Estes autores encontraram valores em torno de 293 e 321 $\mu\text{mol kg}^{-1}$, o que é mais ainda elevado do que o valor de 253,3 $\mu\text{mol kg}^{-1}$ proposto pelo modelo de mistura experimental de Cooley et al. (2006).

4.5 Relação C_T x SSM

Da mesma forma que para a alcalinidade, relações empíricas para C_T também têm sido propostas em escalas regionais ou globais. Lee et al. (2000), por exemplo, determinaram uma relação entre C_T , normalizado a uma salinidade de referência de 35 ($NC_T = 35 \times C_T/SSM$), TSM e nitrato, para diferentes regiões oceânicas. Além da normalização do sal, estes autores propuseram uma correção que buscou levar em conta a evolução temporal do aumento de concentração de CO₂ nos oceanos, decorrente do acréscimo observado de dióxido de carbono atmosférico pela ação antropogênica. Para isso, Lee et al. (2000) estabeleceram suas expressões para o ano de 1990, corrigindo os valores observados em diferentes períodos, aplicando-se uma taxa incremental de C_T de 1,0 $\mu\text{mol kg}^{-1} \text{ano}^{-1}$.

Depois de normalizar C_T a uma salinidade constante de 35 e corrigir as nossas observações para o ano de 1990, semelhante ao procedimento adotado por Lee et al. (2000), os valores obtidos por nosso estudo (até então não publicados), foram comparados aos valores de NC_T previstos por Lee et al. (2000) (Fig. 4.5).

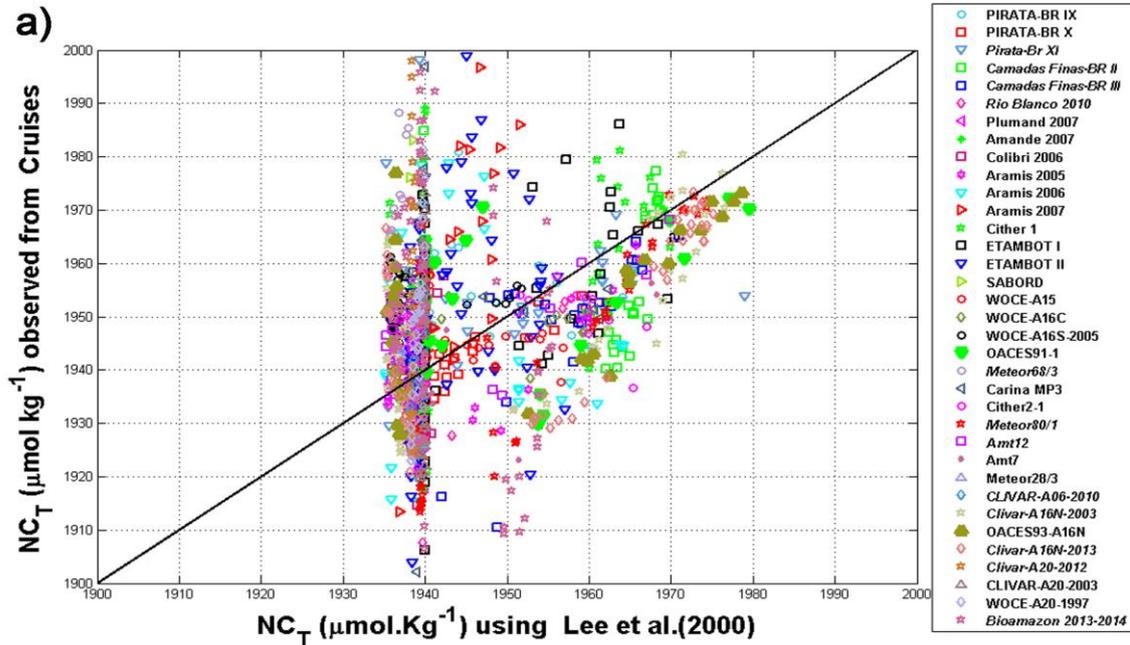


Figura 4.5. Carbono Inorgânico Total dissolvido normalizado, calculado através da metodologia de Lee et al. (2010), em função de NC_T observado. A linha preta representa a linha de referência 1:1. Fonte: Bonou et al. (2016).

De acordo com os resultados desta figura, uma forte discrepância ocorre para $TSM > 29^\circ C$, uma vez que Lee et al. (2000) assumem o valor constante $NC_T = 1940 \mu mol kg^{-1}$ para esta situação, enquanto as observações confirmam uma alta variabilidade de NC_T . Esta discrepância também foi criticada por Friis (2003), considerando os resultados ambiguos obtidos para regiões onde a influência da descarga de rios é significativa.

Com o objetivo de determinar uma relação empírica mais abrangente e válida para $TSM > 29^\circ C$, examinamos inicialmente o incremento de C_T ao longo do tempo. Considerando que isto se trata de uma tarefa difícil em regiões onde temos fortes influências de aporte de água com origem da vazão do rio e da precipitação), selecionamos a área da SEC para detectar esta tendência, utilizando para tal 274 observações de C_T feitas entre 2003 e 2014. O uso do teste de Mann-Kendall mostrou uma tendência positiva de $0,9 \pm 0,3 \mu mol kg^{-1} ano^{-1}$ (teste de Mann-Kendall; ano^{-1} proposta por Lee et al. (2000)). Assim, supondo que o incremento atmosférico anual de C_T verificado na região SEC também

ocorre nas outras regiões do Atlântico tropical oeste, obtemos a seguinte relação:

$$C_T = 50,1 (\pm 0,1) * SSM + 198 (\pm 5,07) + 0,9*(ano-1989) \quad (4.2)$$

com $R^2 = 0,97$ e um desvio padrão sobre C_T de $24 \mu\text{mol kg}^{-1}$.

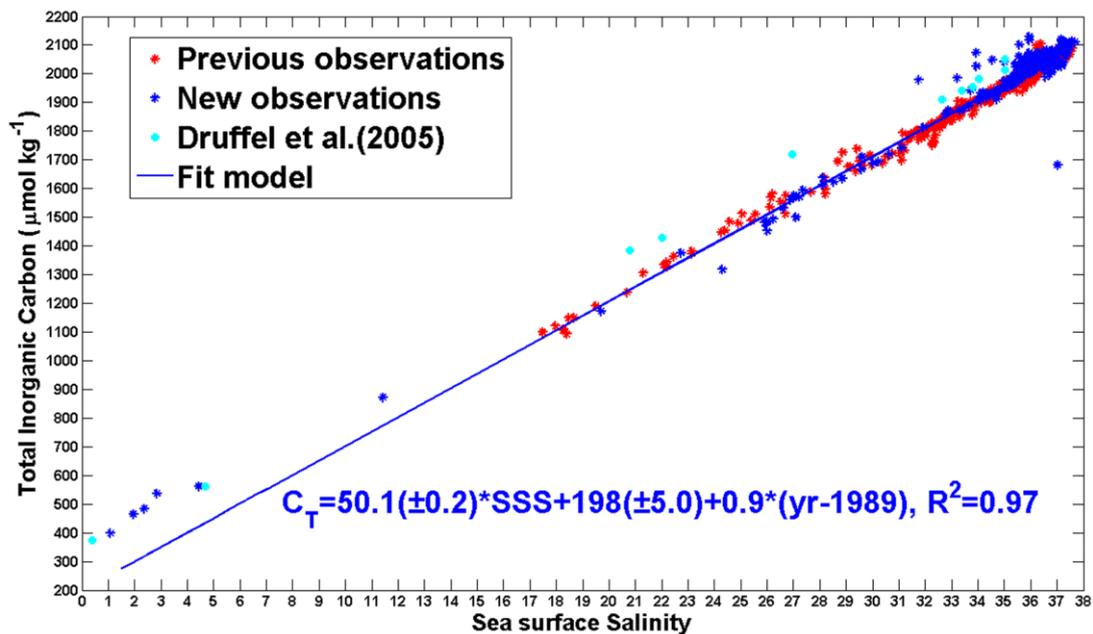


Figura 4.6. C_T em função de SSM, onde a linha azul corresponde à reta de regressão proposta neste trabalho. Fonte: Bonou et al. (2016).

A declividade da reta de regressão na Eq. 4.2 (Fig. 4.6) é próxima da declividade determinada por Lefèvre et al. (2010) para salinidades mais elevadas, o que sugere que a relação C_T -SSM é robusta. Incluindo-se a temperatura e a concentração de nitrato na Eq. 4.2, verificamos ainda que a correlação não melhora significativamente. Isto é provavelmente devido a menor faixa de variação de TSM (10°C) quando comparada com a variação observada de SSM (36). Além disso, a atividade biológica e o fornecimento de nutrientes na área da pluma do Rio Amazonas estão correlacionados

com SSM (ver, por exemplo, TERNON et al., 2000) são implicitamente considerados na equação da regressão de TA.

As relações TA e C_T aqui analisadas e propostas parecem ser robustas para a região da borda oeste do Atlântico tropical, sendo, portanto, úteis para, entre outros, validar resultados de modelagem biogeoquímica regional. Ao adicionar uma correção temporal na relação CT-SSM, tem-se também a possibilidade de examinar a variabilidade interanual de fluxo de CO₂ no mar.

No conjunto de dados usados aqui, muito poucos dados são obtidos durante os períodos de altas anomalias da estrutura termodinâmica do Atlântico tropical, como aquele evento ocorrido em 2010, após o forte episódio de El Niño verificado em 2009. Apenas 11 observações de TA e C_T são obtidas em Março-Abril de 2010, próximo a 7°N. Essas observações são, portanto, insuficientes para inferir sobre a capacidade do modelo proposto em reproduzir o efeito de extremos geofísicos sobre os parâmetros de controle do CO₂.

Vale ressaltar ainda que a relação C_T-SSM determinada neste trabalho é uma relação regional e sua utilização a outras regiões da bacia Atlântica (ou mesmo em outros oceanos) deve ser feita com cautela. A importância do SSM como o principal fator das variações de alcalinidade e de C_T é específica para regiões com fortes variações SSM (como nosso caso). Em mar aberto, as variações de TSM são geralmente maiores do que as variações SSM, o que explicam os múltiplos estudos que relacionam os parâmetros de carbono às variações de TSM.

Mesmo para a globalidade do Atlântico tropical, as relações aqui propostas são diferentes daquelas determinadas, por exemplo, para a borda leste (KOFFI et al., 2010), o que sugere diferenças latitudinais (leste-oeste) na dinâmica do sistema carbonato. Abordaremos este tema no Capítulo 5.

4.6 Determinação de $p\text{CO}_2$ a partir de TA, C_T , SSM e TSM

Considerando a maior facilidade em se obterem medidas e observações de SSM, as relações TA-SSM e C_T -SSM podem ser muito úteis para estimar a pressão parcial do CO₂ na água superficial do mar ($p\text{CO}_2$), quando estes dados não são disponíveis. Dessa forma, utilizamos mais de 220.000 observações de SSM na região 20°S-20°N, 20°-60°W (1991-2011), oriundas da base de dados “Surface Ocean CARbon Atlas – SOCAT”, versão 2 (Bakker et al., 2014), e calculamos TA e C_T a partir das Eqs. (4.1) e (4.2), respectivamente. Em seguida, foi possível calcular os valores de $p\text{CO}_2$ associados a TA e C_T , utilizando-se para tal o software CO2SYS (Lewis e Wallace, 1998), com as constantes de dissociação definidos por Millero et al. (2006) e as constantes K_{SO_4} dissociação de Dickson et al. (2010). Os valores $p\text{CO}_2$ calculados puderam então ser comparados com as observações *in situ* de $p\text{CO}_2$ da base SOCAT (Fig. 4.7). Os resultados da Fig. 4.7 indicam uma boa concordância entre os valores de $p\text{CO}_2$ calculados e as observações de $p\text{CO}_2$ ($R^2=0,90$; $rmse = 28 \mu\text{atm}$), e isto para ~ 90% do conjunto de dados. Para valores de $p\text{CO}_2$ inferiores a 250 μatm , os modelos propostos fornecem valores mais elevados do que as observações. Isso pode em parte ser explicado pelo fato das expressões SSM não considerarem plenamente a elevada atividade biológica observada na plataforma e na pluma do Rio Amazonas (Subramaniam et al., 2008; Da Cunha et al., 2013). Como esperado, os maiores valores de $p\text{CO}_2$ estão localizados na região oceânica (NEC, NECC e SEC), enquanto que os valores mais baixos são obtidos na região da pluma do Amazonas.

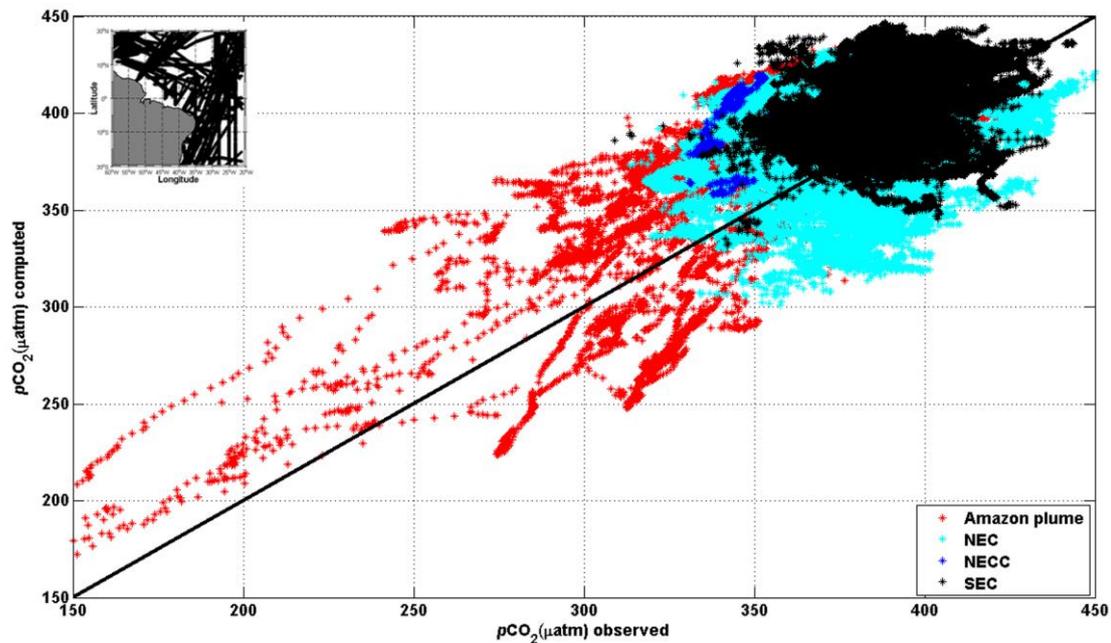


Figura 4.7. Comparação entre os valores de $p\text{CO}_2$ calculados a partir das expressões de T_A e C_T e $p\text{CO}_2$ in situ. A linha preta corresponde a reta de referência 1:1 Bonou et al(2016).

Com o objetivo de exemplificar a utilidade das expressões aqui propostas, distribuições espaciais de $p\text{CO}_2$ foram obtidas para os meses de Fevereiro (verão austral) e Agosto (inverno austral) na região da borda oeste do Atlântico tropical. Para tal foram utilizados os campos também climatológicos de TSM (base OAFLux, $1^\circ \times 1^\circ$) e de SSM (base Reverdin et al., 2007, atualizada, média $1^\circ \times 1^\circ$) (Fig. 4.8a, c). Os mapas obtidos para estes dois meses são comparados com a climatologia recente de proposta Takahashi et al. (2014), obtidos numa resolução de 4° de latitude x 5° de longitude (Fig. 4.8b, d). Apesar de mostrarem algumas semelhanças, principalmente no mês de Fevereiro, verificam-se algumas diferenças significativas entre as duas aproximações, o que ressalta a necessidade de considerar um maior refinamento e especificidade regional na estimativa dos valores de $p\text{CO}_2$, e, em consequência, no cálculo do fluxo oceano-atmosfera de dióxido de carbono.

Variabilidade dos parâmetros de CO₂ no Atlântico tropical

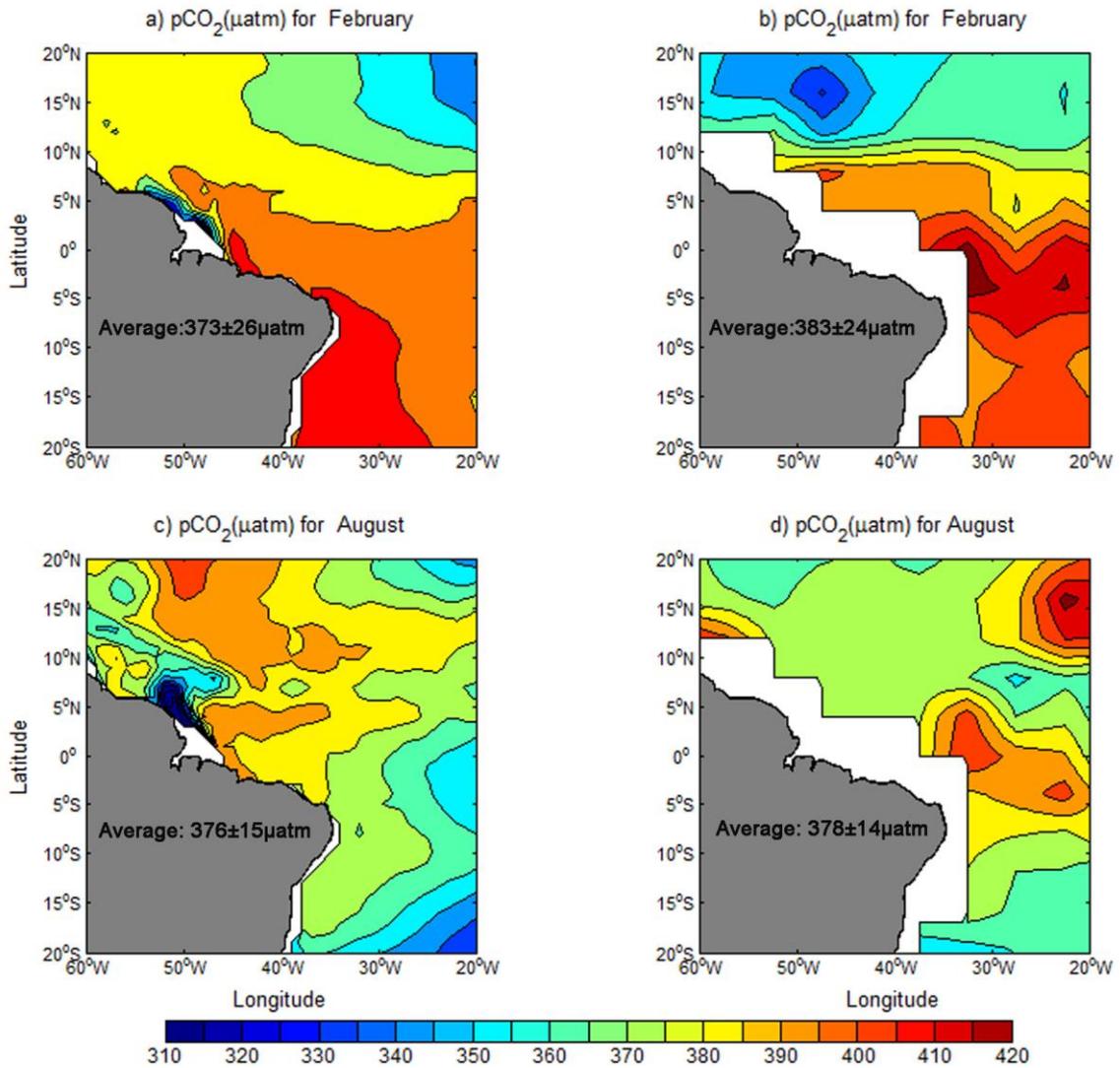


Figura 4.8. Climatologia mensal de pCO₂ (µatm) para os meses de Fevereiro e Agosto: a) e b) valores calculados a partir das equações de TA e de C_T, com as bases de TSM (OAFlux) e SSM (Reverdin et al., 2007, atualizada); b) e d) Takahashi et al. (2014). Fonte: Bonou et al. (2016).

Capítulo 5

Estudo comparativo de Alcalinidade Total e de carbono inorgânico Total nas bordas este e oeste de oceano Atlântico tropical

5.1 Características dos parâmetros do carbono Relacionadas às Regiões Adjacentes à Costa

O Atlântico tropical recebe dos continentes Africano e Sul-americano cerca de 0,1 Pg.C.ano⁻¹, sendo 0,046 Pg.C.ano⁻¹ de carbono orgânico dissolvido (DOC) e 0,053 Pg.C.ano⁻¹ de carbono inorgânico dissolvido (C_T) (Huang et al., 2012). Estes valores representam 27,3% do DOC mundial e 13,2% do C_T mundial fornecidos pelos rios aos oceanos do mundo (Araujo et al., 2014). Os estudos revelaram também que os rios fornecem globalmente 0,8-1,33 Pg.C aos oceanos, dos quais ~0,53 Pg.C é transportado pelos rios tropicais (30°N–30°S) para sistemas estuarinos adjacentes (Huang et al., 2012).

Os rios Amazonas e Congo são maiores rios que se fluem de oeste para leste da bacia do Atlântico tropical através das correntes. Estes rios representam respectivamente a primeira e a segunda maior vazão fluvial do mundo (Cai et al., 2008). No ciclo de carbono global, os rios têm um papel preponderante no transporte de carbono terrestre, oceânicos e atmosféricos. As águas doces, ricas em carbono atmosférico e terrestre, são transportadas para o oceano através dos rios (Araújo et al., 2014). Estes rios afetam significativamente a distribuição dos parâmetros de carbono nas regiões costeiras adjacentes, como mostrado adiante através da Fig. 5.2. As concentrações elevadas de nutrientes transportadas pelas vazões dos rios dentro da plataforma continental e da região adjacente oceânica aumentam a produção primária e podem levar à absorção de CO₂ (Körtzinger, 2003; Regnier et al., 2013). Os estudos recentes indicam ainda que estuários da América do Sul e estuários africanos são fonte de carbono ($10,6 \pm 7 \text{ mmol m}^{-2} \text{ dia}^{-1}$ e $7,0 \text{ mmol m}^{-2} \text{ dia}^{-1}$, respectivamente) para o Atlântico tropical (Araujo et al., 2014). Dessa forma, as regiões costeiras adjacentes aos rios são regiões que sofrem alta variabilidade dos parâmetros de CO₂, devido a contribuição do aporte de carbono através da descarga dos rios dentro das regiões oceânicas.

Muitas expressões/formulações foram publicadas nas últimas décadas que permitem determinar os parâmetros do ciclo do carbono (ex.: Alcalinidade Total, Carbono Inorgânico Total dissolvido e fugacidade fCO₂) em função de parâmetros físicos e biológicos. Estas relações empíricas são úteis, pois permitem estimar os parâmetros do carbono a partir de dados que são mais facilmente medidos e ainda de fácil acesso, tais com a TSM e a SSM. Embora possamos encontrar diversas relações/equações já propostas para a região do Atlântico tropical, grandes incertezas existem devido a maior variabilidade de parâmetros de carbono nas regiões costeiras. Poucos estudos levam em conta as influências dos rios nas determinações de relações empíricas de parâmetro de controle do CO₂. No Atlântico tropical, por exemplo, Takahashi et al. (2014) propõem uma única relação empírica de TA para toda a bacia; essa relação é semelhante

àquela determinada por Lefèvre et al. (2010) para a região da pluma da Amazonas no oeste, que por sua vez é distinta da formulação de Koffi et al. (2010), aplicada à região tropical leste. Ainda como outro exemplo de generalização, as relações da Alcalinidade total (TA) da superfície do mar no Atlântico tropical (30°S-30°N), determinadas por Lee et al. (2006), usando a SSM e a TSM, são válidas apenas para as regiões oceânicas com (SSM > 31).

Neste capítulo utilizamos dados compilados a partir de diferentes cruzeiros oceanográficos (1983-2014) para avaliar a distribuição de TA nas regiões oeste e leste do Atlântico tropical adjacentes à costa. Os dados foram usados para determinar a capacidade das relações empíricas propostas na literatura em reproduzir as distribuições de TA nestas regiões de transição. Um estudo estatístico comparativo foi realizado a fim de ressaltar a variação da TA em cada borda do Atlântico tropical.

5.2 Base de Dados e Metodologia

A base de dados utilizada é obtida do conjunto de cruzeiros oceanográficos realizados no Atlântico tropical, adicionados aos dados disponíveis na região, constantes, por exemplo, da base CDIAC. Na Tab. 5.2 são indicados os cruzeiros realizados na parte central e na borda leste, em adição àqueles constantes da Tab. 3.1, realizados na borda oeste. Como região de análise, portanto, foi considerado todo o Atlântico tropical, nos limites 20°S-20°N e 60°W-15°E. Estes cruzeiros trazem as amostras com medições e análises de TA, de C_T, TSM e SSM realizadas nas primeiras profundidades (0-10m). O conjunto de dados abrange o período de 1983 a 2014, e as posições geográficas das medições encontram-se plotadas na Fig. 5.1.

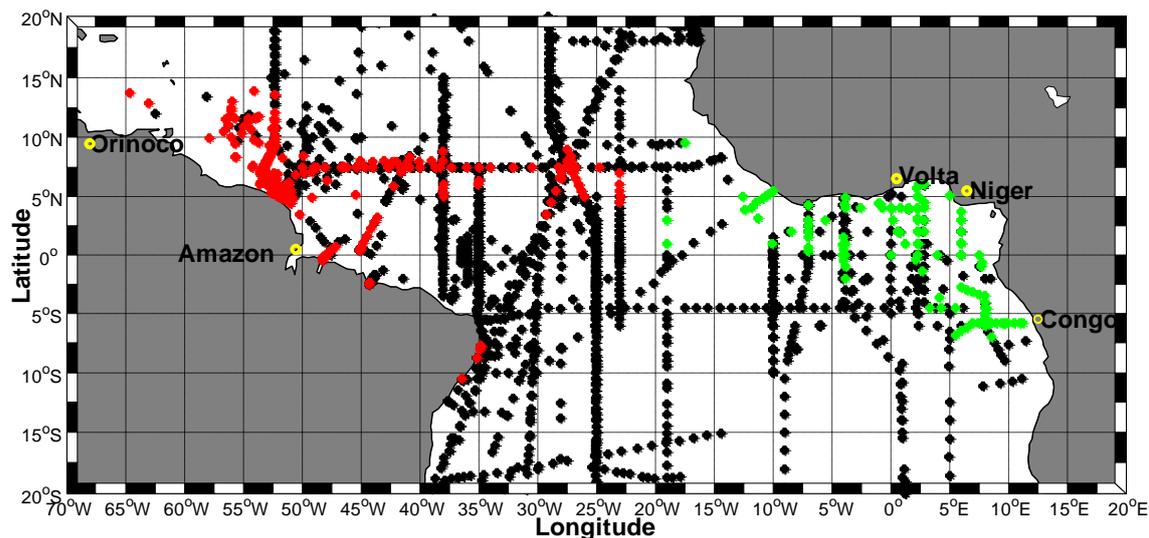


Figure 5.1. Posições geográficas dos cruzeiros com medições de TA e C_T no Atlântico tropical utilizados nesta análise (1983-2014). Os pontos vermelhos e os pontos verdes representam as medições feitas respectivamente na região Oeste e Leste, com SSM < 35; os pontos pretos são amostras com SSM ≥ 35.

A base de dados de SSM de Reverdin et al. (2007), atualizada em 2013, foi utilizada para determinar as regiões influenciadas pelos rios no Atlântico tropical.

Os dados mensais de TSM foram retirados da base “Objectively Analyzed Air-sea Fluxes Project – OAFlux” (1°x1° resolução), que se encontram disponíveis para o período 1958-2014 no site oafux.whoi.edu, do “Woods Hole Oceanographic Institution – WHOI”. Conforme já mencionado, o OAFlux fornece um produto sintetizado gerado a partir das reanálises NCEP1, NCEP2, ERA40 e ERA (Yu e Weller, 2007; Yu et al., 2008).

Nós utilizamos as relações de TA e de C_T determinadas por diferentes autores (ver Tab. 5.1), de modo a verificar a capacidade destas em reproduzir as observações realizadas, especialmente nas bordas leste e oeste.

Tabela 5.1. Relações empíricas do carbono disponíveis para a região dos rios tropicais do Atlântico.

| Região | Relação empírica | Refêrencia |
|--------------------|--|-------------------------|
| Oeste | TA = 58 * SSM+265 | Lefèvre et al. (2010) |
| | C _T = 50,1*SSM*+0,9*(Ano-1989) +198 | Bonou et al. (2016) |
| Leste | TA = 65,52*SSM+2,50 | Koffi et al. (2010) |
| | C _T = 51,71*SSM-12,79*TSM +507,82 | Koffi et al. (2010) |
| Atlântico tropical | TA = 58,25*SSM+270,9 | Takahashi et al. (2014) |

Variabilidade dos parâmetros de CO₂ no Atlântico tropical

Tabela 5.2. Cruzeiros realizados na parte central e na borda leste do Atlântico tropical, em adição àqueles constantes da Tab. 3.1 (borda oeste), utilizados na análise.

| Cruzeiro | Período | Navio | Referência | Metodologia | | Precisão/Acurácia | |
|------------------|---------------------|-----------------------------|-------------------------------|-----------------|----------------|-----------------------------|---|
| | | | | TA ^a | C _T | TA (μmol kg ⁻¹) | C _T (μmol kg ⁻¹) |
| TTOTASSV | Out. 1983 | <i>R/V Knorr</i> | Takahashi et al. (2014) | - | | | |
| AJAX_1983 | Out. 1983-Fev. 1984 | <i>R/V Knorr</i> | Chipman et al. (2007) | | | - | - |
| SAVE-1 | Nov.-1987 | <i>R/V Knorr</i> | Takahashi et al. (1995) | - | - | - | - |
| SAVE-2 | Dec.-1987 | <i>R/V Knorr</i> | Takahashi et al. (1995) | | | - | - |
| SAVE-3 | Jan.-1988 | <i>R/V Knorr</i> | Takahashi et al. (1995) | | | | |
| WOCE-A16C (SAVE) | Mar.-Apr.1989 | <i>R/V MELVILLE</i> | Takahashi et al. (1989) | | | ±2 /±2 | ±2 /±2 |
| CITHER 1 | Jan.- Mar. 1993 | <i>R/V Atalante</i> | Oudot et al. (1995) | - | Cromatografia | | |
| EGEE-1 | Jun-Jul. 2005 | <i>R/V Antea</i> | Koffi et al. (2010) | Completo | | ±2./±2 | ±2./±2 |
| EGEE-2 | Sept. 2005 | <i>R/V Antea</i> | Koffi et al. (2010) | Completo | | | |
| EGEE-3 | Mai-Sep. 2006 | <i>R/V antea</i> | Koffi et al.(2010) | Completo | | | |
| EGEE-5 | Jun-Jul. 2007 | <i>R/V Antea</i> | Koffi et al.(2010) | Completo | | | |
| EGEE-5 | Jun-Jul. 2007 | <i>R/V Antea</i> | Koffi et al.(2010) | Completo | | | |
| EGGE-6 | Set. 2007 | <i>R/V Antea</i> | Koffi et al.(2010) | Completo | | | |
| CITHER 2-1 | Jan.- Mar. 1994 | <i>R/V Maurice Ewing</i> | Rios et al. (2005) | - | SOMMA | ±1,2/±1.2 | ±1,64/±1,64 |
| WOCE-A15 | Abr.-Maio 1994 | <i>R/V KNORR</i> | Goyet et al. (1995) | Completo | Colorimetria | - | - |
| Meteor 68/3 | Jul.- Aug. 2006 | <i>R/V Meteor</i> | Körtzinger e Steinhoff (2012) | Completo | SOMMA | - | - |
| AMT7 | Set-Out. 1998 | <i>RRS James Clark Ross</i> | Lefèvre et al. (2002) | | SOMMA | - | - |
| Meteor 80/1 | Out.-Nov. 2009 | <i>R/V Meteor</i> | Kortzinger et al. (2012) | Completo | SOMMA | - | - |
| FICARAM_XV | Mar-Mai. 2013 | <i>Hisperides</i> | Perez et al. (2013) | Completo | | | |
| CARINA.ATL | 1999-2004 | <i>Diferentes navios</i> | Este estudo | Completo | Potenciometria | - | - |

5.3 Regiões sob Influência dos Rios no Atlântico tropical

As regiões sob influência dos rios no Atlântico tropical foram determinadas a partir dos desvios padrão da anomalia de SSM (Fig. 5.2), indicando assim as zonas de maiores variabilidades. Apesar da ação da ITCZ, região de alta pluviometria, assumimos que a variabilidade da SSM pode ser considerada, para os fins deste estudo, como sendo indicadora das zonas influenciadas pelas descargas dos rios. Nós determinamos o desvio padrão de anomalia de SSM para o período de 1970-2013 usando a base de dados Reverdin et al. (2007), como sempre atualizada para o ano 2013.

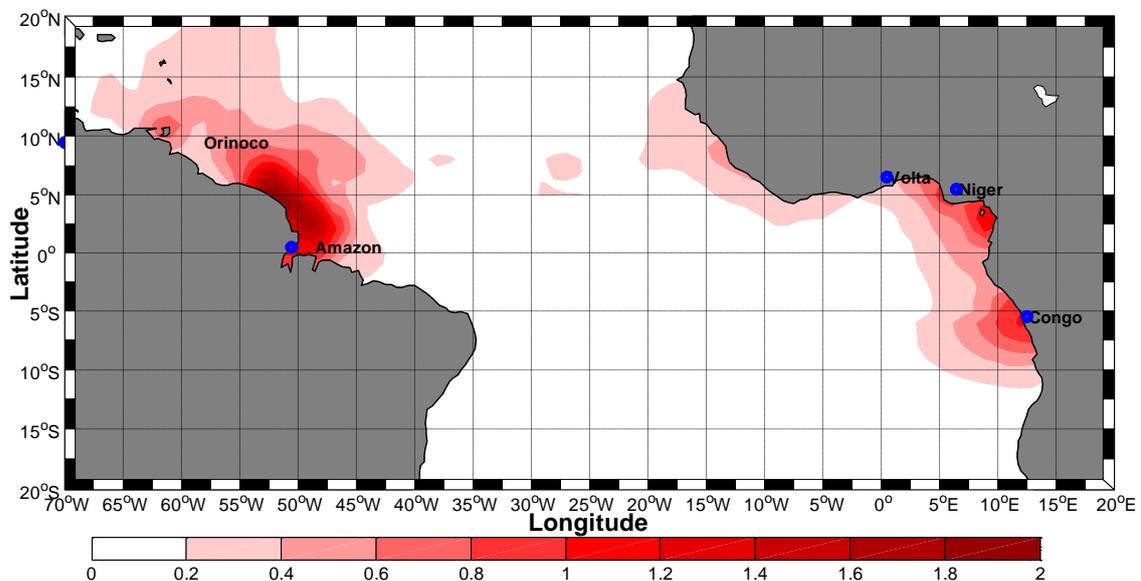


Figura 5.2. Desvio padrão da anomalia de SSM relativa ao período 1970-2013, mostrando as regiões costeiras com maior variabilidade de SSM, sob influência dos rios. (Fonte)

Como é de se esperar, as regiões oceânicas de maiores variações de SSM se localizam em torno das bordas oeste e leste, nas áreas adjacentes ou frontais aos principais rios tropicais. Na borda oeste, o Rio São Francisco, localizado na região Nordeste do Brasil, não induz a variabilidades importantes da SSM; isto pode ser justificado pela presença

de inúmeras barragens hidroelétricas ao longo de seu curso, regularizando sua vazão. A região com maior variação de SSM se encontra nas áreas adjacentes aos rios Amazonas e Orinoco na borda oeste, enquanto nós observamos na borda leste, a zona de maior variabilidade da SSM nas áreas adjacentes aos rios Congo, Níger e Volta. O desvio-padrão de anomalia de SSM é situado entre 0,2-0,4. O teste estatístico *t* confirma ainda uma diferença significativa entre as amostras de anomalia de SSM (t-teste, $p=0,0005$; $\alpha=0,05$) para as duas bordas. O conjunto das vazões do Rios Amazonas e Orinoco na borda oeste são maiores do que o conjunto dos Rios Congo, Níger e Volta na borda leste (Dai e Trenberth, 2002; Cai et al., 2008; Cotrim et al. 2013; Araújo et al 2014).

5.4 Comparação de TA e de C_T entre as Regiões Leste e Oeste

Nos consideramos 392 medições de TA e de C_T, SSM e TSM na região oeste representados em cor vermelha e na região leste na Fig. 5.1, e 103 medições de TA e de C_T, em cor verde na mesma Fig.5.1, com o critério de SSM menor que 35. Estes dados pertencem às regiões de maiores variabilidades de SSM, correspondendo às regiões de maiores influências de rios (Fig. 5.2).

Nós observamos uma diferença significativa quando comparamos os conjuntos de dados de TA e de C_T localizados nas regiões em vermelho e em verde, respectivamente (oeste e leste de Atlântico tropical). Na borda oeste, o valor médio de TA ($2099,4 \pm 286,4 \mu\text{mol kg}^{-1}$) se apresenta inferior ao valor obtido para a borda leste do Atlântico tropical ($2198 \pm 141,9 \mu\text{mol kg}^{-1}$) (Tab. 5.3); enquanto, os valores de desvio indicam que altas variações de TA na região oeste, comparando à região leste (teste *t*, $p = 0,0008$, $\alpha = 0,05$).

Ainda na Tab. 5.3, o valor médio do conjunto de dados de C_T da superfície do mar na região oeste é $1779,6 \pm 236,4 \mu\text{mol kg}^{-1}$, enquanto o valor médio de C_T na região leste é $1892,2 \pm 94,2 \mu\text{mol kg}^{-1}$, com maior

variação na região oeste. Os valores médios de C_T são também estaticamente diferentes (teste t, p = 0,0001, α = 0,05).

Tabela 5.3. Estatística descritiva (mínimo-Min, máximo-Max, média e desvio padrão-DP) de TA e C_T nas regiões leste (103 dados) e oeste (392).

| Região | TA (μmol.kg ⁻¹) | | | | C _T (μmol.kg ⁻¹) | | | |
|--------|-----------------------------|--------|--------|-------|---|--------|--------|-------|
| | Min | Max | Média | DP | Min | Max | Média | DP |
| Oeste | 322,3 | 2372,0 | 2099,4 | 286,4 | 397,7 | 2075,3 | 1779,6 | 236,4 |
| Leste | 1492,9 | 2320,7 | 2198,0 | 141,9 | 1389,6 | 2033,0 | 1892,2 | 94,2 |

No Atlântico tropical, a variação de SSM é maior na região costeira oeste (Bonou et al., 2016), enquanto a TSM varia pouco sazonalmente nesta região (Fig. 5.3). Já na região leste da costa africana, a SSM varia menos do que no oeste. Maiores valores de SSM são ainda obtidos nos estuários dos principais rios localizados a leste, comparando a aos valores de SSM nos estuários oeste (Araújo et al., 2014). Esta diferença na SSM poderia ser uma das razões da diferença obtida nos parâmetros do carbono. Também há diferença no conteúdo químicos e as diferenças nos processos químicos que ocorrem diferentemente em cada borda.

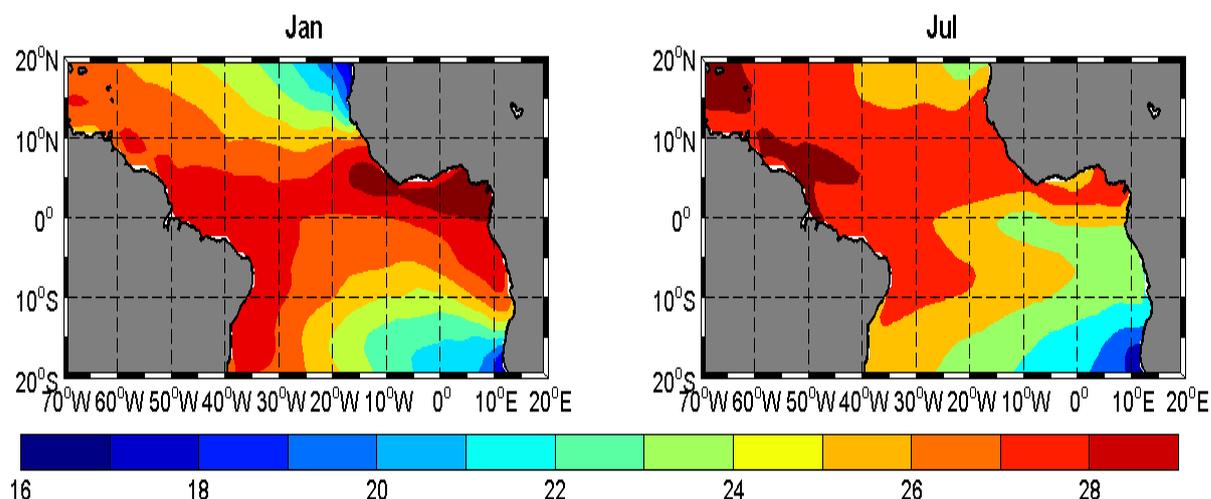


Figura 5.3. Distribuição da media da TSM (°C) para o mês de janeiro e julho durante o período de 1958 a 2014.

Na região leste, a TSM varia muito sazonalmente ao longo da costa africana, apresentando altos valores em janeiro, enquanto os menores valores são observados em julho entre a região localizada entre equador e 10°S próximo à costa (Fig 5.3). Esta área corresponde à região de ressurgência costeira (Cadee, 1978; Schneider et al., 1997; Dale et al., 2002). Neste processo de ressurgência costeira observa-se a ascensão de massas da água frias, ricas em nutrientes e em CO₂, enquanto que as águas superficiais são afastadas da costa pela ação da divergência de Ekman. Isto é uma explicação para os altos valores médios de TA e C_T verificados na Tab. 5.3 na region leste, quando comparados aos valores médios de TA e de C_T no oeste. Os maiores valores de TA e de C_T foram também observados no estudo realizado por Koffi et al. (2010), no Golfo da Guiné, principalmente nesta região de ressurgências (Fig 5.3). Também a atividade biológica é um dos processos que afetam a variabilidade dos parâmetros de carbono nas bordas do oceano Atlântico tropical

5.5 Aplicações das Relações Existentes e suas Limitações no Atlântico tropical

Nesta seção, utilizamos as relações propostas por Lefèvre et al. (2010), Koffi et al. (2010) e de Bonou et al. (2016) (Tab. 5.2) para calcular valores de TA e de C_T e verificar as suas limitações. Os dados em cor vermelha e verde são as amostras de SSM<35 enquanto que os dados na cor preta correspondem à região com SSM≥35.

As observações de SSM<35 na borda oeste são resultantes das descargas dos rios adjacentes, da retroflexão das águas amazônicas pela NBC e de seu transporte para leste através da NECC, além da influencia das precipitações na região equatorial devido à ITCZ. Nesta região a relação empírica de Lefèvre et al. (2010) representou melhor os dados de TA observados do que a relação proposta por Koffi et al. (2010) (Fig. 5.4). O valor de *rmse* para Lefèvre et al. (2010) obtido foi 28,6 μmol.kg⁻¹, enquanto que para Koffi et al. (2010) o *rmse* foi 64,8 μmol.kg⁻¹ (Tab. 5.4). As maiores discrepâncias ocorrem justamente para valores SSM inferiores a 30.

Uma tendência oposta foi observada na região leste, onde a relação de Koffi et al. (2010) representa melhor as observações quando comparado à relação empírica de Lefèvre et al. (2010) (Fig. 5.5). O valor de desvio médio da estimativa (*rmse*) de TA observado em relação ao calculados foi 12,5 μmol.kg⁻¹ para Koffi et al. (2010); isto foi quase duas vezes inferior ao valor de *rmse* obtido utilizando a relação de Lefèvre et al. (2010) (28,5).

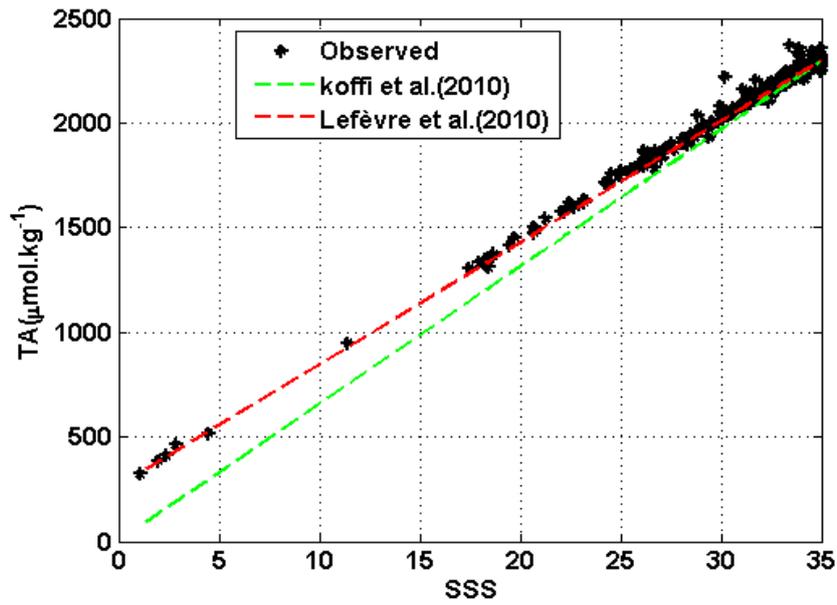


Figura 5.4. Comparação entre as formulações empíricas para estimativa de TA, aplicadas à borda oeste do Atlântico tropical (SSM<35).

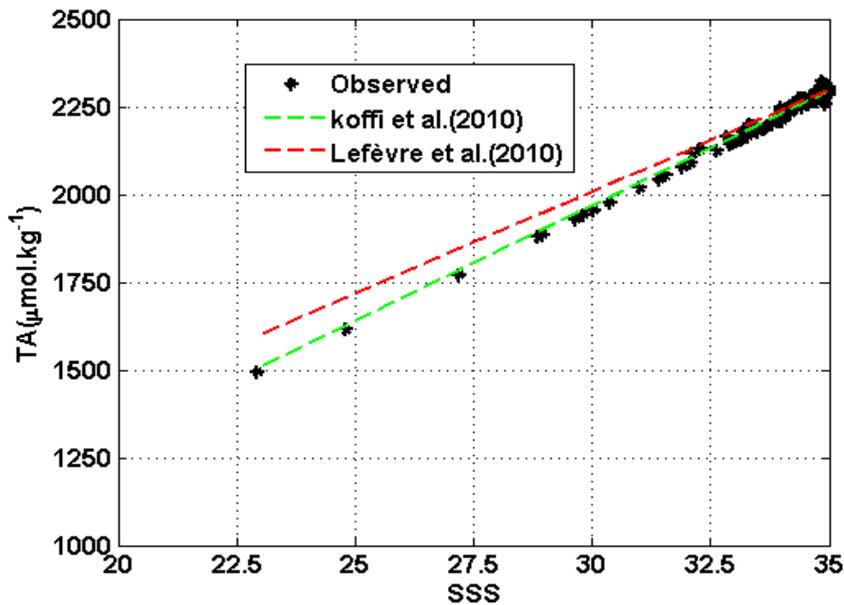


Figura 5.5. Comparação entre as formulações empíricas para estimativa de TA, aplicadas à borda leste do Atlântico tropical (SSM<35).

Os resultados das Figs. 5.4 e 5.5 revelam o fato de que a relação de Lefèvre et al. (2010) foi determinada para valores de SSM>18 na região dos rios Amazonas e Orinoco, enquanto a relação de Koffi et al. (2010) foi

gerada para uma região de menor variabilidade de salinidade (Golfo de Guiné) quando comparada à borda oeste.

Já na região oceânica, no centro da bacia, onde temos $SSM > 35$, os resultados indicaram comportamentos muito próximos entre as duas relações empíricas (Fig. 5.6). A relação de Lefèvre et al. (2010) mostrou um *rmse* levemente superior quando comparado ao valor de *rmse* obtido para relação de Koffi et al. (2010) (20,5 e 19,2 $\mu\text{mol.kg}^{-1}$, respectivamente). De acordo, com estes resultados podemos afirmar que as aplicações das duas relações empíricas permitiram obter valores de TA similares na região com $SSM \geq 35$. Nos observamos a maioria dos dados TA com $SSS \geq 37$ aglutinados em torno da linha verde, a linha que representa a relação de Koffi et al. (2010). Estes dados com $SSS \geq 37$ estão localizados na área de SEC (Fig. 5.7). Este resultado de agrupamento ao redor da linha da relação de Koffi et al. (2010) demonstra que sua relação determinada na região leste pode ser aplicável para a região oeste da SEC.

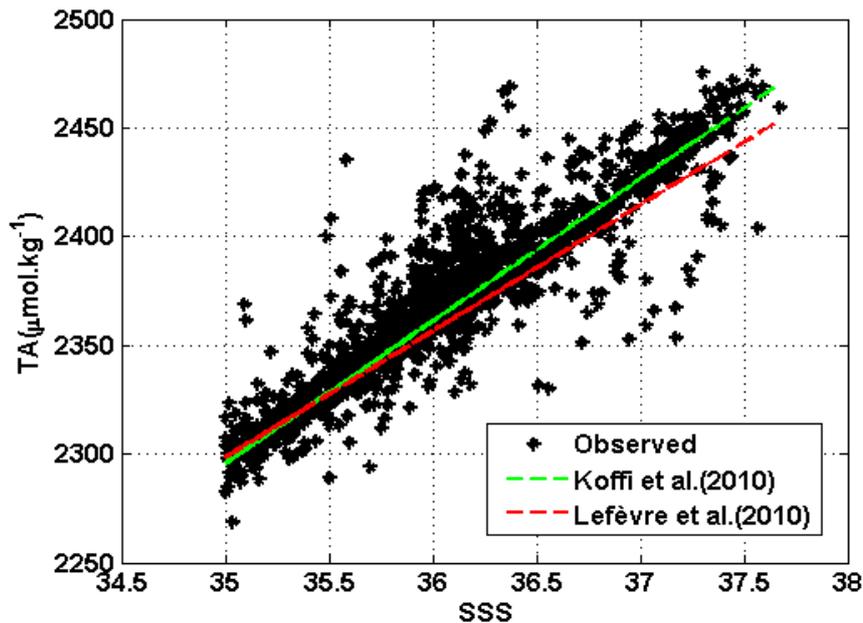


Figura 5.6. Comparação entre as formulações empíricas para estimativa de TA, aplicadas à região oceânica do Atlântico tropical ($SSM \geq 35$).

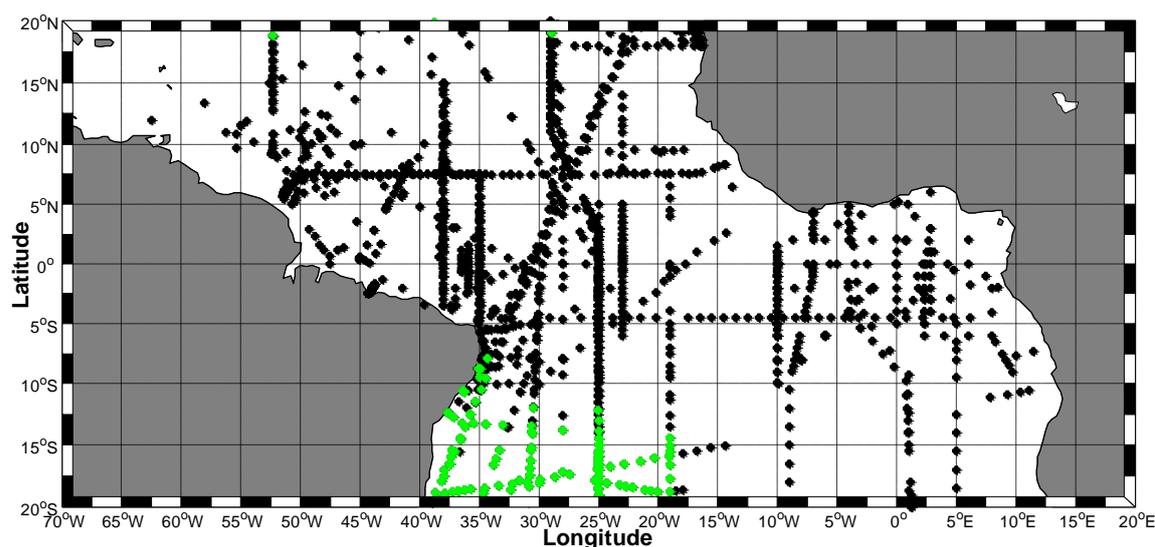


Figura 5.7. Localização dos dados com $SSM \geq 37$ agrupados ao redor da linha de Koffi et al.(2010) em verde, em pretos os dados central com $SSM \geq 35$.

A análise das relações propostas para determinar o carbono inorgânico dissolvido é mais complicada, pelo menos no que tange sua representação gráfica. Na região Leste, Koffi et al. (2010) determinara uma relação de C_T utilizando SSM e TSM, enquanto que Bonou et al. (2016) determinaram uma relação de C_T apenas em função de SSM, mas considerando ainda a sua variação temporal (Tab. 5.3). Ou seja, as determinações de C_T em ambas as regiões não dependem somente de SSM, como para o caso da TA. Neste caso nós não podemos representar o C_T em função de um único parâmetro (SSM). Os resultados estatísticos são apresentados na Tab. 5.4.

Tabela 5.4. Valores de desvio médio das estimativas (*rmse*) de TA e C_T .

| Parâmetros | Região | N | Referencia | RMS ($\mu\text{mol.kg}^{-1}$) |
|------------|---------------------------|------|-----------------------|---------------------------------|
| TA | Oeste ($SSM < 35$) | 392 | Lefèvre et al. (2010) | 28,6 |
| | | | Koffi et al. (2010) | 64,8 |
| | Leste ($SSM < 35$) | 103 | Lefèvre et al. (2010) | 28,5 |
| | | | Koffi et al. (2010) | 12,5 |
| | Central ($SSM \geq 35$) | 1848 | Lefèvre et al. (2010) | 20,5 |

| | | | | |
|----------------|------------------|------|---------------------|------|
| | | | Koffi et al. (2010) | 19,2 |
| C _T | Oeste (SSM<35) | 392 | Bonou et al. (2016) | 41,1 |
| | | | Koffi et al. (2010) | 47,9 |
| | Leste (SSM<35) | 103 | Bonou et al. (2016) | 29,6 |
| | | | Koffi et al. (2010) | 28,1 |
| | Central (SSM≥35) | 1848 | Bonou et al. (2016) | 35,1 |
| | | | Koffi et al. (2010) | 34,7 |

O valor *rmse* obtido para as estimativas de C_T a partir da formulação de Bonou et al. (2016) foi 41,1 μmol.kg⁻¹, enquanto que para a relação de Koffi et al. (2010) o *rmse* foi 47,9 μmol.kg⁻¹ na região oeste do Atlântico tropical. Na região leste, o *rmse* para a relação de Koffi et al. (2010) foi menor (28,11 μmol.kg⁻¹) quando comparando ao valor de *rmse* de 29,6 μmol.kg⁻¹ de Bonou et al. (2016). Na região oceânica (SSM>35) os valores de *rmse* foram igualmente similares entre as duas relações empíricas (34,7 e 35,1 μmol.kg⁻¹, para Koffi et al. (2010) e Bonou et al. (2016), respectivamente). De fato, a maior variação da TSM verificada na borda leste da bacia contribui no equacionamento de C_T, já que a TSM é um das variáveis de estado chave que influenciam o ciclo do carbono nesta região (Lefèvre et al., 2008; Koffi et al. 2010). Por outro lado, as relações empíricas de C_T propostas para a borda oeste não levam em conta a TSM devido à sua baixa variabilidade na borda oeste (Lefèvre et al., 2010; Bonou et al., 2016; Ibanhez et al., 2015).

Capítulo 6

Conclusões e perspectivas

O acelerado aumento verificado recentemente (pós-revolução industrial) das concentrações atmosféricas de gases de efeito estufa (GEE), decorrentes principalmente da queima excessiva de combustíveis fósseis, tem levado à necessidade de reduzir as incertezas no cálculo do balanço global destes gases. Os oceanos, como responsáveis pela absorção de uma parte importante dos GEEs lançados na atmosfera, como, por exemplo, o CO₂, tem sido objeto de estudos que buscam quantificar a variabilidade espacial e temporal das trocas destes gases que ocorrem na interface ar-mar.

A borda oeste do Atlântico tropical é uma das regiões do “planeta oceano” que possuem menos informações quantitativas sobre as trocas oceano-atmosfera de CO₂ e sobre a distribuição espaço-temporal de seus parâmetros de controle, tais como a alcalinidade total (TA) e o carbono inorgânico dissolvido (C_T). Estes parâmetros de controle são, em boa medida, dependentes das variáveis de estado termodinâmicas tais como a temperatura da superfície do mar (TSM) e salinidade da superfície do mar (SSM).

Para proceder à análise, os dados de TA e de C_T, disponíveis na região oceânica limitada por 20°S-20°N, 60°-20°W, foram examinados e correlacionados com as variáveis do estado físico TSM e SSM. Para tal, o

WTA foi inicialmente dividido em quatro sub-regiões (SEC, NEC, NECC e Pluma do Rio Amazonas), de acordo com as condições hidrológicas e com os sistemas de correntes característicos de cada sub-região.

Na região da pluma do Rio Amazonas, a TA e C_T estão fortemente relacionados com a variabilidade SSM. As menores concentrações de TA e C_T são obtidos nesta área para o período de Outubro a Abril, quando a descarga do Amazonas está aumentando. Na região da NECC, a TA e C_T são também influenciadas pelo rio Amazonas durante o período do ano que ocorre a retroflexão de NBC, transportando as águas continentais para o leste. Além disso, a presença da ZCIT (induzindo precipitação) também contribui para a diminuição da salinidade (e, em consequência dos parâmetros do sistema carbonato) nesta área.

As maiores concentrações de TA e C_T são observadas na região do SEC que recebe água rica em CO₂, resultante principalmente da ressurgência equatorial. As variações de salinidade são também o principal fator que explica as distribuições TA e C_T nas sub-regiões da SEC e da NEC, com baixa influência da variabilidade sazonal da temperatura da superfície do mar.

A maior facilidade de aquisição e a maior disponibilidade de medidas de temperatura e salinidade de superfície, quando comparado com a quantidade de medidas de TA e C_T fazem com que haja um esforço da comunidade científica na obtenção de expressões empíricas do tipo TA = f(SSM) e/ou C_T = f(SSM). Numa segunda parte deste trabalho nós examinamos as formulações existentes na literatura para este fim. A relação de TA-SSM fornecida por Lefèvre et al. (2010), inicialmente proposta para valores de SSM superiores a 18, se mostra válida para a região oeste do WTA e, mais importante, consistente com os novos dados de baixa salinidade e TA registrados recentemente nas regiões da foz e da pluma do rio Amazonas.

Depois de examinar 274 observações de C_T na região da SEC, fomos capazes de identificar um crescimento positivo de 0,9 ± 0,3 kg μmol⁻¹ano⁻¹ de concentração C_T (2003-2014), valor próximo à tendência anteriormente

encontrada por Lee et al. (2000). Uma nova relação C_T-SSM foi então proposta, de modo a considerar a variabilidade de C_T para baixos valores de salinidade e o aumento de carbono antropogênico.

As relações TA e C_T foram usadas para calcular a pressão parcial do CO₂ na água do mar superfície (*p*CO₂). Um resultado bom foi obtido quando se comparou os valores de *p*CO₂ calculados e aqueles observados, sugerindo que essas relações podem ser utilizadas para inferir a pressão parcial de CO₂ na borda oeste do Atlântico tropical a partir das distribuições de TSM e SSM, quando (e onde) inexistem medições *p*CO₂.

Numa segunda parte do estudo foi realizada uma análise comparativa entre as diferentes propostas de formulação empírica para estimativa de TA e C_T, com base nas observações disponíveis a partir de diferentes cruzeiros oceanográficos. Para tal, o Atlântico tropical foi dividido em três regiões, bordas oeste e leste (com SSM<35) e parte central (SSM≥35). O estudo comparativo entre as bordas oeste e leste mostram uma diferença significativa entre estas regiões para as duas variáveis. Esta diferença se explica pelas características diferentes nas estruturas biogeoquímicas em cada lado da bacia, principalmente decorrentes dos aportes dos maiores rios e dos processos oceanográficos existentes.

A maioria das relações TA e C_T existentes apresentaram limitações espaciais e paramétricas. As aplicações da relação de TA determinada por Lefèvre et al. (2010) no Atlântico tropical permitiu de identificar uma maior capacidade em reproduzir os valores observados na borda oeste comparando a alta correlação obtida no oeste. Por outro, a relação de TA determinada por Koffi et al. (2010) não é bem indicada para ser aplicada na região da costa do Brasil, restando mais eficaz para a borda leste. As duas proposições se mostraram semelhantes quando aplicadas à região oceânica, com valores de SSM superiores a 35. Os resultados indicaram ainda que a maior variação da TSM verificada na borda leste da bacia contribui no melhor equacionamento de C_T (Koffi et al., 2010) já que a TSM é uma das variáveis de estado chave que influenciam o ciclo do

carbono nesta região. Já para a borda oeste, a reprodução dos valores observados de C_T deve levar em conta as variações de salinidade.

Como perspectivas para continuidade dos estudos pretende-se utilizar ferramentas de modelagem matemática que permitam a análise detalhada dos processos de interação física-biogeoquímica agindo no Atlântico tropical, visando num primeiro momento a quantificação dos processos responsáveis pela evolução dos parâmetros de controle do CO₂ marinho na sua borda oeste. Pretende-se observar a variabilidade sazonal principalmente de C_T em todo Atlântico tropical com maior número de dados antigos e novo afim de ver como funcionar as relações empíricas existentes. Como perspectiva pretende-se melhorar em toda bacia do oceano Atlântico tropical a estimação do fluxo de CO₂ levando em conta sua variabilidade espacial e temporal.

Referências

- Andrié, C., Oudot, C., Genthon, C., Merlivat, L., 1986. CO₂ Fluxes in the Tropical Atlantic during FOCAL cruises. *Tellus B* 47, 70–85. doi:0148-0227/86/006C-0328\$05.00.
- Araujo, M., Noriega, C., Lefèvre, N. (2014). Nutrients and carbon fluxes in the estuaries of major rivers flowing into the tropical Atlantic. *Frontiers in Marine Science*, 1(May), 1-16 doi:103389/fmars.2014.0010
- Archer, D. R., Leesch, F., & Harwood, K. (2007). Assessment of severity of the extreme River Tyne flood in January 2005 using gauged and historical information. *Hydrological Sciences Journal*, 52(January 2005), 992–1003. doi.org/10.1623/hysj.52.5.992
- Baker, D. F., Law, R. M., Gurney, K. R., Rayner, P., Peylin, P., Denning, A. S., Bousquet, P., Bruhwiler, L., Chen, Y.-H., Ciais, P., Fung, I.Y., Heimann, M., John, J., Maki, T., Maksyutov, S., Masarie, K., Prather, M., Pak, B., Taguchi, S., Zhu, Z., 2006. TransCom 3 inversion intercomparison: impact of transport model errors on the interannual variability of regional CO₂ fluxes, 1988–2003. *Glob. Biogeochem. Cycles* 20, GB1002. doi10.1029/2004GB002439.
- Bakker, D. C. E., Pfeil, B., Smith, K., Hankin, S., Olsen, A., Alin, S. R., Cosca, C., Harasawa, S., Kozyr, A., Nojiri, Y., O'Brien, K. M., Schuster, U., Telszewski, M., Tilbrook, B., Wada, C. Akl, J., Barbero, L., Bates, N., Boutin, J., Cai, W.-J., Castle, R. D., Chavez, F. P., Chen, L. Chierici, M. Currie, K., de Baar, H. J. W, Evans, W., Feely, R. A., Fransson, A., Gao, Z., Hales, B., Hardman-Mountford, N., Hoppema, M., W.-J. Huang, W.-J., Hunt, C. W., Huss, B., Ichikawa, T., Johannessen, T., Jones, E. M., Jones, S. D., Jutterström, S., Kitidis, V., Körtzinger, A., Landschützer, P.,

- Lauvset, S. K., Lefèvre, N., Manke, A. B., Mathis, J. T., Merlivat, L., Metzl, N., Murata, A., Newberger, T., Ono, T., Park, G.-H., Paterson, K., Pierrot, D., Ríos, A. F., Sabine, C. L., Saito, S., Salisbury, J., Sarma, V. V. S. S., Schlitzer, R., Sieger, R., Skjelvan, I., Steinhoff, T., Sullivan, K., Sun, H., Sutton, A. J., Suzuki, T., Sweeney, C., Takahashi, T., Tjiputra, J., Tsurushima, N., van Heuven, S. M. A. C., Vandemark, D., Vlahos, P., Wallace, D. W. R., Wanninkhof, R., Watson, A. J., 2014. An update to the Surface Ocean CO₂ Atlas (SOCAT version 2). *Earth System Science Data* 6, 69-90.
- Baringer, M., Bullister, J., Feely, R., Wanninkhof, R., Millero, F., McNichol, A. R. K., 2014. Carbon Dioxide, Hydrographic, and Chemical Data Obtained During the R/V Ronald H. Brown Cruise in the Atlantic Ocean on GO-SHIP/CLIVAR Repeat Hydrography Section A16N (Aug. 03 - Oct. 01, 2013). http://cdiac.ornl.gov/ftp/oceans/CLIVAR/A16N_2013/.
- Bonou, K. F., Noriega, C., Lefèvre, N., and Araujo, M. (2016). Distribution of CO₂ parameters in the Western Tropical Atlantic Ocean. *Dynamics of Atmospheres and Oceans*, 73, 47–60. Doi 10.1016/j.dynatmoce.2015.12001
- Bourlès, B., Gouriou, Y., Chuchla, R., 1999a. On the circulation in the upper layer of the western equatorial. *Journal of Geophysical Research* 104, 151–170. doi:10.1029/1999JC900058.
- Bourlès, B., Molinari, R.L., Johns, E., Wilson, W.D., Leaman, K.D., 1999b. Upper layer currents in the western tropical North Atlantic (1989–1991). *Journal of Geophysical Research* 104, 1361–1376.
- Brandt, P., Caniaux, G., Bourlès, B., Lazar, A., Dengler, M., Funk, A., Hormann, V., Giordani, H., Marin, F., 2011. Equatorial Upper-Ocean Dynamics and Their Interaction with the West African Monsoon. *Atmospheric Science Letters* 12 (1), 24-30. doi:10.1002/asl.287
- Brewer, P.G., and Goldman, J., 1976. Alkalinity changes generated by phytoplankton growth. *Limnol. Oceanogr.* 21, 108-117.

- Brewer, P. G., A. L. Bradshaw, and R. T. Williams, 1986. Measurements of total carbon dioxide and alkalinity in the North Atlantic Ocean in 1981, in *The Changing Carbon Cycle: A Global Analysis*, edited by J. R. Trabalka and D. E. Reichle, pp. 348–370, Springer, New York.
- Cai, W.-J., Hu, X., Huang, W.-J., Jiang, L.-Q., Wang, Y., Peng, T.-H., Zhang, X., 2010. Alkalinity distribution in the western North Atlantic Ocean margins. *Journal of Geophysical Research* 115, 1-15, C08014. doi:10.1029/2009JC005482.
- Cadee, G. C.: Primary Production and Chlorophyll in the Zaire River, Estuary and Plume, *Neth.J. Sea Res.*, 12, 368–381, 1978.
- Chiang, J.C.H., Kushnir, Y., Giannini, A., 2002. Deconstructing Atlantic Intertropical Convergence Zone variability: Influence of the local cross-equatorial sea surface temperature gradient and remote forcing from the eastern equatorial Pacific. *J. Geophys. Res.* 107, D1. doi: 10.1029/2000JD000307.
- Cooley, S. R., and Yager, P. L., 2006. Physical and biological contributions to the western tropical North Atlantic Ocean carbon sink formed by the Amazon River plume. *Journal of Geophysical Research* 111, 1-14. doi:10.1029/2005JC002954.
- Cooley, S. R., Coles, V. J., Subramaniam, A., Yager, P. L., 2007. Seasonal variations in the Amazon plume-related atmospheric carbon sink. *Global Biogeochemical Cycles* 21, 1–15. <http://doi.org/10.1029/2006GB002831>.
- Da Cunha, L.C., Buitenhuis, E.T., 2013. Riverine influence on the tropical Atlantic Ocean biogeochemistry. *Biogeosciences* 10, 6357–6373. doi:10.5194/bg-10-6357-2013.
- Dai A, Trenberth KE. 2002. Estimates of freshwater discharge from continents: latitudinal and seasonal variations. *J Hydrometeorol* 3:660–87.

- Dai, M.H., Guo, X.H., Zhai, W.D., Yuan, L.Y., Wang, B.W., Wang, L.F., Cai, P.H., Tang, T.T., Cai, W.-J., 2006. Oxygen depletion in the upper reach of the Pearl River estuary during a winter drought. *Marine Chemistry* 102, 159–169.
- Dai, A., T. Qian, K. E. Trenberth, and J. D Milliman, 2009: Changes in continental freshwater discharge from 1948-2004. *J. Climate*, **22**, 2773-2791
- Dale, B., Dale, A. L., and Jansen, J. F.: Dinoflagellate Cysts as Environmental Indicators in Surface Sediments from the Congo Deep-Sea Fan and Adjacent Regions, *Palaeogeography*, 185, 309, 2002.
- De Coetlogon, G., Janicot, S., Lazar, A., 2010. Intraseasonal variability of the Ocean-atmosphere coupling in the Gulf of Guinea during boreal spring and summer. *Quart. J. Roy. Met. Soc.*, 136, 426-441.
- Denman, K. L., Brasseur, G., Chidthaisong, A., Ciais, P., Cox, P.M., Dickinson, R.E., Hauglustaine, D., Heinze, C., Holland, E., Jacob, D., Lohmann, U., Ramachandran, S., da Silva Dias, P.L., Wofsy, S.C., Zhang, X., 2007. Couplings between changes in the climate system and biogeochemistry. In: Solomon, S., Qin, D., Manning, M., Chen, Z., Marquis, M., Averyt, K.B., Tignor, M., Miller, H.L. (Eds.), *Climate Change 2007: The Physical Basis. Contribution of Working Group I to the Fourth Assessment Report of the Intergovernmental Panel on Climate Change*. Cambridge university press, Cambridge.
- Dickson, A. G. 1990. Standard potential of the reaction: $\text{AgCl(s)} + 1/2 \text{H}_2(\text{g}) = \text{Ag(s)} + \text{HCl(aq)}$, and the standard acidity constant of the ion HSO_4^- in synthetic seawater from 273.15 to 318.15 K. *Journal of Chemical Thermodynamics* 22:113-127.
- Doney, S. C., B. Tilbrook, S. Roy, N. Metzl, C. Le Quéré, M. Hood, R. A. Feely, D. Bakker, 2009. Surface-ocean CO₂ variability and vulnerability. *Deep-Sea Research II*, 56, 504–511.

- Druffel, E. R. M., Griffin, S., Bauer, J. E., 2005. Input of particulate organic and dissolved inorganic carbon from the Amazon to the Atlantic Ocean. *Geochemistry, Geophysics, Geosystems* 6, 1–7. doi:10.1029/2004GC000842.
- Feely R. A., Sabine, C. L., Millero, F. J., Dickson, A. G., Fine, R. A. Carlson, C. A., Toole, J., Joyce, T. M., Smethie, W. M., McNichol, A. P., Key, R. M., 2008. Carbon Dioxide, Hydrographic, and Chemical Data Obtained During the R/V Knorr Repeat Hydrography Cruise in the Atlantic Ocean: CLIVAR CO₂ Sections A20_2003 (22 September - 20 October 2003) and A22_2003 (23 October - 13 November, 2003). Ed. A. Kozyr. ORNL/CDIAC-154, NDP-089. Carbon Dioxide Information Analysis Center, Oak Ridge National Laboratory, U.S. Department of Energy, Oak Ridge, Tennessee, 46 pp. doi: 10.3334/CDIAC/otg.ndp089.
- Fonseca, C.A., Campos, E., Goni, G. J., Johns, W. E., 2004. Investigation of the North Brazil Current retroflection and North Equatorial Countercurrent variability. *Geophysical Research Letters* 31, 1-5.
- Friis, K., Kortzinger, A., Wallace, D. W., 2003. The salinity normalization of marine inorganic carbon chemistry data. *Geophysical Research Letters* 30, 1-4. doi:10.1029/2002GL015898
- Garzoli, S. L., Field, A., Johns, W. E., Yao, Q., 2004. North Brazil Current retroflection and transports. *Journal of Geophysical Research* 109, 1-13. doi:10.1029/2003JC001775.
- Giannini, A., Cane, M., Kushnir, Y., 2001. Interdecadal Changes in the ENSO Teleconnection to the Caribbean Region and the North Atlantic Oscillation. *J. Clim.* 14, 2867–2879. doi: 10.1175/1520-0442(2001)014<2867:ICITET>2.0.CO;2.
- Goes, M., Molinari, R., Silveira, I., Wainer, I., 2005. Retroflections of the North Brazil Current during February 2002. *Deep Sea Research I* 52, 647-667.
- Goyet, C., Eiseheid, G., 1995. Discrete CO₂ measurements during the WOCE A15 Section cruise (1994).

- <http://cdiac.ornl.gov/ftp/oceans/a15woce/>. Carbon Dioxide Information Analysis Center, Oak Ridge National Laboratory, US Department of Energy, Oak Ridge, Tennessee. doi:10.3334/CDIAC/otg.WOCE_A15_1994.
- Grodsky, S. A., Carton, J.A., 2002. Surface drifter pathways originating in the equatorial Atlantic cold tongue. *Geophysical Research Letters*, 29(23), 62-65.
- Gunnar, I. R., 1962. On Sea-Surface Temperature, Cloudiness and Wind Variations in the Tropical Atlantic. *Journal of the atmospheric sciences*, 19, 66-80.
- Hamed, K. H., Ramachandra Rao, A., 1998. A modified Mann-Kendall trend test for autocorrelated data. *Journal of Hydrology* 204, 182–196. doi:10.1016/S0022-1694(97)00125-X.
- Hounsou-Gbo, A., 2015. Dinâmica do Atlântico tropical e seus impactos sobre o clima ao longo da costa do Nordeste do Brasil. Tese Doutorado PPGO/UFPE, pp. 142.
- Huang, T. H., Y. H. Fu, P. Y. Pan, T. A. Chen, 2012. “Fluvial Carbon Fluxes in Tropical Rivers,” *Current Opinion in Environmental Sustainability*, 4 (2):162-169. doi:10.1016/j.cosust.2012.02.004
- Ibáñez, J.S.P., D. Diverrès, M. Araujo, N. Lefèvre, 2015. Seasonal and interannual variability of sea-air CO₂ fluxes in the tropical Atlantic affected by the Amazon River plume. *Global Biogeochem. Cycles*. doi: 10.1002/2015GB005110.
- Jickells, T., 2003. Atlantic Meridional Transect (AMT12) report (pp. 1–86). doi:<http://www.antarctica.ac.uk/documents/cruise/JR090-AMT12-Cruise-Report.pdf>
- Johnson, K. M., Wills, K., Korrtzinger, A., Neill, C., Wallace, D. W. R., 2002. Carbon Dioxide, Hydrographic, and Chemical Data Obtained During the R/V Meteor Cruise 28/1 in the South Atlantic Ocean (WOCE Section A8, March 29 - May 12, 1994), A. Kozyr and T.W. Beaty (eds.). ORNL/CDIAC-135, NDP-079. Carbon Dioxide Information Analysis Center, Oak Ridge National Laboratory, U.S.

Department of Energy, Oak Ridge, Tennessee.
doi:10.3334/CDIAC/otg.ndp079.

Johnson K., R. Key, Millero, F., Sabine, C., Wallace, Winn, C., Arlen, L., Erickson, K., Friis, K., Galanter, M., Goen, J., Rotter, R., Thomas, C., Wilke, R., Takahashi, T., Sutherland, S., 2003. Carbon Dioxide, Hydrographic, and Chemical Data Obtained During the R/V Knorr Cruises in the North Atlantic Ocean on WOCE Sections AR24 (November 2 - December 5, 1996) and A24, A20, and A22 (May 30 - September 3, 1997), A. Kozyr (ed.) ORNL/CDIAC-143, NDP-082. Carbon Dioxide Information Analysis Center, Oak Ridge National Laboratory, U.S. Department of Energy, Oak Ridge, Tennessee. doi: 10.3334/CDIAC/otg.ndp082.

Jouanno, J., Marin, F., Du Penhoat, Y., Molines, J-M., Sheinbaum, J., 2011. Seasonal modes of surface cooling in the Gulf of Guinea. *Journal of Physical Oceanography*, 41, 1408-1416.

Jouzel, J., Masson-Delmotte, V., Cattani, O., Dreyfus, G., Falourd, S., Hoffmann, G., Minster, B., Nouet, J., Barnola, J.M., Chappellaz, J., Fischer, H., Gallet, J.C., Johnsen, S., Leuenberger, M., Loulergue, L., Luethi, D., Oerter, H., Parrenin, F., Raisbeck, G., Raynaud, D., Schilt, A., Schwander, J., Selmo, E., Souchez, R., Spahni, R., Stauffer, B., Steffensen, J. P., Stenni, B., Stocker, T. F., Tison, J. L., Werner, M., Wolff, E. W., 2007. Orbital and Millennial Antarctic Climate Variability over the Past 800,000 Years. *Science* 317, 793-796. doi: 10.1126/science.1141038

Keeling, C. D., and Whorf, T. P., 2005: Atmospheric CO₂ records from sites in the SIO air sampling network. In: *Trends: A Compendium of Data on Global Change*. Carbon Dioxide Information Analysis Center, Oak Ridge National Laboratory, U.S. Department of Energy, Oak Ridge, TN. <http://cdiac.esd.ornl.gov/trends/co2/sio-keel-flask/sio-keel-flask.html>.

Koffi, U., Lefèvre, N., Kouadio, G., Boutin, J., 2010. Surface CO₂ parameters and air-sea CO₂ flux distribution in the eastern

- equatorial Atlantic Ocean. *Journal of Marine System* 82, 135–144.
doi: 10.1016/j.jmarsys.2010.04.010
- Körtzinger, A., 2003. A significant CO₂ sink in the tropical Atlantic Ocean
A significant CO₂ sink in the tropical Atlantic Ocean associated with
the Amazon Plume River plume. *Geophysical Research Letters* 30,
1–4. doi:10.1029/2003GL018841.
- Körtzinger, A., Steinhoff, T., 2012. Carbon Dioxide, Hydrographic, and
Chemical Data Obtained During the R/V Meteor Cruise 68/3 in the
tropical Atlantic Ocean (July 12 - August 6, 2006).
http://cdiac.ornl.gov/ftp/oceans/CLIVAR/Met_68_3.data/. Carbon
Dioxide Information Analysis Center, Oak Ridge, Tennessee.
- Körtzinger, A., Tanhua, T., Brandt, P., 2012. Carbon Dioxide,
Hydrographic, and Chemical Data Obtained During the R/V Meteor
Cruise 80/1 in the tropical Atlantic Ocean (October 26 - November
23, 2009).
http://cdiac.ornl.gov/ftp/oceans/CLIVAR/Met_80_1.data/. Carbon
Dioxide Information Analysis Center, Oak Ridge, Tennessee.
- Lalli, C. M., and Parsons, T. R., 1993. *Biological Oceanography; An
Introduction*, Pergamon Press.
- Lee, K., Wanninkhof, R., Feely, R. A., Millero, F. J., Peng, T. H., 2000.
Global relationships of total inorganic carbon with temperature and
nitrate in surface seawater. *Global Biogeochemical Cycles* 14, 979–
994. doi:10.1029/1998GB001087.
- Lee, K., Tong, L. T., Millero, F. J., Sabine, C. L., Dickson, A. G., Goyet, C.,
Key, R. M., 2006. Global relationships of total alkalinity with salinity
and temperature in surface waters of the world's oceans.
Geophysical Research Letters 33, 1-5. doi:10.1029/2006GL027207.
- Lefèvre, N., Taylor, A., 2002. Estimating *p*CO₂ from sea surface
temperatures in the Atlantic gyres. *Deep Sea Research Part I:
Oceanographic Research Papers* 49, 539–554.
[http://doi.org/10.1016/S0967-0637\(01\)00064-4](http://doi.org/10.1016/S0967-0637(01)00064-4)

- Lefèvre, N., Guillot, A., Beaumont, L., Danguy, T., 2008. Variability of fCO₂ in the Eastern Tropical Atlantic from a moored buoy. *Journal of Geophysical Research* 113, 1–12. doi:10.1029/2007JC004146
- Lefèvre, N., Diverrès, D., Francis, G., 2010. Origin of CO₂ undersaturation in the western tropical Atlantic. *Tellus B* 62, 595–607. doi:10.1111/j.1600-0889.2010.00475.x.
- Lefèvre, N., Caniaux, G., Janicot, S., Gueye, A. K., 2013. Increased CO₂ outgassing in February-May 2010 in the tropical Atlantic following the 2009 Pacific El Niño. *J. Geophys. Res. Ocean.* 118, 1645–1657. doi: 10.1002/jgrc.20107.
- Lefèvre, N., Urbano, D. F., Diverrès, D., Francis, G., 2014. Impact of physical processes on the seasonal distribution of the fugacity of CO₂ in the western tropical Atlantic. *Journal of Geophysical Research* 119, 646–663. doi:10.1002/2013JC009248.
- Le Quéré, C., Peters, G. P., Andres, R. J., Andrew, R. M., Boden, T. A., Ciais, P., Friedlingstein, P., Houghton, R. A., Marland, G., Moriarty, R. Sitch, S., Tans, P., Arneeth, A., Arvanitis, A., Bakker, D. C E, Bopp, L., Canadell, J. G., Chini, L. P., Doney, S. C., Harper, A., Harris, I., House, J. I., Jain, A. K., Jones, S. D., Kato, E., Keeling, R. F., Klein Goldewijk, K., Körtzinger, A., Koven, C., Lefèvre, N., Maignan, F, Omar, A., Ono, T, Park, G. H., Pfeil, B., Poulter, B., Poulter, B., Raupach, M. R., Regnier, P., Rödenbeck, C., Saito, S., Schwinger, J., Segschneider, J., Stocker, B. D., Takahashi, T., Tilbrook, B., Van Heuven, S., Viovy, N., Wanninkhof, R., Wiltshire, A. Zaehle, S., 2014. Global carbon budget 2013. *Earth System Science Data*, 6, 235–263. <http://doi.org/10.5194/essd-6-235-2014>
- Le Quéré, C., M. R. Raupach, J. G. Canadell, G. Marland, L. Bopp, P. Ciais, T. J. Conway, S. C. Doney, R. A. Feely, P. Foster, P. Friedlingstein, K. Gurney, R. A. Houghton, J. I. House, C. Huntingford, P. E. Levy, M. R. Lomas, J. Majkut, N. Metzl, J.P. Ometto, G.P. Peters, I. C. Prentice, J. T. Randerson, S. W. Running, J. L. Sarmiento, U. Schuster, S. Sitch, T. Takahashi, N. Viovy, G. R. V.

- D. Werf and F. I. Woodward, 2009. Trends in the sources and sinks of carbon dioxide. *Nature*, doi: 10.1038/NGEO689.
- Lewis, E., Wallace., 1998. Program Development for CO₂ System Calculations, Carbon Dioxide Information Analysis Center, Oak Ridge National Laboratory, US Department of Energy, Oak Ridge, Tennessee, ORNL/DCIAC-105, 26, 1998.
- Ludwig W. and JL Probst. River sediment discharge to the oceans; present-day controls and global budgets, *American Journal of Science*, 1998, vol.298, April 1982, 265-295
- Lumpkin, R., Garzoli, S., 2005. Near-surface Circulation in the Tropical Atlantic Ocean, Part II: time-mean currents and seasonal variability. *Deep Sea Res. I*, 53(3), 495-518.
- Ma, Q., & Tipping, R. H. (1998). The distribution of density matrices over potential-energy surfaces: Application to the calculation of the far-wing line shapes for CO. *The Journal of Chemical Physics*, 108(9), 3386. Retrieved from <http://link.aip.org/link/?JCPSA6/108/3386/1\npapers3://publication/uuid/9D1ACDF7-35D6-412E-9600-C1BC5DF84DA0>
- Marin, F., Caniaux, G., Bourlès, B., Giordani, H., Gouriou, Y., Key, E., 2009. Why were the sea surface temperatures so different in the eastern equatorial Atlantic in June 2005 and 2006? *Journal of Physical Oceanography*, 39, 1416-1431
- McConnell JR, Aristarain A, Banta J, Edwards P, Simoes J. 2007. 20th Century doubling in dust archived in an Antarctic peninsula ice core parallels climate change and desertification in South America. *Proc. Natl. Acad. Sci.* 104:5743–48
- Metzl, N., 2009. Decadal increase of oceanic carbon dioxide in the Southern Indian Ocean surface waters (1991–2007), *Deep Sea Res., Part II*, 56(8–10), 607–619, doi:10.1016/j.dsr2.2008.12.007.
- Metzl, N., A. Corbière, G. Reverdin, A. Lenton, T. Takahashi, A. Olsen, T. Johannessen, D. Pierrot, R. Wanninkhof, S.R. Ólafsdóttir, J. Olafsson, and M. Ramonet, 2010. Recent acceleration of the sea

- surface fCO₂ growth rate in the North Atlantic subpolar gyre (1993–2008) revealed by winter observations *Global Biogeochem. Cycles*, 24, GB4004, doi:10.1029/2009GB003658.
- Millero, F. J., Lee, K., Roche, M., 1998. Distribution of alkalinity in the surface waters of the major oceans. *Marine Chemistry* 60, 111–130. doi:10.1016/S0304-4203(97)00084-4
- Millero, F. J., Graham, T. B., Huang, F., Bustos-Serrano, H., Pierrot, D., 2006. Dissociation constants of carbonic acid in seawater as a function of salinity and temperature. *Marine Chemistry* 100, 80–94. doi:10.1016/j.marchem.2005.12.001.
- Millero, F. (2007). The marine inorganic carbon cycle. *Chemical Reviews*, 107(Table 1), 308–341.
- Molinari, R.L., 1982. Observations of eastward currents in the tropical South Atlantic Ocean: 1978-1980. *Journal of Geophysical Research*, 87, 9707-9714
- Monteith, Hugh D., Halla R. Sahely, Heather L. MacLean, and David M. Bagley. 2005. “A Rational Procedure for Estimation of Greenhouse-gas Emissions from Municipal Wastewater Treatment Plants”. *Water Environment Research* 77 (4). Water Environment Federation: 390–403. <http://www.jstor.org/stable/25045886>.
- Okumura, Y., Xie, S.-P., 2004. Interaction of the Atlantic Equatorial Cold Tongue and the African Monsoon. *American Meteorological Society*, 17, 3589-3602.
- Oudot, C., Andrié, C., Montel, Y., 1987. Evolution du CO₂ océanique et atmosphérique sur la période 1982-1984 dans l’Atlantique Tropical. *Deep-Sea Research* 34, 1107–1137.
- Oudot, C., Ternon, J., Lecomte, J., 1995. Measurement of atmospheric and oceanic CO₂ in the tropical Atlantic:10 years after the 1982-1984 FOCAL cruises. *Tellus* 47B,70-85.
- Tyaquiçã, P., Veleza, D., Araujo, M., Costa, M. Pacific ENSO change enhances chlorophyll a concentration in the Amazon River plume. *Submitted* (2015)

- Peltola, E., Wanninkhof, R., Feely, R., Hansell, D., Castle, R., Greeley, D., Zhang, J.-Z., Millero, F., Gruber, N., Bullister, J., Graham, T., 2005. Inorganic and Organic Carbon, Nutrient, and Oxygen Data from the R/V Ronald H. Brown Repeat Hydrography Cruise in the Atlantic Ocean: CLIVAR CO₂ Section A16N_2003a (4 June - 11 August, 2003), ed. A. Kozyr. ORNL/CDIAC-149, NDP-085. Carbon Dioxide Information Analysis Center, Oak Ridge National Laboratory, U.S. Department of Energy, Oak Ridge, Tennessee, 36 pp. doi:10.3334/CDIAC/otg.ndp085.
- Peterson, R. G., Stramma, L., 1991. Upper-level circulation in the South Atlantic Ocean. *Progress in Oceanography* 26, 1-73.
- Picaut, J., 1983. Propagation of the seasonal upwelling in the eastern equatorial Atlantic. *Journal of Physical Oceanography*, 13, 18-37.
- Philander, S. G. H., Pacanoswski, R. C., 1986. A model of seasonal cycle in the tropical Atlantic ocean. *Journal of Geophysical Research* 91, 14192-14206. doi:10.1029/JC091iC12p14192
- Regnier, P., Friedlingstein, P., Ciais, P., Mackenzie, F. T., Gruber, N., Janssens, I. A., Thullner, M. (2013). Anthropogenic perturbation of the carbon fluxes from land to ocean. *Nature Geoscience*, 6(8), 597-607. <http://doi.org/10.1038/ngeo1830>.
- Reverdin, G., Kestenare, E., Frankignoul, C., Delcroix, T., 2007. Surface salinity in the Atlantic Ocean (30°S-50°N). *Progress in Oceanography* 73, 311-340. doi:10.1016/j.pocean.2006.11.004.
- Richey, J.E., Devol, A.H., Wofsy, S.C., Victoria, R., Riberio, M.N.G., 1988. Biogenic gases and the oxidation and reduction of carbon in Amazon River and floodplain waters. *Limnology and Oceanography* 33, 551-561.
- Rios, A., Johnson, K. M., Alvarez-Salgado, X. A., Arlen, L., Billant, A. Bingler, L. S., Branellec, P., Castro, C. G., Chipman, D. W., Roson, G., Wallace, D. W. R., 2005. Carbon Dioxide, Hydrographic, and Chemical Data Obtained During the R/V Maurice Ewing Cruise in the Atlantic Ocean (WOCE Section A17, 4 January 21 - March 1994),

- ed. A. Kozyr. ORNL/CDIAC-148, NDP-084. Carbon Dioxide Information Analysis Center, Oak Ridge National Laboratory, U.S. Department of Energy, Oak Ridge, Tennessee. doi: 10.3334/CDIAC/otg.ndp084.
- Rios, A., Perez, F. F., Pelegri, J.L., Fajar, N., 2012. Carbon Data Obtained During the R/V Hesperides Cruise in the Atlantic Ocean on CLIVAR Repeat Hydrography Section A06, (5 April - 16 May, 2010). http://cdiac.ornl.gov/ftp/oceans/CLIVAR/A06_2010/. Carbon Dioxide Information Analysis Center, Oak Ridge National Laboratory, US Department of Energy, Oak Ridge, Tennessee. doi: 10.3334/CDIAC/OTG.CLIVAR_A06_2010.
- Rodrigues, R. R., Rothstein, L. M., Wimbush, M., 2007. Seasonal variability of the South Equatorial Current bifurcation in the Atlantic Ocean: A numerical study. *Journal of Physical Oceanography* 37, 16-37.
- Schneider, R. R., Price, B., Mueller, P. J., Kroon, D., and Alexander, I.: Monsoon Related Variations in Zaire (Congo) Sediment Load and Influence of Fluvial Silicate Supply on Marine Productivity in the East Equatorial Atlantic during the Last 200,000 years, *Paleoceanography*, 12, 463, 1997.
- Schuster, U., Watson, A. J., Bates, N., Corbière, A., González-Dávila, M., Metzl, N., Pierrot, D., and Santana-Casiano, J. M.: Trends in North Atlantic sea surface pCO₂ from 1990 to 2006, *Deep-Sea Res. II*, 56, 620–629, 2009.
- Schuster, U., McKinley, G. A., Bates, N., Chevallier, F., Doney, S. C., Fay, A. R., González-Dávila, M., Gruber, N., Jones, S., Krijnen, J., Landschützer, P., Lefèvre, N., Manizza, M., Mathis, J., Metzl, N., Olsen, A., Rios, A. F., Rödenbeck, C., Santana-Casiano, J. M., Takahashi, T., Wanninkhof, R., and Watson, A. J., 2013. An assessment of the Atlantic and Arctic sea-air CO₂ fluxes, 1990–2009, *Biogeosciences* 10, 607–627, doi:10.5194/bg-10-607-2013.

- Schott, F. A., McCreary, J. P., Johnson, G. C., 2004. Shallow overturning circulations of the tropical-subtropical oceans. *Earth Climate: The Ocean-Atmosphere Interaction, Geophys. Monogr. Ser.*, 147, 261-304.
- Silva, M., Araujo, M., Servain, J., Penven, P., Lentini, C. A. D., 2009a. High-Resolution Regional Ocean Dynamics Simulation in the Southwestern Tropical Atlantic. *Ocean Modelling* 30, 256-269. doi:10.1016/j.ocemod.2009.07.002.
- Silva, M., Araujo, M., Servain, J., Penven, P., 2009b. Circulation and heat budget in a regional climatological simulation of the southwestern tropical Atlantic. *Tropical Oceanography* 39, 41-57.
- Stramma, L., 1991. Geostrophic transport of the South Equatorial Current in the Atlantic. *Journal of Marine Research* 49, 281-294. doi:10.1357/002224091784995864.
- Stramma, L., Fischer, J., Reppin, J., 1995. The North Brazil Undercurrent. *Deep Sea Research Part I: Oceanographic Research Papers* 42, 773-795. doi:10.1016/0967-0637(95)00014-W
- Stramma, L., Schott, F., 1999. The mean flow field of the tropical Atlantic Ocean. *Deep Sea Research Part II: Topical Studies in Oceanography* 46, 279-303. doi:10.1016/S0967-0645(98)00109-X.
- Stramma, L., Rhein, M., Brandt, P., Dengler, M., Böning, C., Walter, M., 2005. Upper ocean circulation in the western tropical Atlantic in boreal fall 2000. *Deep Sea Research Part I: Oceanographic Research Papers* 52, 221-240. doi:10.1016/j.dsr.2004.07.021
- Subramaniam, A., Yager, P.L., Carpenter, E.J., Mahaffey, C., Björkman, K., Cooley, S., Kustka, A.B., Montoya, J.P., Sañudo-Wilhelmy, S.A., Shipe, R., Capone, D.G., 2008. Amazon River enhances diazotrophy and carbon sequestration in the tropical North Atlantic Ocean. *Proc. Natl. Acad. Sci. U. S. A.* 105, 10460-5. doi:10.1073/pnas.0710279105
- Ternon, J., Oudot, C., Dessier, A., Diverres, D., 2000. A seasonal tropical sink for atmospheric CO₂ in the Atlantic Ocean: the role of the

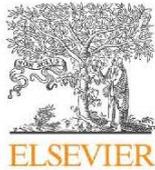
- Amazon River discharge. *Marine Chemistry* 68, 183–201. doi:10.1016/S0304-4203(99)00077-8.
- Takahashi, T., Talley, L., 1989. Total CO₂ and partial pressure of CO₂ data obtained during the R/V Melville cruise in the Atlantic Ocean (WOCE Sections A16C and A16S in 1989). <http://cdiac.ornl.gov/ftp/oceans/a16cswoce/>. Carbon Dioxide Information Analysis Center, Oak Ridge National Laboratory, US Department of Energy, Oak Ridge, Tennessee. doi: 10.3334/CDIAC/otg.WOCE_A16CS_1989.
- Takahashi, T., Sutherland, S. C., Wanninkhof, R., Sweeney, C., Feely, R. A., Chipman, D. W., de Baar, H. J. W., 2009. Climatological mean and decadal change in surface ocean pCO₂, and net sea–air CO₂ flux over the global oceans. *Deep Sea Research Part II: Topical Studies in Oceanography* 56, 554–577. doi:10.1016/j.dsr2.2008.12.009.
- Takahashi, T., Sutherland, S. C., Chipman, D. W., Goddard, J. G., Ho, C., 2014. Climatological distributions of pH, pCO₂, total CO₂, alkalinity, and CaCO₃ saturation in the global surface ocean, and temporal changes at selected locations. *Marine Chemistry* 164, 95–125. doi:10.1016/j.marchem.2014.06.004.
- Tyaquiçã, P., D. Veleza, M. Araujo, M. Costa, 2016. Pacific ENSO change enhances chlorophyll a concentration in the Amazon River plume. *Scientific Report (in revision)*.
- Tréguer, P., LeCorre, P., 1975. Manuel d'analyse des sels nutritifs dans l'eau de mer (utilisation de l'Autoanalyzer II-Technicon), 2nd edn, Université de Bretagne occidentale Brest, 110 pp.
- Wanninkhof, R., Hendee, J., 1991. Carbon Dioxide, Hydrographic, and Chemical Data Obtained During the R/V Malcolm Baldrige South Atlantic OACES/CO₂ Cruise, Legs 1 and 2, WOCE Section A16S (11 July - 02 September, 1991). http://cdiac.ornl.gov/ftp/oceans/OACES91_A16S/. Carbon Dioxide Information Analysis Center, Oak Ridge National Laboratory, US

- Department of Energy, Oak Ridge, Tennessee. doi: 10.3334/CDIAC/otg.WOCE_OACES91_A16.
- Wanninkhof, R., Bullister, J., Peltola, E., 1993. Carbon Dioxide, Hydrographic, and Chemical Data Obtained During the R/V Malcolm Baldrige North Atlantic OACES/CO₂ Cruise, Legs I, IIA, IIB, WOCE Section A16N (04 July - 30 August, 1993). http://cdiac.ornl.gov/ftp/oceans/North_Atl_AOML/. Carbon Dioxide Information Analysis Center, Oak Ridge National Laboratory, US Department of Energy, Oak Ridge, Tennessee. doi: 10.3334/CDIAC/otg.WOCE_A16N_1993.
- Wanninkhof, R., Doney, S.C., Peltola, E., Castle, R.D., Millero, F.J., Bullister, J.L., Hansell, D.A., Warner, M.J., Langdon, C., Johnson, G.C., Mordy, C.W., 2006. Carbon Dioxide, Hydrographic, and Chemical Data Obtained During the R/V Ronald H. Brown Repeat Hydrography Cruise in the Atlantic Ocean: CLIVAR CO₂ Section A16S_2005 (11 January - 24 February, 2005), ed. A. Kozyr. ORNL/CDIAC-151, NDP-087. Carbon Dioxide Information Analysis Center, Oak Ridge National Laboratory, U.S. Department of Energy, Oak Ridge, Tennessee, 38 pp. doi: 10.3334/CDIAC/otg.ndp087.
- Wanninkhof, R., Feely, R., Dickson, A., Hansell, D., Key, R., Swift, J., Druffel, E., 2013. Carbon Dioxide, Hydrographic, and Chemical Data Obtained During the R/V Atlantis Cruise in the Atlantic Ocean on CLIVAR Repeat Hydrography Section A20 (Apr. 19 - May 15, 2012). http://cdiac.ornl.gov/ftp/oceans/CLIVAR/A20_2012/. Carbon Dioxide Information.
- A. Wauthy, B., 1983. Introduction à la climatologie du Golfe de Guinée. *Océanographie Tropicale*, 18, 103-138.
- Yager, P., Michaels, A., Capone, D., 2006. Carbon Dioxide and Hydrographic Data Obtained During the MP-3 (MANTRA/PIRANA), CARINA 316N20010627 Cruise, (June 27 - August 15, 2001). <http://cdiac.ornl.gov/ftp/oceans/CARINA/Knorr/316N20010627/> Carbon Dioxide Information Analysis Center, Oak Ridge National

- Laboratory, US Department of Energy, Oak Ridge, Tennessee. doi: 10.3334/CDIAC/otg.CARINA_316N20010627.
- Yu, L. S., Jin, X. Z., Weller, R. A., 2006. Role of net surface heat flux in seasonal variations of sea surface temperature in the tropical Atlantic Ocean. *Journal of Climate*, 19, 6153-6169.
- Yu, L., Weller, R.A., 2007. Objectively Analyzed Air-Sea Heat Fluxes for the Global Ice-Free Oceans (1981–2005). *Bulletin of American Meteorological Society* 88, 527-539.
- Yu, L., Jin, X., Weller, R.A., 2008. Multidecade Global Flux Datasets from the Objectively Analyzed Air-sea Fluxes (OAFlux) Project: Latent and sensible heat fluxes, ocean evaporation, and related surface meteorological variables. OA-2008-1. Woods Hole Oceanographic Institution, pp. 64.
- Zeebe, R. E., and D. Wolf-Gladrow, 2001. CO₂ in seawater: equilibrium, kinetics, isotopes, Elsevier oceanography series, 346 p.
- Zhai, W.D., Dai, M.H., Cai, W.-J., Wang, Y.C., Wang, Z.H., 2005. High partial pressure of carbon dioxide and its maintenance mechanism in the Pearl River estuary, China. *Marine Chemistry* 93, 21–32.

Anexo 1

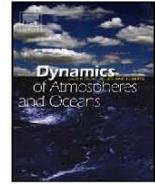
Dynamics of Atmospheres and Oceans 73 (2016) 47–60



Contents lists available at [ScienceDirect](http://www.sciencedirect.com)

Dynamics of Atmospheres and Oceans

journal homepage: www.elsevier.com/locate/dynatmoce



Distribution of CO₂ parameters in the Western Tropical Atlantic Ocean



Frédéric Kpèdonou Bonou^{a,b,d}, Carlos Noriega^{a,b,*}, Nathalie Lefèvre^{a,b,c}, Moacyr Araujo^{a,b}

^a Laboratório de Oceanografia Física, Estuarina e Costeira, Departamento de Oceanografia

^b Centro de Estudos e Ensaios em Risco e Modelagem Ambiental (CEERMA), Universidade Federal de Pernambuco (UFPE), Av. Arquitetura s/n, Recife, 50740-550, Brazil

^c Université Pierre et Marie Curie, 4 place Jussieu, Paris Cedex 05, 75252 France

^d International Chair in Mathematical Physics and Applications (ICMPA-Unesco Chair), Université d'Abomey-Calavi (UAC), Cotonou, Bénin

ARTICLE INFO

Article history:

Received 25 May 2015

Received in revised form 2 December 2015

Accepted 9 December 2015

Available online 12 December 2015

Keywords:

Carbon cycle

Total Alkalinity

Total Inorganic Carbon

western tropical Atlantic

Chemical oceanography.

ABSTRACT

The variability of sea surface Total Alkalinity (TA) and sea surface Total Inorganic Carbon (C_T) is examined using all available data in the western tropical Atlantic (WTA: 20°S–20°N, 60°W–20°W). Lowest TA and C_T are observed for the region located between 0°N–15°N/60°W–50°W and are explained by the influence of the Amazon plume during boreal summer. In the southern part of the area, 20°S–10°S/40°W–60°W, the highest values of TA and C_T are linked to the CO₂-rich waters due to the equatorial upwelling, which are transported by the South Equatorial Current (SEC) flowing from the African coast to the Brazilian shore. An increase of C_T of $0.9 \pm 0.3 \mu\text{mol kg}^{-1} \text{yr}^{-1}$ has been observed in the SEC region and is consistent with previous published estimates. A revised C_T-Sea Surface Salinity (SSS) relationship is proposed for the WTA to take into account the variability of C_T at low salinities. This new C_T-SSS relationship together with a published TA-SSS relationship allow to calculate pCO₂ values that compare well with observed pCO₂ (R² = 0.90).

© 2015 Elsevier B.V. All rights reserved.

1. Introduction

The global ocean is responsible for the uptake of an important portion of contemporary anthropogenic CO₂ emissions, including regions of absorption and outgassing of natural CO₂. The tropical Atlantic ocean (30°S–30°N; 80°W–20°E) is a source of about $0.49 \pm 0.11 \text{ PgCyr}^{-1}$ to the atmosphere (Schuster et al., 2013). However, an accurate balance of the CO₂ flux remains difficult because of the complexity of the ocean circulation that affects biogeochemical processes. The western tropical Atlantic (WTA) region is characterized by the western boundary current system feeding, through complex retroreflection patterns, the northward Guyana Current (Bourlès et al., 1999; Stramma et al., 2005) and the eastward North Equatorial Counter Current (NECC) that develops between approximately 2°N–10°N (Fonseca et al., 2004; Goes et al., 2005). North of the NECC, the North Equatorial Current (NEC) is flowing westward (Philander and Pacanowski, 1986). South of the NECC,

* Corresponding author.

E-mail address: carlos.delnor@gmail.com (C. Noriega).

the central branch of the South Equatorial Current (cSEC) flows westward from the African coast to the Brazilian coast. More to the south, after its bifurcation close to Brazilian shelf near 14°S (in surface), the south branch of South Equatorial Current (sSEC) supplies the Brazil Current (BC) propagating southward along the coast of Brazil (Stramma et al., 1995; Peterson and Stramma, 1991; Stramma, 1991;) and the North Brazil Current (NBC) flowing northward (Stramma et al., 1995; Rodrigues et al., 2007; Silva et al., 2009a,b). Each year, the NBC retroflects in July–October and carries Amazon River plume waters eastward in the NECC (Fonseca et al., 2004; Garzoli et al., 2004; Goes et al., 2005). In addition to the complex system of currents, the western tropical Atlantic is subject to significant freshwater supply due to the Amazon River discharge and to the presence of the Intertropical Convergence Zone (ITCZ) associated with high precipitation. The ITCZ varies seasonally and reaches its northernmost position in July, near 10°N, and its southernmost position in March, near 4°S (Fonseca et al., 2004), which affects the distribution of the sea surface salinity (SSS).

The distribution of the carbon parameters in this region is related to the surface currents. Measuring carbon parameters along 4°W, 22°W and 35°W between 5°S and 5°N, Andrié et al. (1986) noticed that the source of CO₂ in the equatorial Atlantic was always lower in the north than in the south, where CO₂-rich waters from the equatorial upwelling are advected westward by the cSEC. This gradient in the CO₂ flux is mainly due to the north-south gradient observed on seawater fCO₂ (Oudot et al., 1995; Lefèvre et al., 2010; 2014). This pattern is observed throughout the basin as lower TA and C_T are also present in the Guinea Current, an extension of the NECC (Koffi et al., 2010). The lower values in the NECC are associated with lower salinities. The role of salinity on the sea-air CO₂ flux in the tropical Atlantic has been evidenced by Oudot et al. (1987). Using dataset obtained from different cruises (from 1982 to 1984), these authors showed that the fCO₂ variability is associated to salinity variability. This salinity effect was related to the high precipitation induced by the ITCZ. In the WTA, the Amazon freshwater discharge also contributes to the salinity variations. Furthermore, the high nutrient loads carried by the river increase primary production and lead to substantial fCO₂ and C_T drawdowns (Ternon et al., 2000; Körtzinger, 2003; Cooley and Yager, 2006). The spread of the Amazon River plume changes the permanent CO₂ oversaturation of the oceanic waters and largely affects the sea-air CO₂ flux in the tropical Atlantic (Ibanhez et al., 2015).

In addition to the seasonal variability mostly caused by the seasonal migration of the ITCZ, interannual events can also impact the carbon properties of the region. In the western tropical Atlantic, positive sea surface temperature (SST) anomalies can be observed in boreal spring following a Pacific El Niño via the mechanism of teleconnection (Giannini et al., 2001). The warming of the tropical North Atlantic is caused by the weakening of the northeasterly trade winds. As the winds are weaker, the ITCZ remains north of the equator instead of migrating southward in boreal spring (Chiang et al., 2002). This anomalous position of the ITCZ explains higher than usual SSS, which also affects the fCO₂ (Lefèvre et al., 2013).

In order to fill data gaps, empirical relationships between parameters of the carbon system, surface temperature and salinity are widely used. At the global scale, several relationships have been proposed for estimating alkalinity (e.g. Millero et al., 1998; Lee et al., 2006). The first global distribution of C_T was determined by Lee et al. (2000) using SST, SSS and NO₃ data. However, in the WTA, where low salinity values due to Amazon and ITCZ freshwater inputs are observed, such relationships might lead to significant errors.

In this paper we use a large physical/biogeochemical dataset obtained from different cruises to achieve a better description and comprehension of the CO₂ parameters distribution in the western tropical Atlantic. The study region was initially divided in four subset areas based on key thermohaline features and ocean circulation. After describing the TA and C_T variability in these different areas, we propose a new relationship for C_T to better take into account the influence of the Amazon River in the WTA. Calculated pCO₂ from TA and C_T is then compared to observed pCO₂.

2. Data and Methods

The surface carbon parameters (TA and C_T) come from 35 available cruises in the western tropical Atlantic (20°S–20°N, 20°W–60°W) realized from 1989 to 2014 (Fig. 1, Table 1). In order to describe the hydrological context, the climatologies of SST and SSS are presented in Fig. 1. In Table 1 new data are shown in italic and bold.

Monthly SST data were obtained from the *Objectively Analyzed air-sea Fluxes Project* - OAFflux (1°x1° resolution) and are available for the period 1958–2012 from Woods Hole Oceanographic Institution (WHOI) (oaf Flux.who.edu). OAFflux provides a synthesized product using NCEP1, NCEP2, ERA40 and ERA-interim reanalysis (Yu and Weller, 2007; Yu et al., 2008).

The monthly climatology of SSS is an objective analysis of SSS data collected by merchant ships (Reverdin et al., 2007). We used the updated version from 1970 to 2013 on a 1° x 1° resolution grid. The Nitrate concentrations are from the World Ocean Atlas 2013 (<https://www.nodc.noaa.gov/OC5/woa13/woa13data.html>) and are used to calculate C_T with the relationship of Lee et al. (2000).

Chlorophyll-a data are from Aqua MODIS, from 2002 to 2013 with 4 km of resolution (<http://coastwatch.pfeg.noaa.gov/erddap/griddap/erdMHchlmday.html>).

The statistical analyses were performed using XLSTAT®2010 software. The *t*-test is used to compare the TA, C_T, SSS and SST values between different regions of the tropical Atlantic. The Spearman correlation and regression analysis are used to identify correlations between the variables of the carbon systems and the physical or biological parameters. The non-parametric Mann-Kendall (Hamed et al., 1998) is used to detect monotonic trends in C_T.

3. Results and discussion

3.1. Characterization of physical and chemical parameters in the Western Tropical Atlantic

In this section, we examine the distribution of SST and SSS and their impact on the carbon parameters. The standard deviation of monthly SSS anomaly is calculated from the updated climatology of Reverdin et al. (2007) for the period 1970–2013 and highlights the regions of strong SSS variability (Fig. 2a). We used the observed thermohaline variability and the general well-known ocean surface circulation (Stramma et al., 1995; Peterson and Stramma, 1991; Stramma, 1991; Rodrigues et al., 2007; Silva et al., 2009a,b; Fonseca et al., 2004; Garzoli et al., 2004; Goes et al., 2005) to subdivide the WTA into four sub regions: (i) north of the equator, close to the coast, the Amazon plume is characterized by the highest variability of SSS with a standard deviation of ~4.2, (ii) the region of the NECC (3°N–10°N, 42°W–20°W) with a smaller variability of SSS, standard deviation of ~0.2. The precipitation due to the presence of ITCZ and the advection of Amazonian freshwater are the main factors explaining the SSS variability in the NECC area, (iii) the SEC region (42°W–20°W, 20°S–3°N) and (iv) the NEC region (50°W–20°W, 10°N–20°N).

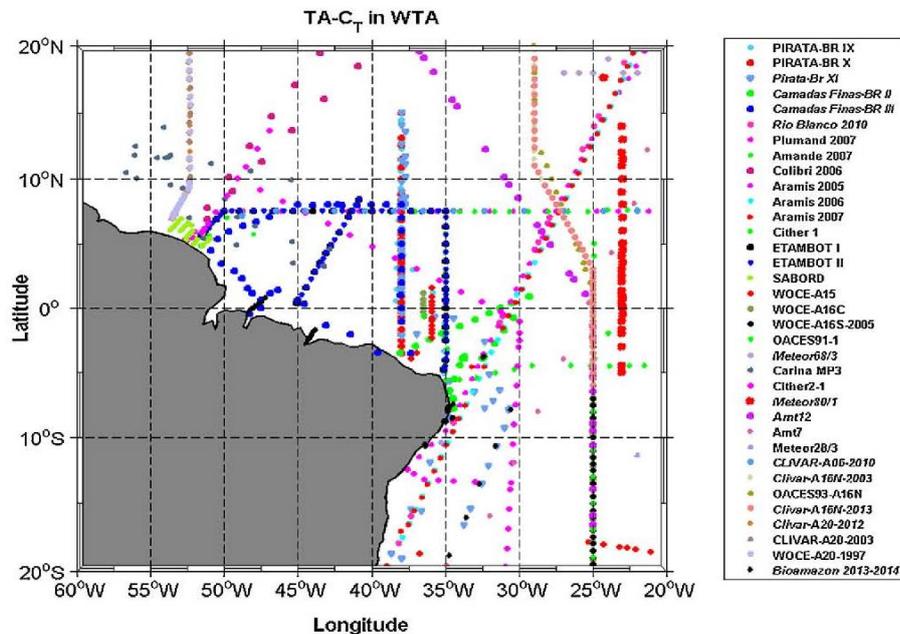


Fig. 1. Track of the cruises used in this study with the location of the C_T and TA samples.

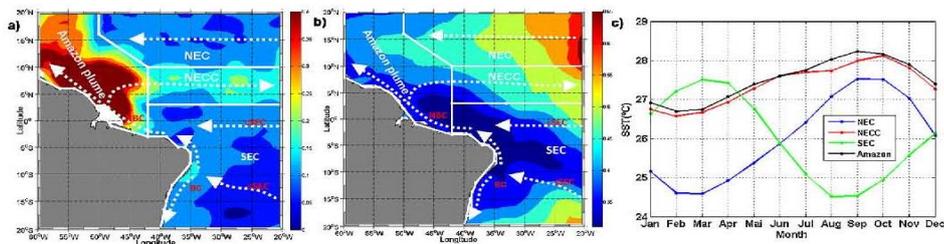


Fig. 2. a) Standard deviation of monthly SSS anomalies. Anomalies are relative to the 1970–2013 period. The white lines delimitate the different regions according to the variability of SSS: Amazon plume, NECC, NEC and SEC regions. b) Standard deviation of monthly SST anomalies. Anomalies are relative to the 1958–2013. c) Monthly climatologically of SST for each region. Each current system is represented by arrows in a) and b).

Variabilidade dos parâmetros de CO₂ no Atlântico tropical

Table 1

Cruises with measurements of CO₂ parameters in the Western Tropical Atlantic (WTA). New data are shown in italics and bold.

| Cruise | Period | Vessel | Reference | Methodology | | Precision/Accuracy | |
|----------------------|----------------------|----------------------|-------------------------------|-----------------|----------------|---------------------------|--|
| | | | | TA ^a | C _T | TA(μmolkg ⁻¹) | C _T (μmolkg ⁻¹) |
| WOCE-A16 C (SAVE) | Mar.-Apr.1989 | R/V MELVILLE | Takahashi et al. (1989) | - | SOMMA | ±2/ ±2 | ±2/ ±2 |
| OACES91_A16S | Jul.-Sep. 1991 | R/V Malcom Balbridge | Wanninkhof et al. (1991) | - | Coulometry | - | - |
| CITHER 1 | Jan.-Mar. 1993 | R/V Atalante | Oudot et al. (1995) | - | Chromatography | - | - |
| OACES93_A16N | Jul.-Aug. 1993 | R/V Malcom Balbridge | Wanninkhof et al. (1993) | One point | SOMMA | - | - |
| CITHER 2-1 | Jan.-Mar. 1994 | R/V Maurice Ewing | Rios et al. (2005) | - | SOMMA | ±1.2/ ± 1.2 | ±1.64/ ± 1.64 |
| Meteor 28 | April 1994 | R/V Meteor | Jonhson et al. (2002) | Full | SOMMA | ± 1.7/ ± 1.7 | ±1.7/ ± 1.7 |
| WOCE-A15 | Apr.-May 1994 | R/V KNORR | Goyet et al. (1995) | Full | Coulometry | - | - |
| ETAMBOT I | Sep.-Oct. 1995 | R/V Le Noroit | Ternon et al. (2000) | - | Chromatography | - | - |
| ETAMBOT II | Apr.-May 1996 | R/V Le Noroit | Ternon et al. (2000) | - | Chromatography | ±1.7/- | - |
| SABORD | May 1996 | R/V Antea | Ternon et al. (2000) | - | Coulometry | - | - |
| WOCE-A20-1997 | Jul.-Aug. 1997 | R/V Knorr | Johnson et al. (2003) | - | SOMMA | ±1.0/ ± 1.0 | -/ ± 1.0 |
| AMT7 | Sep.-Oct. 1998 | RRS James Clark Ross | Lefèvre et al. (2002) | - | SOMMA | - | - |
| CARINA - MP3 | Jun.-Aug. 2001 | R/V Knorr | Yager et al. (2006) | Full | SOMMA | ±2.39/ ± 2.39 | - |
| AMT12 | May-Jun. 2003 | RRS James Clark Ross | Jickells, T. (2003) | Full | SOMMA | ±0.8/- | ±0.7/- |
| CLIVAR-A16N-2003 | Jun.- Aug. 2003 | R/V Ronald H. Brown | Peltola et al. (2005) | Full | Coulometry | - | - |
| CLIVAR-A20-2003 | Sep.-Oct. 2003 | R/V Knorr | Feely e al. (2008) | Full | SOMMA | ±0.4/ ± 1.5 | ±1.0/ ± 1.7 |
| WOCE-A16S-2005 | Jan.-Feb. 2005 | R/V Ronald H. Brown | Wanninkhof et al. (2006) | Full | Coulometry | ±0.3/- | ±0.3/- |
| ARAMIS 2005 | Oct. 2005 | MN Monte Olivia | Lefèvre et al. (2008) | Full | Potentiometry | -/ ± 3 | -/ ± 3 |
| Colibri 2006 | Feb.-Mar. 2006 | MN Colibri | Lefèvre et al. (2010) | Full | Potentiometry | -/ ± 3 | -/ ± 3 |
| ARAMIS 2006 | May 2006 | MN Monte Olivia | Lefèvre et al. (2008) | Full | Potentiometry | -/ ± 3 | -/ ± 3 |
| Meteor 68/3 | Jul.- Aug. 2006 | R/V Meteor | Körtzinger & Steinhoff (2012) | Full | SOMMA | - | - |
| ARAMIS 2007 | Apr. 2007 | MN Monte Olivia | Lefèvre et al. (2008) | Full | Potentiometry | -/ ± 3 | -/ ± 3 |
| PLUMAND 2007 | Oct. 2007 | R/V Antea | Lefèvre et al. (2010) | Full | Potentiometry | -/ ± 3 | -/ ± 3 |
| AMANDES 2007 | Oct.-Nov. 2007 | R/V Antea | Lefèvre et al. (2010) | Full | Potentiometry | -/ ± 3 | -/ ± 3 |
| PIRATA-BR IX | Apr.-May 2009 | NOc. Antares | Lefèvre et al. (2014) | Full | Potentiometry | -/ ± 3 | -/ ± 3 |
| Meteor80/1 | Oct.-Nov. 2009 | R/V Meteor | Kortzinger et al. (2012) | Full | SOMMA | - | - |
| PIRATA-BR X | Jul.-Aug. 2010 | NOc. Antares | Lefèvre et al. (2014) | Full | Potentiometry | -/ ± 3 | -/ ± 3 |
| CLIVAR-A06-2010 | Apr.-May 2010 | R/V Hesperides | Rios et al. (2012) | One endpoint | SOMMA | - | -/ ± 0.7 |
| Rio Blanco 2010 | Oct.-Nov. 2010 | MN Rio Blanco | This work | Full | Potentiometry | -/ ± 3 | -/ ± 3 |
| Pirata-Br XI | Aug.-Oct. 2011 | NOc. Antares | This work | Full | Potentiometry | -/ ± 3 | -/ ± 3 |
| Clivar-A20-2012 | Apr.- May 2012 | R/V Knorr | Wanninkhof et al. (2013) | Full | Coulometry | - | - |
| Camadas Finas-BR II | Sep.-Oct. 2012 | NHo. Cruzeiro Sul | This work | Full | Potentiometry | -/ ± 3 | -/ ± 3 |
| Camadas Finas-BR III | Oct.-Nov. 2012 | NHo. Cruzeiro Sul | This work | Full | Potentiometry | -/ ± 3 | -/ ± 3 |
| Clivar-A16N-2013 | August 2013 | R/V Ronald H. Brown | Baringer et al. (2014) | Full | SOMMA | 1.8/ ± 2.2 | 1.69/ ± 1.61 |
| Bioamazon 2013-2014 | Apr. 2013-March 2014 | Different ships | This work | Full | Potentiometry | - | - |

No TA was measured during the AMT7 cruise.

SOMMA: Single Operator Multi-parameter Metabolic Analyzer, then new cruises names are represented in italic.

^a Determined by potentiometric titration, either a full curve ("Full") or a single-point ("1-point") titration.

Table 2

Mean values \pm SD of SST, SSS, C_T and TA respectively, in the different regions winter and summer. Chlorophyll-*a* concentrations were obtained the monthly data in are from MODIS/AQUA with 4 km of resolution.

| Region | Period | SSS | SST(°C) | TA ($\mu\text{mol kg}^{-1}$) | C _T ($\mu\text{mol kg}^{-1}$) | Chl- <i>a</i> ($\text{mg}\cdot\text{m}^{-3}$) |
|--------|--------------------------|----------------|----------------|--------------------------------|--|---|
| Amazon | October–March (Winter) | 34.5 \pm 2.3 | 27.3 \pm 0.6 | 2280 \pm 138 | 1938 \pm 119 | 0.4 \pm 0.090 |
| Plume | April–September (Summer) | 31.0 \pm 5.8 | 28.1 \pm 0.7 | 2092 \pm 338 | 1763 \pm 279 | 0.7 \pm 0.120 |
| NECC | October–March (Winter) | 35.4 \pm 0.7 | 27.6 \pm 1.1 | 2331 \pm 54 | 1978 \pm 45 | 0.1 \pm 0.004 |
| | April–September (Summer) | 35.2 \pm 0.8 | 28.1 \pm 0.8 | 2328 \pm 48 | 1970 \pm 42 | 0.1 \pm 0.010 |
| NEC | October–March (Winter) | 36.2 \pm 0.5 | 25.8 \pm 1.1 | 2372 \pm 34 | 2028 \pm 28 | 0.1 \pm 0.020 |
| | April–September (Summer) | 36.3 \pm 0.3 | 26.2 \pm 0.9 | 2380 \pm 16 | 2042 \pm 23 | 0.1 \pm 0.020 |
| SEC | April–September (Winter) | 36.4 \pm 0.6 | 25.7 \pm 1.1 | 2389 \pm 50 | 2045 \pm 40 | 0.1 \pm 0.010 |
| | October–March (Summer) | 36.6 \pm 0.5 | 26.3 \pm 0.9 | 2406 \pm 32 | 2058 \pm 22 | 0.1 \pm 0.004 |

Concerning sea surface temperature, the region of the NEC presents the highest variability of SST with a standard deviation higher than 0.5 °C (Fig. 2b). The region of the SEC includes the northern, central and southern branches of the SEC and is characterized by warm water transported westward from the African continent to Brazil. This region presents a standard deviation of anomaly SST around 0.4 °C, which is not statistically different from the NEC area (*t*-test; *p* = 0.17; α = 0.05) (Fig. 2b). In these both regions monthly climatologically of SST indicate seasonal variations of about 3 °C. As the SEC region is mainly located in the southern hemisphere, the temperature is maximum in March and minimum in August–September whereas, in the NEC, the SST maximum occurs in September–October (Fig. 2c). The mean seasonal cycle of SST is similar in the Amazon plume and in the NECC regions, with amplitudes lower than 2 °C, minimum values during February–March and maximum values during September–October (Fig. 2c).

The mean and standard deviation of surface TA and C_T in the different regions are presented in Table 2. The region of the Amazon plume, where the lowest values of SSS are observed, is also the region of lowest mean TA and C_T. During May–June (austral winter), the Amazon River reaches its highest discharge, which corresponds to high inputs of freshwater into the WTA. The mixing of continental flux with seawater leads to strong biological activity, which explains the lowest value of C_T. This is due to a combination of thermodynamic effect of mixing of river water with seawater and biological drawdown within the river plume owing to increasing light availability as suspended particles sediment in the delta (Cai et al., 2010). Cooley et al. (2007) and Subramanian et al. (2008) highlighted the role of diazotroph-supported Net Community Production (NCP) in sustaining the biological drawdown of CO₂ within the Amazon plume. The Amazon plume is characterized by averaged chlorophyll-*a* concentrations \sim 1.0 mg m⁻³ (Subramanian et al., 2008). However, the chlorophyll concentrations decrease rapidly during the mixing with oceanic waters. This explains the relatively low chlorophyll concentrations observed in the Amazon plume region (Table 2). The highest concentrations are found between April and September as it includes the period of the highest Amazon discharge (May). Using the nitrate and phosphate data from WOA2013, a NO₃:PO₄ ratio of 4:1 is calculated for the Amazon plume region. This N:P ratio value is very close to the N:P ratio from in situ data reported by Subramanian et al. (2008) This shows that this region is nitrogen-limited. In the other regions, the chlorophyll remains very low throughout the year (Table 2).

During austral winter (April–September), TA and C_T values are higher than those observed during the period of October–March (Table 2). In the NECC region (3°N–10°N, 40°W–20°W), also influenced by the ITCZ precipitation, the mean average of SSS is 35.2 \pm 0.8, which is higher than the one observed in the Amazon plume (Table 2). The SST variations between the Amazon plume and the NECC regions are not significantly different (*t*-test; *p* = 0.9; α = 0.05), suggesting that the variability of the carbon parameters between these two areas is not caused by SST. The highest mean values of SST, SSS, C_T and TA are observed in the SEC region. No significant difference is found when we compare the TA and C_T values in the regions of the SEC and the NEC (*t*-test; *p* < 0.57; α = 0.05; for TA and *t*-test; α = 0.05; *p* < 0.49 for C_T). Thus, the SEC and the NEC have similar characteristics in terms of TA and C_T.

3.2. Variation along the North–South transect crossing the NEC, NECC and SEC

In order to illustrate the temporal variability within each region, we examine some specific cruises for which measurements are available at different seasons. The project ARAMIS repeated a north-south transect (Fig. 3a) in October 2005, May 2006, April 2007 and October 2010. These four cruises covered a latitudinal range from 20°S to 20°N and crossed the NEC, NECC and SEC regions. The latitudinal distributions of TA, C_T, SSS and SST are presented in Fig. 3 for different periods. In the supplementary material (Fig. 1S), the normalization of TA and C_T to a constant salinity of 36 is presented for all the cruises between 5°S and 10°N excluding the Amazon plume (Fig. 1S). After the normalization, the TA gradient disappears while the C_T gradient remains. This suggests that the alkalinity distribution is explained by the salinity variations. Similar results are observed in the eastern tropical Atlantic (Koffi et al., 2010). The highest values of TA and C_T are observed in the SEC between 10°S–20°S (Fig. 3b, 3c) and are associated with the highest SSS values (Fig. 3d). The lowest carbon parameters along this track are situated in the NECC region between 3°N–10°N. This part of the NECC is influenced by the ITCZ precipitation and by the freshwater supplied by the Amazon River. This explains the lowest SSS values found in this region during October (Fig. 3d). In fact, the influence of the Amazon discharge starts in July when the North Brazil Current retroflects. In April–May Amazon does not influence significantly NECC region once most of the river flow is entrained toward the Caribbean Sea by

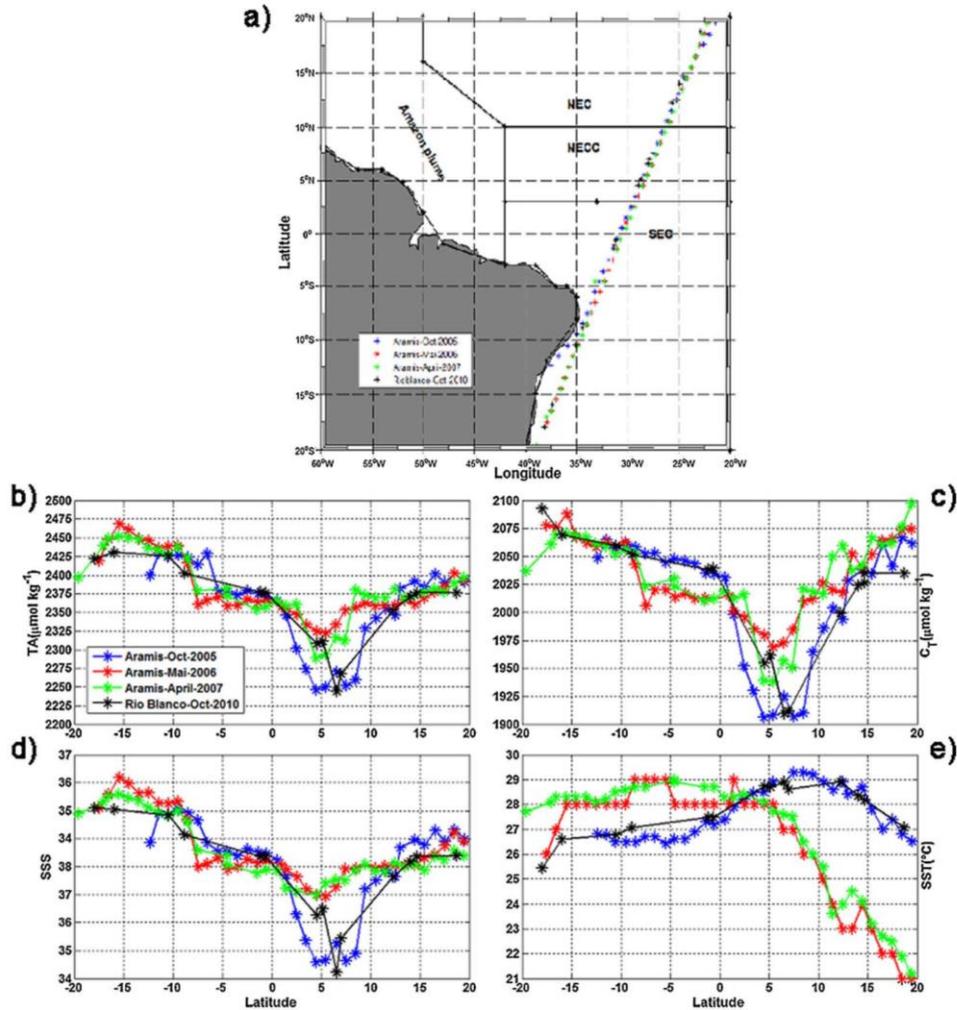


Fig. 3. a) Sample positions along the France-Brazil track and latitudinal distribution of b) TA, c) C_T, d) SSS and e) SST for October 2005 (blue), May 2006 (red), April 2007 (green) and October 2010 (black).

the North Brazil Current. At this time of the year, the ITCZ is located further south than in October, resulting in SSS minimum values located around 5°N (Fig. 3d) with associated decreases of TA and C_T (Fig. 3a, 3b). In the NEC area, a seasonal variation of SST of about 5 °C is observed in the region 15°N–20°N during April–May (green and red lines) and in October (blue and black lines) (Fig. 3e), without significant difference on the carbon parameters (Fig. 3c) (Spearman’s correlation; $\rho < 0.7$).

3.3. Variation along the NBC in the Amazon River plume

In the Amazon plume region, the transect along 52°W was sampled during the WOCE cruise in August 1997 and during the CLIVAR cruises in October 2003 and April 2012 (Fig. 4a). The highest TA and C_T are observed between 12°N and 20°N (Fig. 4b, 4c) and are associated with salinity values around 36 (Fig. 4d). A large SST variability is observed between 12°N and 20°N with SST close to 26 °C in April and a SST value of 29 °C in October, as the surface water warms up from Spring to Fall (Fig. 4e). No seasonal variability is observed on C_T (Fig. 4c) (Spearman’s correlation; $\rho < 0.7$). The lowest C_T and TA are observed in the Amazon plume mainly during April 2012, south of 12°N (Figs. 4b, 4c), when the river discharge is maximum and most of the water is transported northwestward by the NBC. A SSS value as low as 26 is observed near 8°N (Fig. 4d). The mean Chl-a value is 0.31 mg m⁻³ in the Amazon plume in October 2003 and 0.75 mg.m⁻³ in April 2012. The higher concentrations of chlorophyll further contribute to the decrease of C_T. Low salinities are associated with high temperatures in this region (Fig. 4e). In August and October, during the period of the retroflection of the NBC, a significant portion of Amazon waters is transported eastward by the NECC. Although low salinities (30–34) are observed (Fig. 4d), the salinity decrease and the

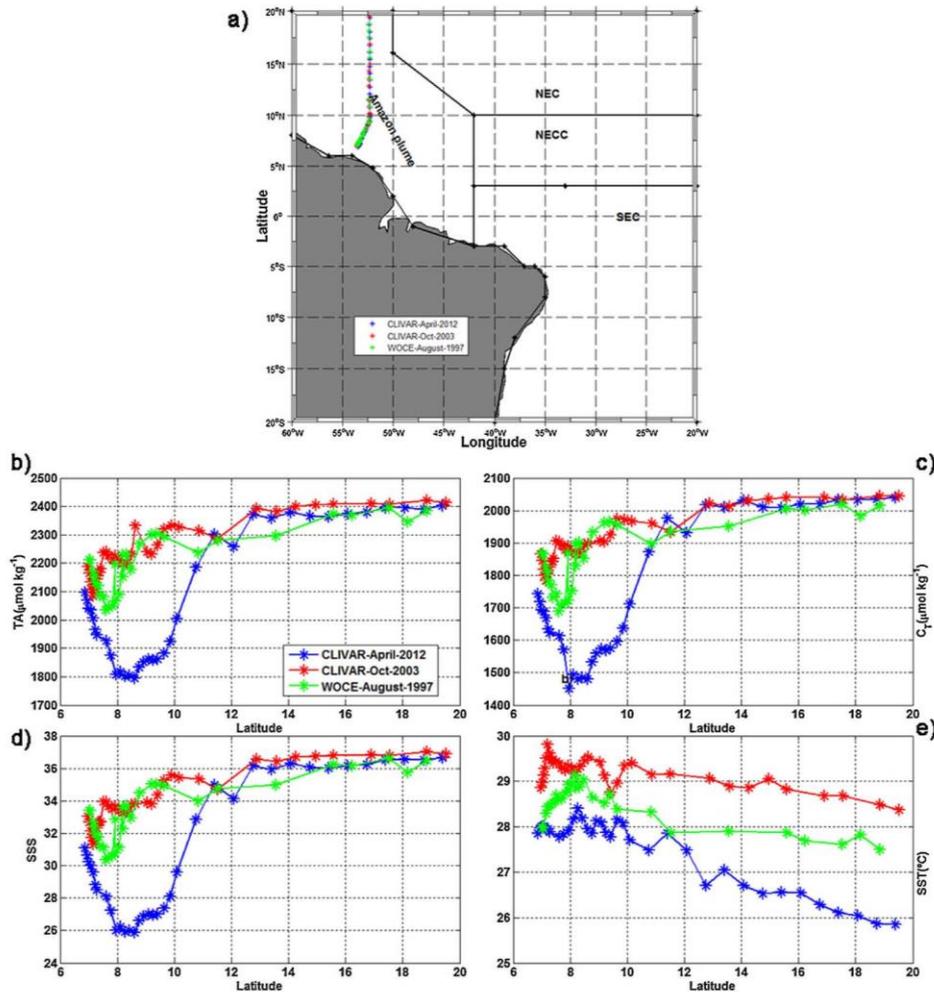


Fig. 4. a) Sample positions in the Amazon plume region and latitudinal distribution of b) TA, c) C_T, d) SSS and e) SST in August 1997 (green), October 2003 (red) and April 2012 (blue).

corresponding decreases of C_T and TA are not as pronounced as in April (along the same transect) probably because the main flow of Amazon waters is entrained eastward near 5°N further south of the ship track.

3.4. Empirical relationships of TA

There main processes affecting the total alkalinity are the changes in salinity and the precipitation or dissolution of calcium carbonate. In the WTA, the salinity variations are important and are the main factor of the alkalinity changes. Several relationships have been proposed for estimating TA using SSS or/and SST at global or regional scale. In the WTA the salinity range is greater than 30, due to the presence of the Amazon plume, whereas the SST range is less than 10 °C. The TA-SSS relationships are usually determined for salinity values higher than 31 (e.g. Lee et al., 2006). Lefèvre et al. (2010) determined a TA-SSS relationship in the region 5°S-12°N, 65°W-30°W (R² = 0.99), considering data with salinity values higher than 18:

$$TA = 58.1 (\pm 0.5) SSS + 265 (\pm 18) \tag{1}$$

Including the SST in the regression does not significantly improve the relationship. In the tropical Atlantic the sea surface salinity can reach very low values, especially close to the river discharge areas. When we consider new observed low salinity

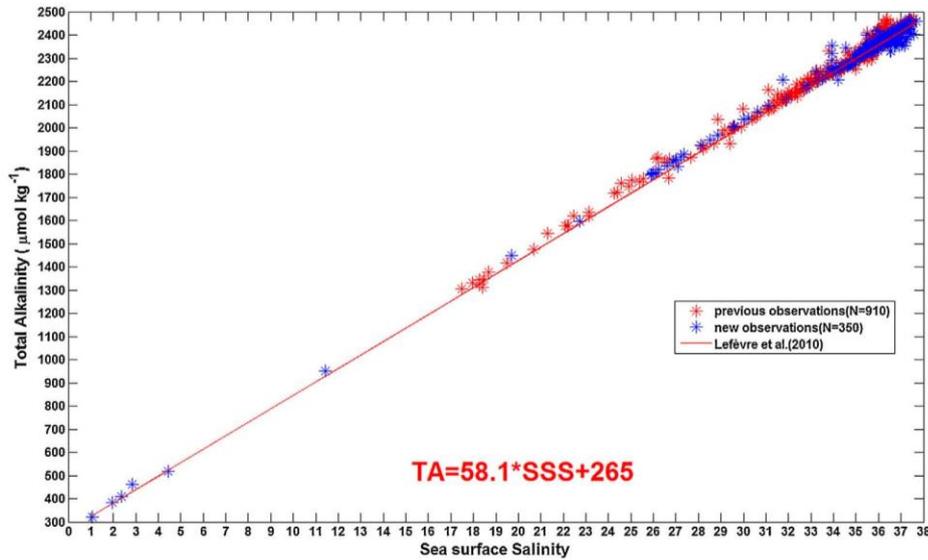


Fig. 5. TA as a function of SSS, the red line corresponds to the TA-SSS relationship determined by Lefèvre et al. (2010) and the stars to the observations they used. New observations considered in this study are in blue.

values, this relationship (Eq. 1) is still valid, as shown in Fig. 5. In particular, a cruise realized in April 2013, close to the mouth of the Amazon River, recorded a TA value of $322 \mu\text{mol kg}^{-1}$ for $\text{SSS} = 1.08$. The relationship gives an end-member of $\text{TA} = 265 \mu\text{mol kg}^{-1}$ at $\text{SSS} = 0$, which is much lower than the values of TERNON et al. (2000) and KÖRTZINGER (2003) used to calculate the mixing between Amazon waters and seawater. CAI et al. (2010), for example, examined alkalinity distribution in the western North Atlantic margins, determining TA river end-members for different systems. These authors found end-member values around 293 to $321 \mu\text{mol kg}^{-1}$, which is higher than the value of $253.3 \mu\text{mol kg}^{-1}$ proposed by the mixing model experiments of COOLEY et al. (2006).

3.5. Factors affecting the variability of C_T

As for alkalinity, empirical relationships for C_T have been also proposed on regional or global scales. LEE et al. (2000) determined a relationship between normalized C_T at a reference salinity of 35 ($\text{NC}_T = 35 \times C_T / \text{SSS}$), SST and nitrate for different oceanic regions. However, as atmospheric CO₂ increases continuously, the ocean is taking up more CO₂ over time. As a consequence, an increase of C_T over time is also expected. To take into account this increase of carbon, LEE et al. (2000) established their relationships for the year 1990, assuming an increase of C_T of $1 \mu\text{mol kg}^{-1} \text{yr}^{-1}$. Thus, they corrected the data to the year 1990 accordingly. After correcting our observations to the year 1990, we compared the NC_T proposed by LEE et al. (2000) to the set of observed NC_T in the WTA (Fig. 6a). A strong discrepancy occurs for $\text{SST} > 29^\circ\text{C}$ as LEE et al. (2000) use a constant value of $\text{NC}_T = 1940 \mu\text{mol kg}^{-1}$, whereas C_T observations show a large variability. This method of normalization has been also criticized by FRIIS (2003) due to ambiguous results obtained for regions where the influence of river discharge is significant.

In order to determine an empirical relationship for C_T valid for $\text{SST} > 29^\circ\text{C}$, we first examined the increase of C_T over time. This is a very difficult task in regions where we have strong influences of river discharge and precipitation. Therefore, we selected the SEC region to detect the trend using 274 observations of C_T made from 2003 to 2014. The use of Mann-Kendall test detected a positive changing rate of $0.9 \pm 0.3 \mu\text{mol kg}^{-1} \text{C yr}^{-1}$ (Mann-Kendall test; $p < 0.011$; $\alpha = 0.05$), which is in fact close to the trend of $1 \mu\text{mol kg}^{-1} \text{yr}^{-1}$ proposed by LEE et al. (2000). Thus, assuming that the C_T increase in the SEC also occurs in the other regions of the WTA, we obtain the following relationship:

$$C_T = 50.1 (\pm 0.1) * \text{SSS} + 198 (\pm 5.07) + 0.9 * (\text{year} - 1989) \quad (2)$$

with $R^2 = 0.97$ and a standard deviation on the predicted C_T of $24 \mu\text{mol kg}^{-1}$. The slope of the C_T relationship is close to the slope determined by Lefèvre et al. (2010) for higher salinities, which suggests that the C_T -SSS relationship is robust. Including temperature and nitrate in equation 2 does not improve significantly the relationship. This is likely due to the smaller range of SST (10°C) compared to the range of SSS (36). In addition, the biological activity and the supply of nutrients are occurring

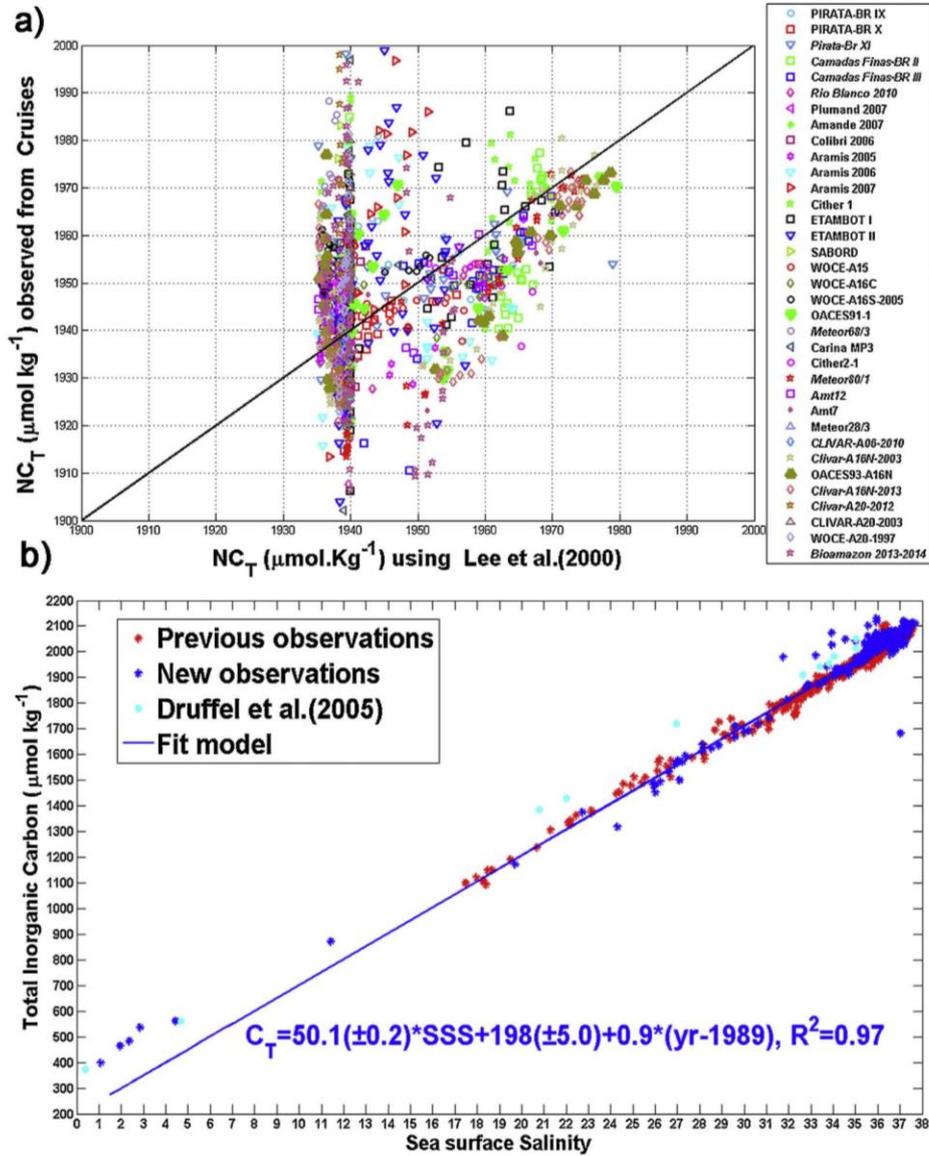


Fig. 6. a) NC_T computed using Lee et al. (2000) as a function of observed NC_T . The black line represents the 1:1 line; b) C_T as a function of SSS, the blue line corresponds to the fit using all the data.

near the Amazon plume so these parameters are strongly correlated with SSS (e.g. Ternon et al., 2000) and are implicitly taken into account in the regression.

The C_T -SSS relationship determined here is regional and unlikely applicable to other regions. The importance of the SSS as the main driver of alkalinity and C_T variations is specific to regions with strong SSS variations (such as tropical, river dominated, and ice-melting regions). In the open ocean, the SST variations are usually greater than the SSS variations and explain the numerous studies linking the carbon parameters to SST variations.

Even for the tropical Atlantic, our relationships differ from those determined by Koffi et al. (2010) in the eastern tropical Atlantic, which suggests some east-west differences of the carbon parameters. However, these TA and C_T relationships appear to be robust for the region and will be useful for validating regional model outputs. By adding a time coefficient in the C_T -SSS relationship will also allow addressing interannual variability of sea-air CO₂ flux. In the dataset used here, very

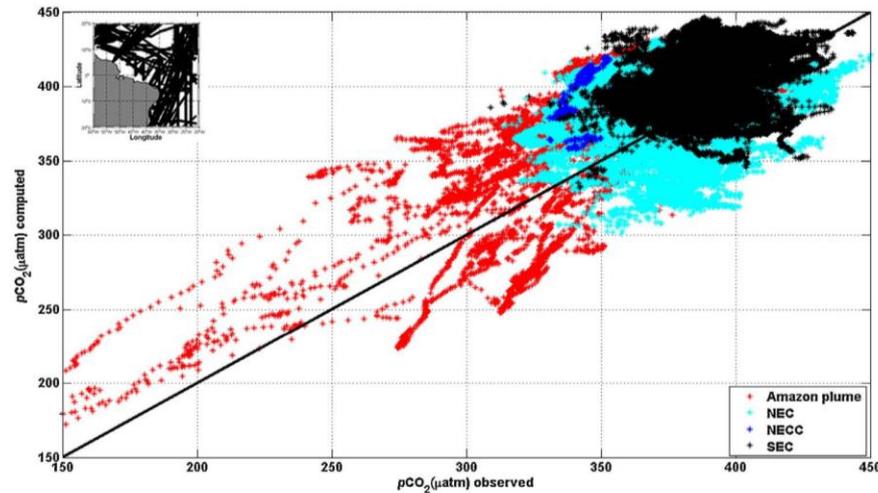


Fig. 7. $p\text{CO}_2$ calculated from TA and C_T as a function of observed $p\text{CO}_2$. The black line corresponds to the 1:1 line. Each region is represented with different colors.

few data are obtained during anomalous periods such as the event of 2010 following the Pacific El Niño of 2009. Only 11 observations of TA and C_T are obtained in March–April 2010 along 7°N. Given the uncertainty of the predicted TA and C_T , these observations do not stand out.

3.6. $p\text{CO}_2$ computed from TA, C_T , SSS and SST

As SSS is often more available than carbon parameters, robust TA–SSS and C_T –SSS relationships can be very useful to estimate the partial pressure of CO₂ in surface seawater ($p\text{CO}_2$) when no data are available. Using more than 220,000 SSS observations from the Surface Ocean Carbon Atlas (SOCAT) version 2 dataset (Bakker et al., 2014) in the region 20°S–20°N, 20°W–60°W (1991–2011), we compute TA and C_T from Eqs. (1) and (2), respectively. Then, $p\text{CO}_2$ is calculated from TA and C_T using the CO2SYS software (Lewis and Wallace, 1998), with the dissociation constants defined by Millero et al. (2006) and the K_{SO_4} dissociation constants from Dickson et al. (2010). The calculated $p\text{CO}_2$ are then compared to the observed $p\text{CO}_2$ of the SOCAT database. As shown on Fig. 7, calculated $p\text{CO}_2$ values agree well with the $p\text{CO}_2$ observations ($R^2 = 0.90$; rms = 28 μatm) for a large area (~90% of dataset). For $p\text{CO}_2$ values lower than 250 μatm , calculations give values higher than the observations. This could be explained by the fact that SSS expressions do not take fully into account the high biological activity observed in the shelf and in the Amazon River plume (Subramaniam et al., 2008; da Cunha et al., 2013). As expected, the highest $p\text{CO}_2$ are located in the oceanic region (SEC, NEC and NECC) whereas the lowest values are obtained in the Amazon plume.

As $p\text{CO}_2$ calculated from TA and C_T , using equations 1 and 2, give realistic $p\text{CO}_2$ values, these equations can be used to estimate $p\text{CO}_2$ in the WTA from SST(OAFLux) and SSS fields (Reverdin et al., 2007). Monthly maps of TA and C_T are derived from the SSS climatology (Reverdin et al., 2007) using equations (1) and (2) on a 1° x 1° grid. Then, these monthly TA and C_T maps are used to construct monthly $p\text{CO}_2$ maps of the WTA. The maps obtained for February and August are compared to the climatology of Takahashi et al. (2014) (Fig. 8). Our $p\text{CO}_2$ map for February exhibits similar features as the one of Takahashi et al. (2014) obtained on a 4° latitude x 5° longitude grid. Higher $p\text{CO}_2$ values are found south of 10°N while lower $p\text{CO}_2$ are observed north of 10°N (Fig. 8ab). Our mean $p\text{CO}_2$ for February is $373 \pm 26 \mu\text{atm}$ compared to $383 \pm 24 \mu\text{atm}$ given by the climatology of Takahashi et al. (2014). The statistical test showed significant differences between $p\text{CO}_2$ calculated by equations 1 and 2, when compared with the results obtained by Takahashi et al. (2014). The difference of 10 μatm observed between the two means is statistically significant (t -test; $p = 0.002$; $\alpha = 0.05$).

Our $p\text{CO}_2$ map of August shows higher variability (Fig. 8c) compared to the climatological map (Fig. 8d), which might be due to the higher resolution of the grid and the presence of the Amazon plume characterized by the lowest $p\text{CO}_2$. The austral winter explains the lower $p\text{CO}_2$ in the SEC compared to the NEC (Fig. 8c). The highest $p\text{CO}_2$ are observed in the NEC and are explained by the increasing SST in summer. The contrast between these two regions is stronger in our map than in the climatology. Although the $p\text{CO}_2$ features are different between the two maps, the mean values are in good agreement. Our mean value of the month of August is $376 \pm 15 \mu\text{atm}$ compared to the average of $378 \pm 14 \mu\text{atm}$ given by the climatology, with no statistical difference (t -test; $p = 0.3$; $\alpha = 0.05$).

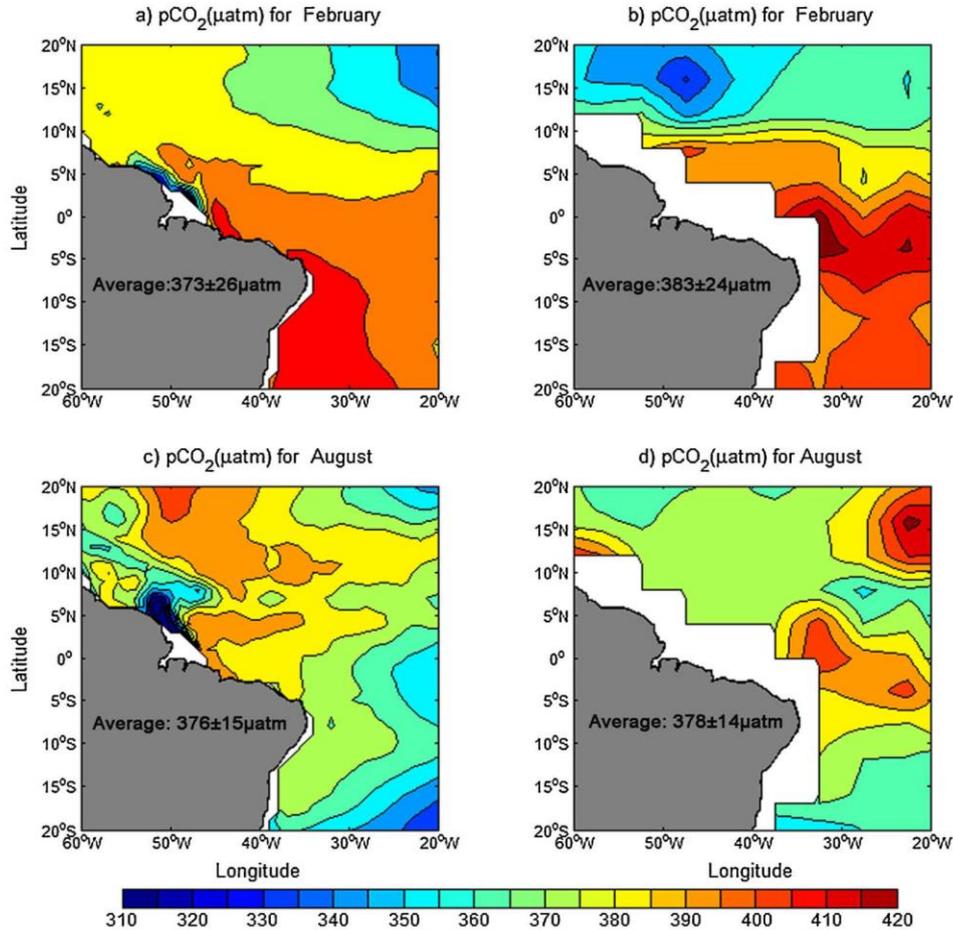


Fig. 8. Monthly climatological, a and c) $p\text{CO}_2$ (μatm) computed from Eq. 1 and 2, using SSS (Reverdin et al., 2007) and SST(OAFlux) for February and August, b and d of Takahashi et al. (2014).

4. Conclusion

In this study the western tropical Atlantic was divided in four sub-regions (SEC, NEC, Amazon plume and NECC) in which the physical processes and hydrological conditions differ. Using available data of total alkalinity (TA) and inorganic carbon (C_T) in the oceanic area limited by 20°S–20°N and 60°W–20°W, we examine the variability of these carbon parameters in relation to the physical state variables SST and SSS.

In the Amazon River plume, the TA and C_T are strongly related to the SSS variability. The lowest concentrations of TA and the C_T are obtained in this area for the period October–April, when the Amazon River discharge is increasing. In the region of the NECC, the TA and C_T are also influenced by the Amazon River during the period of the year when NBC retroflection carries freshwaters eastward into the NECC. In addition, the presence of the ITCZ (precipitation) also contributes to salinity decreasing (and the carbon parameters) in this area. The highest concentrations of TA and C_T are observed in the SEC region that receives rich-CO₂ water from the equatorial upwelling. The salinity variations are the main factor explaining the TA and C_T distributions and the seasonal variability of temperature did not show any influence on TA and C_T concentrations in the SEC and in the NEC areas.

We examine existing formulations for TA–SSS C_T –SSS proposed in literature. The relationship of TA–SSS proposed by Lefèvre et al. (2010) is consistent for the region of WTA and fits best the new low salinity data and TA recorded recently in the mouth of the Amazon River. After examining 274 C_T observations in the SEC region, we were able to identify a positive growth of $0.9 \pm 0.3 \mu\text{mol kg}^{-1} \text{yr}^{-1}$ of C_T concentration (2003–2014), which is very close to the trend previously

found by Lee et al. (2000). A new C_T -SSS relationship has been proposed in order to take into account the variability of C_T for low salinity ranges and the anthropogenic carbon increase. Although these relationships remain regional, they appear to be robust for this region and will be useful for validating regional model outputs as well as addressing the interannual variability.

The TA and C_T relationships were used to compute the partial pressure of CO₂ in surface seawater (pCO_2). The relatively good agreement between calculated and observed pCO_2 suggests that these relationships can be used to infer pCO_2 in the western tropical Atlantic when (and where) no pCO_2 measurements are available.

Conflicts of interest

The author(s) declare(s) that there is no conflict of interests regarding the publication of this article.

Acknowledgments

We are grateful to the SNAPO-CO₂ (*Service National d'Analyses des Paramètres du CO₂*) at LOCEAN (Paris) for the analyses of TA and C_T of many cruises used here (Plumand, Amandes, PIRATA, Colibri, Aramis, Rio Blanco, Camadas Finas, Bioamazon).

We acknowledge the scientific and crew members of the NOc. Antares, NO Antea for their help at sea as well as the shipping companies Marine Nantaise and Hamburg Sud for allowing us to take samples on board their merchant ships. We also thank the US IMAGO of IRD for the technical support. This work benefitted from financial contributions from the INCT Amb-Tropic, the Brazilian National Institute of Science and Technology for Tropical Marine Environments, CNPq/FAPESB (Grants 565054/2010-4 and 8936/2011), the LEFE CYBER program, the AIRD-FAPEMA BIOAMAZON project and the EU integrated project CARBOCHANGE (grant agreement 264879). F. K. Bonou thanks the Fundação de Amparo à Ciência e Tecnologia do Estado de Pernambuco (FACEPE) for financial support through the Grant IBPG-0999-1.08/11. This paper is also a contribution to the Project *Pólo de Interação para o Desenvolvimento de Estudos Conjuntos em Oceanografia do Atlântico Tropical (PILOTE)*, CNPq-IRD grant 490289/2013-4 and the Brazilian Research Network on Global Climate Change FINEP/Rede CLIMA (Grants 01.13.0353-00).

Appendix A. Supplementary data

Supplementary data associated with this article can be found, in the online version, at <http://dx.doi.org/10.1016/j.dynatmoce.2015.12.001>.

References

- Andrié, C., Oudot, C., Genthon, C., Merlivat, L., 1986. CO₂ Fluxes in the Tropical Atlantic during FOCAL cruises. *Tellus B* 47, 70–85, 0148-0227/86/006C-0328\$05.00.
- Bakker, D.C.E., Pfeil, B., Smith, K., Hankin, S., Olsen, A., Alin, S.R., Cosca, C., Harasawa, S., Kozyr, A., Nojiri, Y., O'Brien, K.M., Schuster, U., Telszewski, M., Tilbrook, B., Wada, C., Akl, J., Barbero, L., Bates, N., Boutin, J., Cai, W.-J., Castle, R.D., Chavez, F.P., Chen, L., Chierici, M., Currie, K., de Baar, H.J., Evans, W., Feely, W., Fransson, R.A., Gao, A., Hales, Z., Hardman-Mountford, B., Hoppema, N.M., Huang, W.-J., Hunt, W.-J., Huss, C.W., Ichikawa, B., Johannessen, T., Jones, T., Jones, E.M., Jutterström, S.D., Kitidis, S., Körtzinger, V., Landschützer, A., Lauvset, P., Lefèvre, S.K., Manke, N., Mathis, A.B., Merlivat, J.T., Metzl, L., Murata, N., Newberger, A., Ono, T., Park, T., Paterson, G.-H., Pierrot, K., Ríos, D., Sabine, A.F., Saito, C.L., Salisbury, S., Sarma, J., Schlitzer, V.V.S.S., Sieger, R., Skjelvan, R., Steinhoff, I., Sullivan, T., Sun, K., Sutton, H., Suzuki, A.J., Sweeney, T., Takahashi, C., Tjiputra, T., Tsurushima, J., van Heuven, N., Vandemark, S.M.A.C., Vlahos, D., Wallace, P., Wanninkhof, D.W.R., Watson, R.A.J., 2014. An update to the Surface Ocean CO₂ Atlas (SOCAT version 2). *Earth System Science Data* 6, 69–90.
- Baringer, M., Bullister, J., Feely, R., Wanninkhof, R., Millero, F., McNichol, A.R. K., 2014. Carbon Dioxide, Hydrographic, and Chemical Data Obtained During the R/V Ronald H. Brown Cruise in the Atlantic Ocean on GO-SHIP/CLIVAR Repeat Hydrography Section A16N (Aug. 03 - Oct. 01, 2013). http://cdiac.ornl.gov/ftp/oceans/CLIVAR/A16N_2013/.
- Bourlès, B., Gouriou, Y., Chuchla, R., 1999. On the circulation in the upper layer of the western equatorial. *Journal of Geophysical Research* 104, 151–170, <http://dx.doi.org/10.1029/1999JC900058>.
- Cai, W.-J., Hu, X., Huang, W.-J., Jiang, L.-Q., Wang, Y., Peng, T.-H., Zhang, X., 2010. Alkalinity distribution in the western North Atlantic Ocean margins. *Journal of Geophysical Research* 115 (1–15), C08014, <http://dx.doi.org/10.1029/2009JC005482>.
- Chiang, J.C.H., Kushnir, Y., Giannini, A., 2002. Deconstructing Atlantic Intertropical Convergence Zone variability: Influence of the local cross-equatorial sea surface temperature gradient and remote forcing from the eastern equatorial Pacific. *J. Geophys. Res.* 107, D1, <http://dx.doi.org/10.1029/2000JD000307>.
- Cooley, S.R., Yager, P.L., 2006. Physical and biological contributions to the western tropical North Atlantic Ocean carbon sink formed by the Amazon River plume. *Journal of Geophysical Research* 111, 1–14, <http://dx.doi.org/10.1029/2005JC002954>.
- Cooley, S.R., Coles, V.J., Subramaniam, A., Yager, P.L., 2007. Seasonal variations in the Amazon plume-related atmospheric carbon sink. *Global Biogeochemical Cycles* 21, 1–15, <http://doi.org/10.1029/2006GB002831>.
- Fonseca, C.A., Campos, E., Goni, G.J., Johns, W.E., 2004. Investigation of the North Brazil Current retroflexion and North Equatorial Countercurrent variability. *Geophysical Research Letters* 31, 1–5.
- Garzoli, S.L., Ffield, A., Johns, W.E., Yao, Q., 2004. North Brazil Current retroflexion and transports. *Journal of Geophysical Research* 109, 1–13, <http://dx.doi.org/10.1029/2003JC001775>.
- Giannini, A., Cane, M., Kushnir, Y., 2001. Interdecadal Changes in the ENSO Teleconnection to the Caribbean Region and the North Atlantic Oscillation. *J. Clim.* 14, 2867–2879, [http://dx.doi.org/10.1175/1520-0442\(2001\)014<2867:ICITET>2.0.CO;2](http://dx.doi.org/10.1175/1520-0442(2001)014<2867:ICITET>2.0.CO;2).
- Goes, M., Molinari, R., Silveira, I., Wainer, I., 2005. Retroflexions of the North Brazil Current during February 2002. *Deep Sea Research I* 52, 647–667.
- Johnson, K., Key, R., Millero, F., Sabine, C., Wallace, Winn, C., Arlen, L., Erickson, K., Friis, K., Galanter, M., Goen, J., Rotter, R., Thomas, C., Wilke, R., Takahashi, T., Sutherland, S., 2003. Carbon Dioxide, Hydrographic, and Chemical Data Obtained During the R/V Knorr Cruises in the North Atlantic Ocean on WOCE Sections AR24 (November 2 - December 5, 1996) and A24, A20, and A22 (May 30 - September 3, 1997). In: Kozyr, A. (Ed.), ORNL/

- CDIAC-143, NDP-082. Carbon Dioxide Information Analysis Center. Oak Ridge National Laboratory, U.S. Department of Energy, Oak Ridge, Tennessee, <http://dx.doi.org/10.3334/CDIAC/otg.ndp082>.
- Koffi, U., Lefèvre, N., Kouadio, G., Boutin, J., 2010. Surface CO₂ parameters and air–sea CO₂ flux distribution in the eastern equatorial Atlantic Ocean. *Journal of Marine System* 82, 135–144, <http://dx.doi.org/10.1016/j.jmarsys.2010.04.010>.
- Körtzinger, A., 2003. A significant CO₂ sink in the tropical Atlantic Ocean A significant CO₂ sink in the tropical Atlantic Ocean associated with the Amazon Plume River plume. *Geophysical Research Letters* 30, 1–4, <http://dx.doi.org/10.1029/2003GL018841>.
- Körtzinger, A., Steinhoff, T., 2012. Carbon Dioxide, Hydrographic, and Chemical Data Obtained During the R/V Meteor Cruise 68/3 in the tropical Atlantic Ocean (July 12 – August 6 2006). Carbon Dioxide Information Analysis Center, Oak Ridge, Tennessee, http://cdiac.ornl.gov/ftp/oceans/CLIVAR/Met.68_3.data/.
- Lee, K., Wanninkhof, R., Feely, R.A., Millero, F.J., Peng, T.H., 2000. Global relationships of total inorganic carbon with temperature and nitrate in surface seawater. *Global Biogeochemical Cycles* 14, 979–994, <http://dx.doi.org/10.1029/1998GB001087>.
- Lee, K., Tong, L.T., Millero, F.J., Sabine, C.L., Dickson, A.G., Goyet, C., Key, R.M., 2006. Global relationships of total alkalinity with salinity and temperature in surface waters of the world's oceans. *Geophysical Research Letters* 33, 1–5, <http://dx.doi.org/10.1029/2006GL022707>.
- Lefèvre, N., Guillot, A., Beaumont, L., Danguy, T., 2008. Variability of fCO₂ in the Eastern Tropical Atlantic from a moored buoy. *Journal of Geophysical Research* 113, 1–12, <http://dx.doi.org/10.1029/2007JC004146>.
- Lefèvre, N., Diverres, D., Francis, G., 2010. Origin of CO₂ undersaturation in the western tropical Atlantic. *Tellus B* 62, 595–607, <http://dx.doi.org/10.1111/j.1600-0889.2010.00475.x>.
- Lefèvre, N., Caniaux, G., Janicot, S., Gueye, A.K., 2013. Increased CO₂ outgassing in February–May 2010 in the tropical Atlantic following the 2009 Pacific El Niño. *J. Geophys. Res. Ocean* 118, 1645–1657, <http://dx.doi.org/10.1002/jgrc.20107>.
- Lefèvre, N., Urbano, D.F., Diverres, D., Francis, G., 2014. Impact of physical processes on the seasonal distribution of the fugacity of CO₂ in the western tropical Atlantic. *Journal of Geophysical Research* 119, 646–663, <http://dx.doi.org/10.1002/2013JC009248>.
- Millero, F.J., Lee, K., Roche, M., 1998. Distribution of alkalinity in the surface waters of the major oceans. *Marine Chemistry* 60, 111–130, [http://dx.doi.org/10.1016/S0304-4203\(97\)00084-4](http://dx.doi.org/10.1016/S0304-4203(97)00084-4).
- Millero, F.J., Graham, T.B., Huang, F., Bustos-Serrano, H., Pierron, D., 2006. Dissociation constants of carbonic acid in seawater as a function of salinity and temperature. *Marine Chemistry* 100, 80–94, <http://dx.doi.org/10.1016/j.marchem.2005.12.001>.
- Oudot, C., Andrié, C., Montel, Y., 1987. Evolution du CO₂ océanique et atmosphérique sur la période 1982–1984 dans l'Atlantique Tropical. *Deep-Sea Research* 34, 1107–1137.
- Oudot, C., Temon, J., Lecomte, J., 1995. Measurement of atmospheric and oceanic CO₂ in the tropical Atlantic: 10 years after the 1982–1984 FOCAL cruises. *Tellus* 47B, 70–85.
- Peltola, E., Wanninkhof, R., Feely, R., Hansell, D., Castle, R., Greeley, D., Zhang, J.-Z., Millero, F., Gruber, N., Bullister, J., Graham, T., 2005. In: Kozyr, A. (Ed.), *Inorganic and Organic Carbon, Nutrient, and Oxygen Data from the R/V Ronald H. Brown Repeat Hydrography Cruise in the Atlantic Ocean: CLIVAR CO2 Section A16N_2003a* (4 June – 11 August, 2003). ORNL/CDIAC-149, NDP-085. Carbon Dioxide Information Analysis Center. Oak Ridge National Laboratory, U.S. Department of Energy, Oak Ridge, Tennessee, p. 36, <http://dx.doi.org/10.3334/CDIAC/otg.ndp085>.
- Peterson, R.G., Stramma, L., 1991. Upper-level circulation in the South Atlantic Ocean. *Progress in Oceanography* 26, 1–73.
- Philander, S.G.H., Pacanoswski, R.C., 1986. A model of seasonal cycle in the tropical Atlantic ocean. *Journal of Geophysical Research* 91, 14192–14206, <http://dx.doi.org/10.1029/JC091iC12p14192>.
- Reverdin, G., Kestenare, E., Frankignoul, C., Delcroix, T., 2007. Surface salinity in the Atlantic Ocean (30°S–50°N). *Progress in Oceanography* 73, 311–340, <http://dx.doi.org/10.1016/j.pocean.2006.11.004>.
- Rios, A., Johnson, K.M., Alvarez-Salgado, X.A., Arlen, L., Billant, A., Bingler, L.S., Branellec, P., Castro, C.G., Chipman, D.W., Roson, G., Wallace, D.W.R., 2005. Carbon Dioxide, Hydrographic, and Chemical Data Obtained During the R/V Maurice Ewing Cruise in the Atlantic Ocean (WOCE Section A17, 4 January 21 – March 1994), ed. A. Kozyr. ORNL/CDIAC-148, NDP-084. Carbon Dioxide Information Analysis Center Oak Ridge National Laboratory, U.S. Department of Energy, Oak Ridge, Tennessee, <http://dx.doi.org/10.3334/CDIAC/otg.ndp084>.
- Rios, A., Perez, F.F., Pelegrí, J.L., Fajar, N., 2012. Carbon Data Obtained During the R/V Hesperides Cruise in the Atlantic Ocean on CLIVAR Repeat Hydrography Section A06 (5 April – 16 May, 2010). Carbon Dioxide Information Analysis Center, Oak Ridge National Laboratory, US Department of Energy, Oak Ridge, Tennessee, <http://dx.doi.org/10.3334/CDIAC/OTG.CLIVAR.A06.2010>, <http://cdiac.ornl.gov/ftp/oceans/CLIVAR/A06.2010/>.
- Rodrigues, R.R., Rothstein, L.M., Wimbush, M., 2007. Seasonal variability of the South Equatorial Current bifurcation in the Atlantic Ocean: A numerical study. *Journal of Physical Oceanography* 37, 16–37.
- Schuster, U., McKinley, G.A., Bates, N., Chevallier, F., Doney, S.C., Fay, A.R., González-Dávila, M., Gruber, N., Jones, S., Krijnen, J., Landschützer, P., Lefèvre, N., Manizza, M., Mathis, J., Metzl, N., Olsen, A., Rios, A.F., Rödenbeck, C., Santana-Casiano, J.M., Takahashi, T., Wanninkhof, R., Watson, A.J., 2013. An assessment of the Atlantic and Arctic sea–air CO₂ fluxes. 1990–2009, *Biogeosciences* 10, 607–627, <http://dx.doi.org/10.5194/bg-10-607-2013>.
- Silva, M., Araujo, M., Servain, J., Penven, P., Lentini, C.A.D., 2009a. High-Resolution Regional Ocean Dynamics Simulation in the Southwestern Tropical Atlantic Ocean Modelling 30, 256–269, <http://dx.doi.org/10.1016/j.ocemod.2009.07.002>.
- Silva, M., Araujo, M., Servain, J., Penven, P., 2009b. Circulation and heat budget in a regional climatological simulation of the southwestern tropical Atlantic. *Tropical Oceanography* 39, 41–57.
- Stramma, L., 1991. Geostrophic transport of the South Equatorial Current in the Atlantic. *Journal of Marine Research* 49, 281–294, <http://dx.doi.org/10.1357/002224091784995864>.
- Stramma, L., Fischer, J., Reppin, J., 1995. The North Brazil Undercurrent. *Deep Sea Research Part I: Oceanographic Research Papers* 42, 773–795, [http://dx.doi.org/10.1016/0967-0637\(95\)00014-W](http://dx.doi.org/10.1016/0967-0637(95)00014-W).
- Stramma, L., Rhein, M., Brandt, P., Dengler, M., Böning, C., Walter, M., 2005. Upper ocean circulation in the western tropical Atlantic in boreal fall 2000. *Deep Sea Research Part I: Oceanographic Research Papers* 52, 221–240, <http://dx.doi.org/10.1016/j.dsr.2004.07.021>.
- Subramaniam, A., Yager, P.L., Carpenter, E.J., Mahaffey, C., Björkman, K., Cooley, S., Kustka, A.B., Montoya, J.P., Sañudo-Wilhelmy, S.A., Shipe, R., Capone, D.G., 2008. Amazon River enhances diazotrophy and carbon sequestration in the tropical North Atlantic Ocean. *Proc Natl. Acad. Sci. U. S. A.* 105, 10460–10465, <http://dx.doi.org/10.1073/pnas.0710279105>.
- Temon, J., Oudot, C., Dessier, A., Diverres, D., 2000. A seasonal tropical sink for atmospheric CO₂ in the Atlantic Ocean: the role of the Amazon River discharge. *Marine Chemistry* 68, 183–201, [http://dx.doi.org/10.1016/S0304-4203\(99\)00077-8](http://dx.doi.org/10.1016/S0304-4203(99)00077-8).
- Takahashi, T., Sutherland, S.C., Chipman, D.W., Goddard, J.G., Ho, C., 2014. Climatological distributions of pH, pCO₂, total CO₂, alkalinity, and CaCO₃ saturation in the global surface ocean, and temporal changes at selected locations. *Marine Chemistry* 164, 95–125, <http://dx.doi.org/10.1016/j.marchem.2014.06.004>.
- Wanninkhof, R., Bullister, J., Peltola, E., 1993. Carbon Dioxide, Hydrographic, and Chemical Data Obtained During the R/V Malcolm Baldrige North Atlantic OACES/CO₂ Cruise, Legs I, IIA, IIB, WOCE Section A16N (04 July – 30 August, 1993). Carbon Dioxide Information Analysis Center, Oak Ridge National Laboratory, US Department of Energy, Oak Ridge, Tennessee, [http://cdiac.ornl.gov/ftp/oceans/NorthAtLAOML/](http://dx.doi.org/10.3334/CDIAC/otg.WOCEA16N.1993).
- Wanninkhof, R., Doney, S.C., Peltola, E., Castle, R.D., Millero, F.J., Bullister, J.L., Hansell, D.A., Warner, M.J., Langdon, C., Johnson, G.C., Mordy, C.W., 2006. Carbon Dioxide, Hydrographic, and Chemical Data Obtained During the R/V Ronald H. Brown Repeat Hydrography Cruise in the Atlantic Ocean: CLIVAR CO₂ Section A16S_2005 (11 January – 24 February, 2005), ed. A. Kozyr. ORNL/CDIAC-151, NDP-087. Carbon Dioxide Information Analysis Center, Oak Ridge National Laboratory, U.S. Department of Energy, Oak Ridge, Tennessee, pp. 38, <http://dx.doi.org/10.3334/CDIAC/otg.ndp087>.
- Wanninkhof, R., Feely, R., Dickson, A., Hansell, D., Key, R., Swift, J., Druffel, E., 2013. Carbon Dioxide Hydrographic, and Chemical Data Obtained During the R/V Atlantis Cruise in the Atlantic Ocean on CLIVAR Repeat Hydrography Section A20 (Apr. 19 – May 15, 2012), <http://cdiac.ornl.gov/ftp/oceans/CLIVAR/A20.2012/>. Carbon Dioxide Information A.

Variabilidade dos parâmetros de CO₂ no Atlântico tropical

60

F.K. Bonou et al. / Dynamics of Atmospheres and Oceans 73 (2016) 47–60

- Yager, P., Michaels, A., Capone, D., 2006. Carbon Dioxide and Hydrographic Data Obtained During the MP-3 (MANTRA/PIRANA), CARINA 316N20010627 Cruise, (June 27 - August 15, 2001). Carbon Dioxide Information Analysis Center, Oak Ridge National Laboratory, US Department of Energy, Oak Ridge, Tennessee., <http://dx.doi.org/10.3334/CDIAC/otg.CARINA.316N20010627>, <http://cdiac.ornl.gov/ftp/oceans/CARINA/Knorr/316N20010627/>.
- Yu, L., Weller, R.A., 2007. Objectively Analyzed Air-Sea Heat Fluxes for the Global Ice-Free Oceans (1981-2005). *Bulletin of American Meteorological Society* **88**, 527–539.
- Yu, L., Jin, X., Weller, R.A., 2008. Multidecade Global Flux Datasets from the Objectively Analyzed Air-sea Fluxes (OAFux) Project: Latent and sensible heat fluxes, ocean evaporation, and related surface meteorological variables, OA-2008-1. Woods Hole Oceanographic Institution, 64.

Anexo 2

A comparative study of Total Alkalinity and Total Inorganic Carbon near the Tropical Atlantic Rivers

Frédéric Bonou^{1,2,4,*}, Nathalie Lefèvre^{1,2,3}, Moacyr Araujo^{1,2}, and Carlos Noriega^{1,2}

¹Laboratório de Oceanografia Física, Estuarina e Costeira, Departamento de Oceanografia.

²Centro de Estudos e Ensaio em Risco e Modelagem Ambiental (CEERMA), Universidade Federal de Pernambuco (UFPE), Av. Arquitetura s/n, 50740-550, Recife, Brazil.

³Université Pierre et Marie Curie, 4 place Jussieu, 75252 Paris Cedex 05, France.

⁴International Chair in Mathematical Physics and Applications (ICMPA-Unesco Chair), Université d'Abomey-Calavi (UAC), Cotonou, Bénin.

*Corresponding author-mail: fredericbonou@yahoo.fr

Abstract

The comparative study realized in the tropical Atlantic mainly along the tropical coasts allowed us to determine the difference between the eastern and the western coast in term of carbon parameters. TA and C_T data compiled around the brazilian coast in regions with high influence of Amazon and Orinoco rivers showed significance difference against the TA and C_T data compiled in the coastal region adjacent to Congo, Niger and Volta Rivers. The spatial limitations of existing relationships were observed through their use in some specific area tropical Atlantic. The majorities of the existing relationships are most useful in regional scale. The relationships of TA and C_T determine in the western/eastern do not reproduce well the observation data especially in the region adjacent respectively to eastern/western. This difference may be explained by the difference between african and brasilian coast in term of carbon parameters characteristics

Keywords: Total Alkalinity, Total Dissolved Inorganic Carbon, tropical Atlantic, Rivers.

1. Introduction

The tropical Atlantic receives from african and south american continents about 0.1 PgC.yr⁻¹ of carbon, 0.046 PgC.yr⁻¹ dissolved organic carbon (DOC) and 0.053 PgC.ano⁻¹ of dissolved inorganic carbon total (C_T) (Huang et al., 2012). These values represent 27.3% of the DOC and 13.2% of the C_T of global values supplied by rivers in the world's oceans (Araújo et al. 2014). It is also revealed that the rivers provide 0.8-1.33 PgC oceans worldwide, of which ~ 0.53PgC is transported from tropical rivers (30N°- 30°S) to adjacent estuarine systems (Huang et al, 2012).

The Amazon River is first major river that flows from west to east of the tropical Atlantic basin through the currents while the Congo River is the second major river with local influence in this area (Cai et al., 2008). In the global carbon cycle, the rivers have a major role in the transport of terrestrial, oceanic and atmospheric carbon. Freshwaters rich in atmospheric and terrestrial carbon, are transported to the ocean through rivers (Araújo et al., 2014). These rivers significantly affect the distribution of carbon parameters in the region adjacent to the coasts, as shown below from Fig. 2. The high nutrient concentrations transported by river flows within the continental shelf and adjacent oceanic region increase the primary production and can lead to absorption of CO₂ (Körtzinger, 2003; Regnier et al., 2013. Recent studies also indicate that estuaries in south American and african estuaries are carbon source (10.6±7 mmoles.m⁻².day⁻¹ and 7.0mmol.m⁻².day⁻¹, respectively) for the tropical Atlantic (Araújo et al., 2014). Thus, coastal regions adjacent the rivers are regions under high variation of CO₂ parameters, due to carbon input through the discharge of rivers into the ocean regions.

Many equations have been published in recent decades that enable to determine the carbon parameters (alkalinity, Total dissolved Inorganic Carbon and fugacity (fCO₂) in function of physical and biological parameters. Although there are several carbon relationship in the tropical Atlantic region, large uncertainties remain on these relationships due to

higher variability of carbon parameters in coastal areas, so there are little studies taking into account the influences of the rivers on the carbon empirical relationships. The empirical relationships are used to estimate the carbon parameters from the data that are easily measured and easy access. In the tropical Atlantic, Takahashi et al. (2014) determined a single empirical relationship of TA for all Atlantic, this relationship is similar to that of TA determined by Lefèvre et al. (2010) in the Amazon region, while Koffi et al. (2010) determined the TA relationship in the eastern. An empirical relationship of C_T was determined by Bonou et al. (2016) using only SSS and time variation (year) in the western region and Koffi et al., 2010, determined an empirical relationship of C_T using the SST and SSS in eastern region. The relationship of the total alkalinity (TA) of the sea surface in the tropical Atlantic (30°S-30°N) determined by Lee et al. (2006), using the SSS and sea surface temperature (SST) in oceanic regions is useful for SSS greater than 31 are indicated for the oceanic region.

In this paper, we use data compiled from different oceanographic cruises (1983-2014) to evaluate the range of TA and C_T in the western and eastern tropical Atlantic mainly in the region adjacent to the coasts. The data were used to determine the capacity of the existents empirical relationships in the literature to reproduce the TA distribution in these transition regions. A comparative statistical study was performed in order to emphasize the variation of the TA and C_T in each edge of the tropical Atlantic.

2. Data base and methodology

The dataset includes all available cruises in the western tropical Atlantic (20°S-20°N, 60°W-15°E), where TA C_T, SST and SSS were measured from the surface to 10m (Figure. 1). The dataset covers the period between 1983 and 2014 through 50 surveys (Table. 1). Some CTD bottles samples were extracted from (Carbon Dioxide Information and Analysis Center, http://cdiac.ornl.gov/oceans/bottle_discrete.html). Certified Reference

Material (CRM), supplied by Prof. A. Dickson (Scripps Institutions of Oceanography, San Diego, USA), were used for the calibration of almost of our compilation data (published and unpublished).

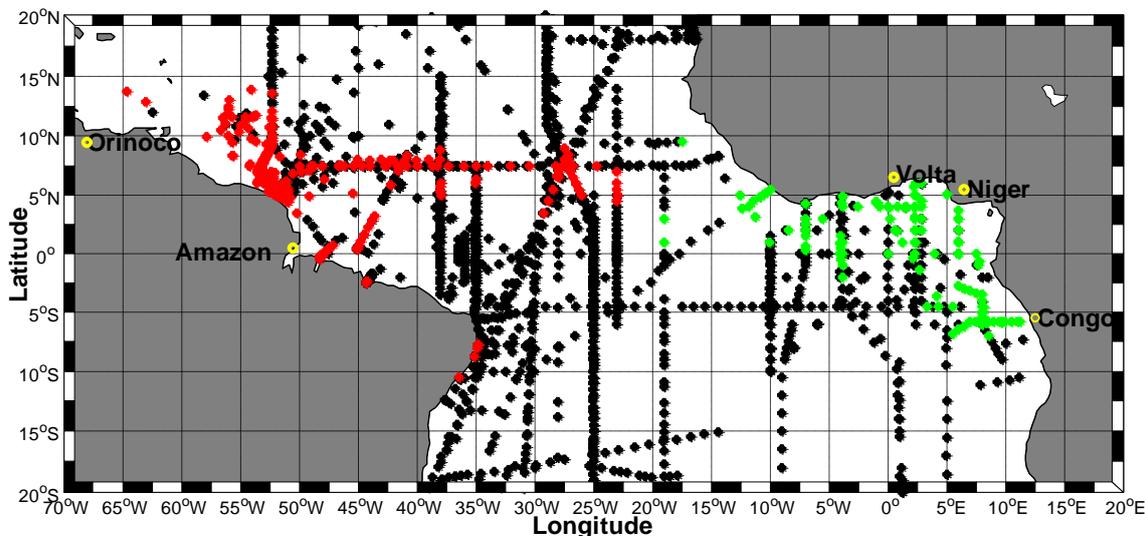


Figure 6. Tracks of the different cruises (more than 60 cruises) considered in this work, indicating the location of Total Alkalinity (TA) measurements in the Tropical Atlantic. The red color and the green represent respectively the samples made in western and the eastern tropical Atlantic with $SSS < 35$ and that in black are data with $SSS \geq 35$.

The SSS database is obtained from Reverdin et al. (2007) database updated in 2013, this data was used to determine the regions affected by freshwater due to the rivers in the tropical Atlantic. The monthly SST data were obtained from the database "Objectively Analyzed air-sea Fluxes Project - OAFflux" ($1^\circ \times 1^\circ$ resolution), in this study we considered only those which are available for the 1958-2014 period oaflex.whoi.edu site, the "Woods Hole Oceanographic Institution - WHOI." The OAFflux provides a product synthesized, generated from the reanalysis NCEP1, NCEP2, ERA40 and ERA (Yu and Weller., 2007, Yu et al, 2008).

We use of TA and C_T relationships determined by different authors (see Tab. 1) in order to verify their ability to reproduce the observations made, especially in the east and west edges.

Tab 1. Empirical carbon relationships available for the region near tropical Atlantic Rivers

| Region | Empirical Relation | Reference |
|-------------------|---|-------------------------|
| Western | TA = 58 * SSS+265 | Lefèvre et al. (2010) |
| | C _T = 50.1*SSS*+0.9*(Year-1989) +198 | Bonou et al. (2016) |
| Eastern | TA = 65.52*SSS+2,50 | Koffi et al. (2010) |
| | C _T = 51.71*SSS-12.79*SST +507.82 | Koffi et al. (2010) |
| Tropical Atlantic | TA = 58.25*SSS+270.9 | Takahashi et al. (2014) |

Variabilidade dos parâmetros de CO₂ no Atlântico tropical

Table 1. Additional cruises with measurements of TA and C_T in Tropical Atlantic compiled with data used in Bonou et al.(2015) for all tropical

| Cruise | Period | Ships | Reference | TA | Metodologia | Precision/Acuracy | |
|------------------|-------------------|-----------------------------|-------------------------------|------|----------------|----------------------------|---|
| | | | | | C _T | TA(μmol kg ⁻¹) | C _T (μmol kg ⁻¹) |
| TTOTASSV | <i>R/V Knorr</i> | <i>R/V Knorr</i> | Takahashi et al.2014) | - | | | |
| AJAX_1983 | Oct 1983-Fev 1984 | <i>R/V Knorr</i> | Chipman et al.(2007) | | | - | - |
| SAVE-1 | Nov-1987 | <i>R/V Knorr</i> | Takahashi et al(1995 | - | - | - | - |
| SAVE-2 | Dec-1987 | <i>R/V Knorr</i> | Takahashi et al(1995) | | | - | - |
| SAVE-3 | jan-1988 | <i>R/V Knorr</i> | Takahashi et al(1995) | | | | |
| WOCE-A16C (SAVE) | Mar.-Apr.1989 | <i>R/V MELVILLE</i> | Takahashi et al.(1989 | | | ±2 /±2 | ±2 /±2 |
| CITHER 1 | Jan.- Mar. 1993 | <i>R/V Atalante</i> | Oudot et al. (1995) | - | Chromatography | | |
| EGEE-1 | Jun-jul. 2005 | <i>R/V Antea</i> | Koffi et al.(2010) | Full | | ±2./±2 | ±2./±2 |
| EGEE-2 | Sept. 2005 | <i>R/V Antea</i> | Koffi et al.(2010) | Full | | | |
| EGEE-3 | Mai-Sep. 2006 | <i>R/V antea</i> | Koffi et al.(2010) | Full | | | |
| EGEE-5 | Jun-Jul. 2007 | <i>R/V Antea</i> | Koffi et al.(2010) | Full | | | |
| EGEE-5 | Jun-Jul. 2007 | <i>R/V Antea</i> | Koffi et al.(2010) | Full | | | |
| EGGE-6 | Set. 2007 | <i>R/V Antea</i> | Koffi et al.(2010) | Full | | | |
| CITHER 2-1 | Jan.- Mar. 1994 | <i>R/V Maurice Ewing</i> | Rios et al. (2005) | - | SOMMA | ±1,2/±1.2 | ±1,64/±1,64 |
| WOCE-A15 | Abr.-May1994 | <i>R/V KNORR</i> | Goyet et al. (1995) | Full | Colorimetry | - | - |
| Meteor 68/3 | Jul.- Aug. 2006 | <i>R/V Meteor</i> | Körtzinger e Steinhoff (2012) | Full | SOMMA | - | - |
| AMT7 | Set-Oct. 1998 | <i>RRS James Clark Ross</i> | Lefèvre et al. (2002) | | SOMMA | - | - |
| Meteor 80/1 | Oct.-Nov. 2009 | <i>R/V Meteor</i> | Kortzinger et al. (2012) | Full | SOMMA | - | - |
| FICARAM_XV | Mar-May. 2013 | <i>Hisperides</i> | Perez et al.(2013) | Full | | | |
| CARINA.ATL | 1999-2004 | <i>Diferentes navios</i> | This Study | Full | Potentiometry | - | - |

^aDetermined by potentiometric titration, either a full curve (“Full”) or a single-point (“1-point”) titration.

No TA was measured during the AMT7 cruise

3 Regions influenced by tropical Atlantic Rivers

The regions influenced by the tropical Atlantic rivers were determined using the standard deviations of SSS anomaly (Fig.2), this method use in Bonou et al. (2016) allows to indicate the areas of higher variability. Despite the influence of the ITCZ leads to high rainfall region, we assume that the variability of the SSS can be considered for the purposes of this study, as indicator of the areas affected by rivers discharges. We determine the standard deviation of SSS anomaly for the period 1970-2013 using the database Reverdin et al. (2007), as always updated to the year 2013.

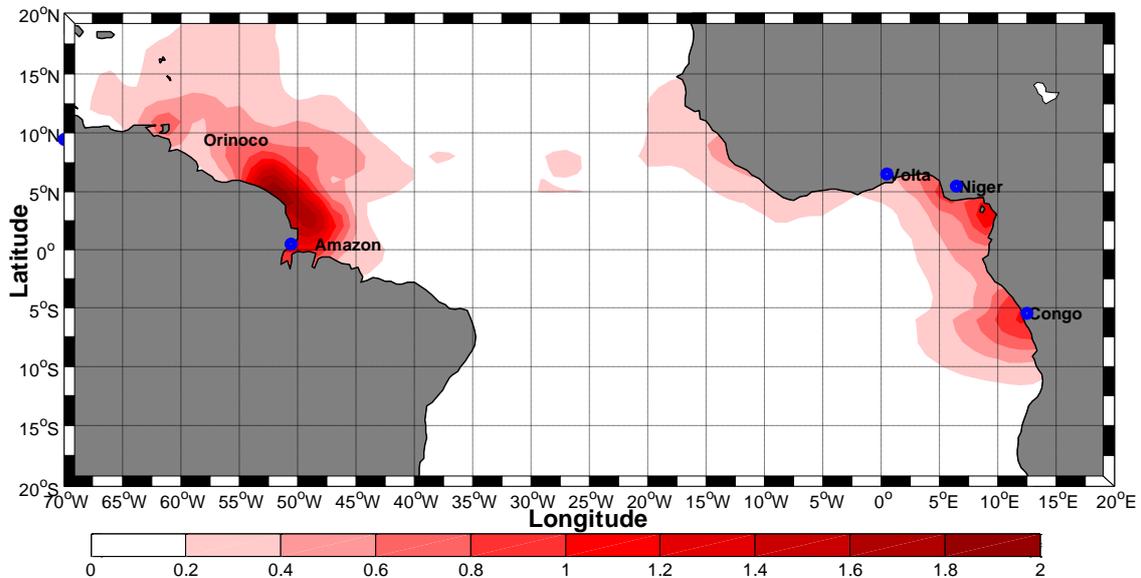


Figure 2: Standard deviation of SSS anomaly for the period 1970-2013, showing the coastal regions with greater variability of SSS, under the influence of rivers.

As we might expect, the oceanic regions of higher variations of SSS are located around the western and eastern edges, adjacent or frontal areas to the main tropical rivers. In the western border, San Francisco River, located in the Southeast of Brazil, does not induce significant variability of the SSS; this can be justified by the presence of numerous hydroelectric dams plants locate around this region, regulating its flow. The region with the higher variability of SSS in the western part, is in the

adjacent areas of the Amazon and Orinoco rivers in the western border while we observed in the eastern border, the area of higher variability of SSS is the areas adjacent to rivers Congo, Niger and Volta. The standard deviation of SSS anomaly is situated between 0.2-0.4. The statistical test *t* also confirms a significant difference between the SSS anomaly (*t*-test, *p* = 0.0005; α = 0.05) for the two edges. The balance of Amazon and Orinoco rivers in the western edge are greater than the balance of Congo, Niger and Volta rivers in the eastern border (Dai and Trenberth, 2002; Cai et al, 2008; da Cunha et al 2013; Araujo et al., 2014). This is one reason of why we have the difference on the SSS variability between the eastern and western region.

4 Comparison of TA and C_T between eastern and western regions

We consider 392 measurements of TA and C_T, SSS and SST in the western region represented in red and in the eastern region, 103 measurements of TA and C_T, SSS and SST in green (Fig.5.) with the criterion SSS less than 35. These data belong to regions of higher variability of SSS, corresponding to the regions of higher influenced of rivers that we presented in Fig. 5.2.

We observed a significant difference when we compare the sets of TA and C_T data in the regions in red against the region in green, respectively (western and eastern tropical Atlantic). In the western edge, the average value of TA ($2099.4 \pm 286.4 \mu\text{mol kg}^{-1}$) appears less than the value obtained to the eastern edge of the tropical Atlantic ($2198 \pm 141.9 \mu\text{mol kg}^{-1}$) (Tab. 3); while the standard deviation value indicate that higher variation of TA in the western compare with the standard deviation of TA in the eastern region (*t* test, *p* = 0.0008, α = 0.05).

Table 3. Descriptive of statistics (minimum-Min, Max-Max, Mean and standard deviation STD) of TA and C_T in the eastern regions (103 data) and West (392).

| Region | TA ($\mu\text{mol.kg}^{-1}$) | | | | C _T ($\mu\text{mol.kg}^{-1}$) | | | |
|--------|--------------------------------|--------|--------|-------|--|--------|--------|-------|
| | Min | Max | Mean | STD | Min | Max | Mean | STD |
| West | 3223.0 | 2372.0 | 2099.4 | 286.4 | 397.7 | 2075.3 | 1779.6 | 236.4 |
| East | 1492.9 | 2320.7 | 2198.0 | 141.9 | 1389.6 | 2033.0 | 1892.2 | 94.2 |

In the tropical Atlantic, the variation of SSS is higher in the western region (Bonou et al., 2016), while the SST varies seasonally smaller in this region (Fig. 3). In the eastern region of the African coast, the SSS varies less than in the western coast. Higher variation of SSS is obtained in the western estuaries compared with the variation of SSS in the eastern estuaries (Araújo et al., 2014). This difference on SSS could explain also the difference on carbon parameters due to the higher correlations of SSS with the carbon parameters. The difference on chemistry composition and their processes between each border is also one of the reasons of difference.

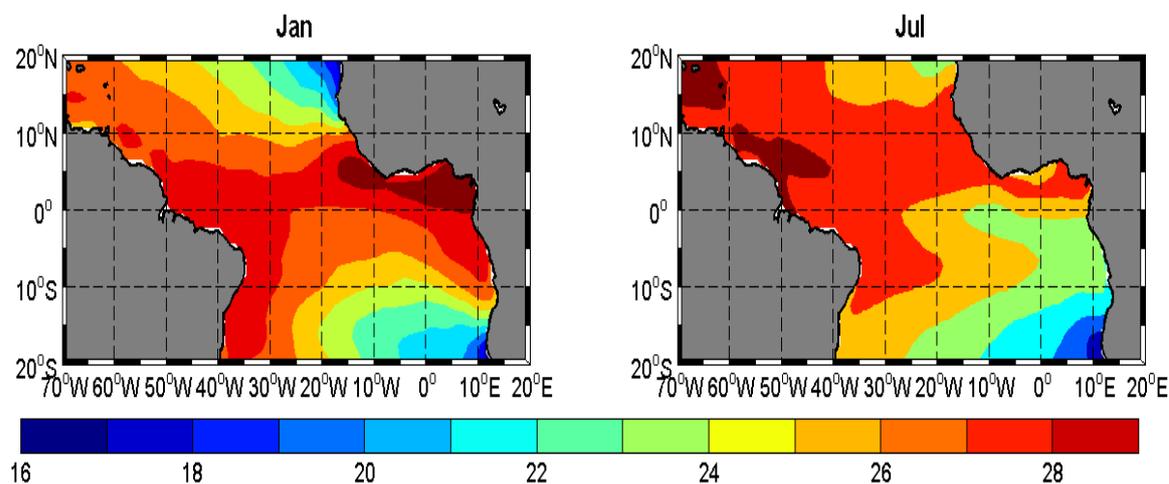


Figure 3 Monthly distribution of SST (°C) for the January and July during the period of 1958-2014 in the tropical Atlantic.

In the eastern region, SST varies highly along the African coast (>27°C), with in January, while his variation is lower (<26°C) in July around the region located between the equator and 10°S near the coast (Figure 3). This area corresponds to the region of coastal upwelling (Cadee, 1978; Schneider et al., 1997; Dale et al., 2002). In this process of coastal upwelling, it is observed the rise of cold water masses rich in nutrients

and CO₂, while surface water is derived from the coast by the action of divergent Ekman.

.This is an explanation for the high average values of TA and C_T (Tab. 3) in the eastern, compared to the average values of TA and C_T in the western region. The higher TA and C_T values were also observed by Koffi et al. (2010), the Gulf of Guinea, especially in this upwelling region (Fig 3). Also the biological consumption is one of the processes affecting the variability of the carbon parameters around the tropical borders.

5. Applications of Existing Relations and its limitations in the tropical Atlantic.

In this section, we use the relationships proposed by Lefèvre et al. (2010), Koffi et al. (2010) and Bonou et al. (2016) (Tab. 5.2) to calculate TA and C_T and to observe their limitations in the tropical Atlantic. The data in red and green color samples are SSS <35 while the data correspond to the black region SSS≥35.

The observations with SSS<35 with in the western border are data under higher influence of rivers and freshwater due to the retroflexion of Amazonian waters by NBC and into the NECC, beyond the influence of rainfall in the equatorial region due to the ITCZ. In this region the empirical relationship of Lefèvre et al. (2010) represents well TA observation than the relationships proposed by Koffi et al. (2010) (Fig. 4). The standard deviation on TA from Lefèvre et al. (2010) obtained was 28.6 μmol.kg⁻¹while the one obtained on TA by Koffi et al. (2010) is 64.8 μmol.kg⁻¹ (Tab. 4). The greatest discrepancies occurs precisely on data with SSS< 30.

An opposite trend was observed in the eastern region, where the relationship of Koffi et al. (2010) represents well the observations compared to the empirical relationship of Lefèvre et al. (2010) (Fig.5). The root mean square error (rmse) value of TA is 12.5 μmol.kg⁻¹ when we use the relationship of Koffi et al. (2010) in this eastern region. This value of rmse on TA is almost two times lower than the rmse value obtained using

the relationship Lefevre et al. (2010), which is 28.5 $\mu\text{mol.kg}^{-1}$ in the eastern region.

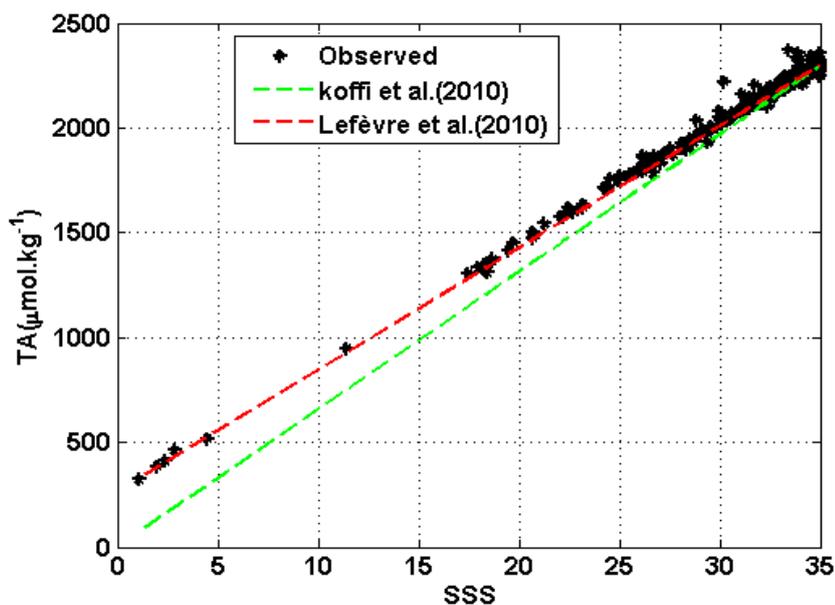


Figura 4. Comparison between empirical relationships of Koffi et al.(2010) and Lefèvre et al.(2010)for estimated TA applied to data with SSS < 35 in the western tropical Atlantic

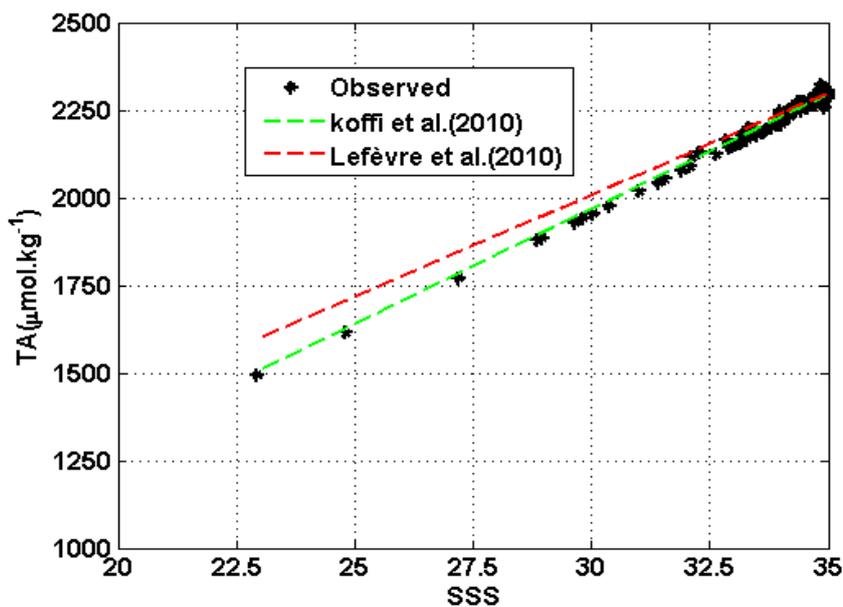


Figura 5. Comparison between empirical relationships of Koffi et al.(2010) and Lefèvre et al.(2010)for estimated TA applied to data with SSS < 35 in the eastern tropical Atlantic.

The results of Figs. 4 and 5 show the fact that the relationships of Lefèvre et al. (2010) was determined for SSS value > 18 in the region of the Amazon river Orinoco, and while the relationship Koffi et al.(2010) was generated for a region of lower variability of salinity (Gulf of Guinea) as compared to the western border.

In the central basin of tropical Atlantic, where we have data with $SSS \geq 35$, the results showed the behavior very close between the two empirical relationships (Fig. 6). The relationship of Lefèvre et al. (2010) showed slightly higher value of rms when we compare with the rmse value obtained from Koffi et al. (2010) relationship, 20.5 and 19.2 $\mu\text{mol.kg}^{-1}$, respectively. According to these results, we can conclude that the applications of the two empirical relationships have yielded similar TA values in the central region with $SSS \geq 35$. We observe almost of TA data with $SSS \geq 37$ clumped around the green line which is the line represented by Koffi et al.(2010) relationships. This data with $SSS \geq 37$ are located in the region of SEC (Fig. 7) extended to the western part. This result means that the relationship of Koffi et al.(2010) determined in the eastern region can be extended in the western part of the SEC.

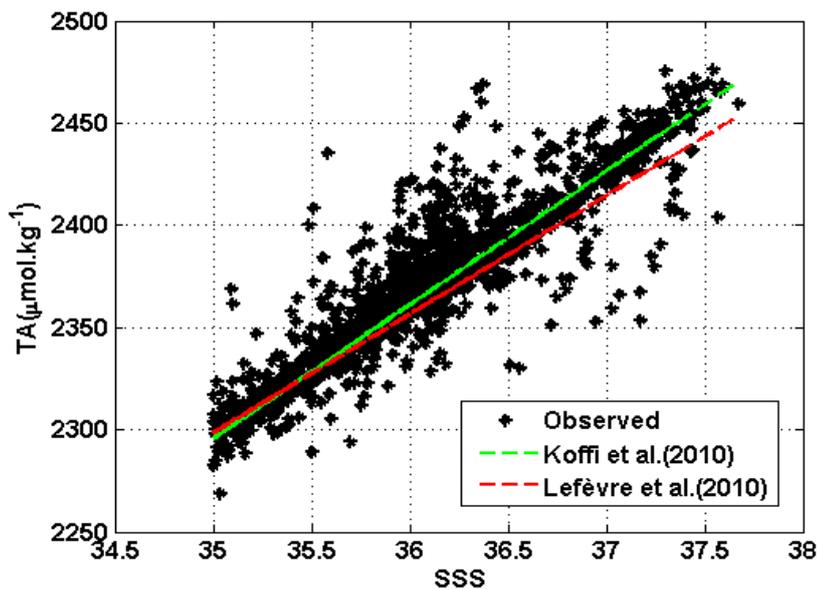


Figura 6. Comparison between empirical relationships of Koffi et al.(2010) and Lefèvre et al.(2010) for estimated TA applied to data with $SSS \geq 35$ in the central tropical Atlantic

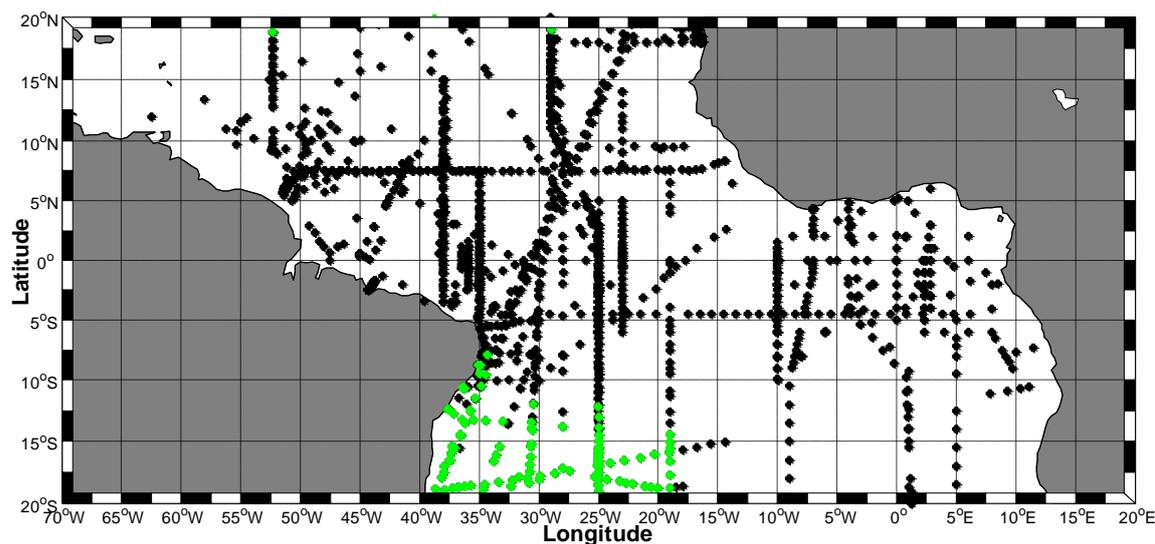


Figura 7. Localization of data with $SSS \geq 37$ around Koffi et al.(2010) lines in green, in black the data with $SSS \geq 35$ in central region of tropical Atlantic.

The analysis of the relationships proposed to determine the dissolved inorganic carbon total is more complicated, at least regarding on its graphic representation. In the Eastern region, Koffi et al. (2010) determined C_T relationships using SSS and SST, while Bonou et al. (2016) determined a C_T relationship only SSS function, but still considering its temporal variation (Tab. 3) in the western tropical Atlantic region. The C_T relationships in both regions (western and eastern) do not depend only on SSS as TA relationships. In this case we cannot represent the C_T in function of a single SSS parameter. The statistical results are presented in Tab. 4

Tabela 4. Root mean square error of estimated TA e C_T from existing relationship

| Parameter | Region | N | Reference | RMS ($\mu\text{mol.kg}^{-1}$) |
|-----------|---------------------------|------|-----------------------|---------------------------------|
| TA | Western ($SSS < 35$) | 392 | Lefèvre et al. (2010) | 28.6 |
| | | | Koffi et al. (2010) | 64.8 |
| | Eastern ($SSS < 35$) | 103 | Lefèvre et al. (2010) | 28.5 |
| | | | Koffi et al. (2010) | 12.5 |
| | Central ($SSS \geq 35$) | 1848 | Lefèvre et al. (2010) | 20.5 |
| | | | Koffi et al. (2010) | 19.2 |

| | | | | |
|----------------|------------------|------|---------------------|------|
| C _T | Western (SSS<35) | 392 | Bonou et al. (2016) | 41.1 |
| | | | Koffi et al. (2010) | 47.9 |
| | Eastern (SSS<35) | 103 | Bonou et al. (2016) | 29.6 |
| | | | Koffi et al. (2010) | 28.1 |
| | Central (SSS≥35) | 1848 | Bonou et al. (2016) | 35.1 |
| | | | Koffi et al. (2010) | 34,7 |

The rms value is obtained on estimated C_T derived from Bonou et al. (2016), this value is 41.1 μmol.kg⁻¹ whereas for the relationship of Koffi et al. (2010) gives 47.9 μmol.kg⁻¹ as the rmse value in western tropical Atlantic. In the eastern region, the rmse for the relationship Koffi et al. (2010) is 28.11 μmol.kg⁻¹ while rmse value is 29.6 μmol.kg⁻¹ for Bonou et al. (2016) relationships. In the oceanic region (SSS ≥ 35), the rmse values were also similar between the two empirical relationships (34.7 and 35.1 μmol.kg⁻¹ to Koffi et al. (2010) and Bonou et al. (2016), respectively. In fact, the greatest variation of SST observed in the eastern edge of the basin contributes to C_T equation, since SST is one of the key state variables that influence the carbon cycle in this region (Lefèvre et al, 2008;. Koffi et al. 2010). On the other hand, the empirical relationships of C_T proposed for the western edge do not take into account the SST because of their small variation in the western edge (Lefèvre et al, 2010; Bonou et al, 2016; Ibanhez et al, 2015) compare to the eastern region

6. Conclusion

The comparative study carried out in the tropical Atlantic priority on TA and C_T data in the coastal region of Africa and Brazil shows a significant difference between these variables (t-test, $\alpha=0.05, p=0.0001$). This is explained by different in term of carbon parameters pattern between the eastern and western (Araújo et al., 2014), also the variations of these parameters are different from one edge to another edge due to physical, chemistries and biological activities. The existing TA and C_T relationships present spatial limitations, the applications of TA relationship determined by Lefèvre et al. (2010) is not the best relationship for the eastern tropical Atlantic. The similarity between the relationship of Takahashi et al. (2014) and Lefèvre et al. (2010) suggests that these two relationships will present high deviation on TA computed with theirs approximations in this eastern region. In other hand, TA relationship determined by Koffi is not also the best relationship of TA to be applied in the coastal of Amazon plume. However their relationship of TA can be extended from African cost to the western part of the region of SEC for data with SSS \geq 37. We also observed that Bonou et al. (2016) and Koffi et al.(2010) relationships do not present any significant difference for data with SSS \geq 35.

7. Acknowledgments

We are grateful to the SNAPO-CO₂ (Service National d'Analyses des Paramètres du CO₂) at LOCEAN (Paris) for the analyses of TA and C_T of many cruises used here (Plumand, Amandes, PIRATA, Colibri, Aramis, Rio Blanco, Camadas Finas, Bioamazon).

We acknowledge the scientific and crew members of the NOc. Antares, NO Antea for their help at sea as well as the shipping companies Marine Nantaise and Hamburg Sud for allowing us to take samples on board their merchant ships. We also thank the US IMAGO of IRD for the technical support. This work benefitted from financial contributions from the INCT AmbTropic, the Brazilian National Institute of Science and Technology for Tropical Marine Environments, CNPq/FAPESB (Grants 565054/2010-4 and 8936/2011), the LEFE CYBER program, the AIRD-FAPEMA BIOAMAZON project and the EU integrated project CARBOCHANGE (grant agreement 264879). F. K. Bonou thanks the Fundação de Amparo à Ciência e Tecnologia do Estado de Pernambuco (FACEPE) for financial support through the Grant IBPG-0999-1.08/11.

8. Conflicts of interest

The author(s) declare(s) that there is no conflict of interests regarding the publication of this article.

9. References

- Abril, G., H. Etcheber, B. Delille, M. Frankignoulle, and A. V. Borges (2003), Carbonate dissolution in the turbid and eutrophic Loire estuary, *Mar. Ecol. Prog. Ser.*, 259, 129–138, doi:10.3354/meps259129.
- Araujo, M., Noriega, C., and Lefèvre, N. (2014). Nutrients and carbon fluxes in the estuaries of major rivers flowing into the tropical Atlantic. *Frontiers in Marine Science*, 1(May), 1–16. doi:10.3389/fmars.2014.00010
- Archer, D. R., Leesch, F., & Harwood, K. (2007). Assessment of severity of the extreme River Tyne flood in January 2005 using gauged and historical information. *Hydrological Sciences Journal*, 52(January 2005), 992–1003. doi.org/10.1623/hysj.52.5.992
- Baringer, M., Bullister, J., Feely, R., Wanninkhof, R., Millero, F., McNichol, A. R. K. (2014). Carbon Dioxide, Hydrographic, and Chemical Data Obtained During the R/V Ronald H. Brown Cruise in the Atlantic Ocean on GO-SHIP/CLIVAR Repeat Hydrography Section A16N (Aug. 03 - Oct. 01, 2013). http://cdiac.ornl.gov/ftp/oceans/CLIVAR/A16N_2013/.
- Bates, N. R., A. F. Michaels, and A. H. Knap (1996), Alkalinity changes in the Sargasso Sea: Geochemical evidence of calcification?, *Mar. Chem.*, 51(4), 347–358.
- Bonou, K. F., Noriega, C., Lefèvre, N., and Araujo, M. (2015). Distribution of CO₂ parameters in the Western Tropical Atlantic Ocean. *Dynamics of Atmospheres and Oceans*, 73, 47–60. Doi 10.1016/j.dynatmoce.2015.12001
- Brewer, P. G., G. T. F. Wong, M. P. Bacon, and D. W. Spencer (1975), An oceanic calcium problem?, *Earth Planet. Sci. Lett.*, 26(1), 81–87.
- Cadee, G. C.: Primary Production and Chlorophyll in the Zaire River, Estuary and Plume, *Neth.J. Sea Res.*, 12, 368–381, 1978.

- Cai, W. J., X. P. Hu, W. J. Huang, L. Q. Jiang, Y. C. Wang, T. H. Peng, and X. Zhang (2010), Alkalinity distribution in the western North Atlantic Ocean margins, *J. Geophys. Res.*, 115, C08014, doi:10.1029/2009JC005482.
- Cao, Z. M., M. H. Dai, N. Zheng, D. L. Wang, Q. Li, W. D. Zhai, F. F. Meng, and J. P. Gan (2011), Dynamics of the carbonate system in a large continental shelf syst
- Chen, C.-T. A. (2002), Shelf-vs. dissolution-generated alkalinity above the chemical lysocline, *Deep Sea Res., Part II*, 49(24–25), 5365–5375, doi:10.1016/S0967-0645(02)00196-0.
- Chipman, D.W., T. Takahashi and S.C. Sutherland. 2007. Carbon chemistry of the South Atlantic Ocean and the Weddell Sea: The results of the Atlantic Long Lines (AJAX) expeditions, October, 1983 - February, 1985. http://cdiac.ornl.gov/ftp/oceans/AJAX_1983/. Carbon Dioxide Information Analysis Center, Oak Ridge National Laboratory, US Department of Energy, Oak Ridge, Tennessee. doi: 10.3334/CDIAC/otg.AJAX_1983
- Chiang, J.C.H., Kushnir, Y., Giannini, A., 2002. Deconstructing Atlantic Intertropical Convergence Zone variability: Influence of the local cross-equatorial sea surface temperature gradient and remote forcing from the eastern equatorial Pacific. *J. Geophys. Res.* 107, D1. doi: 10.1029/2000JD000307.
- Da Cunha, L.C., Buitenhuis, E.T., 2013. Riverine influence on the tropical Atlantic Ocean biogeochemistry. *Biogeosciences* 10, 6357–6373. doi:10.5194/bg-10-6357-2013.
- Dai A, Trenberth KE. 2002. Estimates of freshwater discharge from continents: latitudinal and seasonal variations. *J Hydrometeorol* 3:660–87.
- Dai, A., T. Qian, K. E. Trenberth, and J. D Milliman, 2009: Changes in continental freshwater discharge from 1948-2004. *J. Climate*, **22**, 2773-2791
- Dale, P. J.; Clarke, B.; Fontes, E. M. G., 2002. Potential for the environmental impact of transgenic crops. *Nature Biotech.*, 20 (6):567-574
- Dickson, A. G. (1981), An exact definition of total alkalinity and a procedure for the estimation of alkalinity and total inorganic carbon

from titration data, *Deep Sea Res., Part I*, 28(6), 609–623,
doi:10.1016/0198-0149(81)90121-7.

Dickson, A. G. (1992), The development of the alkalinity concept in marine chemistry, *Mar. Chem.*, 40(1–2), 49–63.

Dickson, A. G., C. L. Sabine, and J. R. Christian (2007), *Guide to Best Practices for Ocean CO₂ Measurements*, 191 pp., North Pacific Marine Science Organization (PICES), Sidney, B. C., Canada.

Feely, R. A., C. L. Sabine, K. Lee, W. Berelson, J. Kleypas, V. J. Fabry, and F. J. Millero (2004), Impact of anthropogenic CO₂ on the CaCO₃ system in the oceans, *Science*, 305(5682), 362–366,
doi:10.1126/science.1097329

Harlay, J., et al. (2010), Biogeochemical study of a coccolithophore bloom in the northern Bay of Biscay (NE Atlantic Ocean) in June 2004. *Prog. Oceanogr.*, 86, 317–336.

Harlay, J., et al. (2011), Biogeochemistry and carbon mass balance of a coccolithophore bloom in the northern Bay of Biscay (June 2006), *Deep Sea Res., Part I*, 58(2), 111–127.

Huang, T. H., Y. H. Fu, P. Y. Pan and T. A. Chen, “Fluvial Carbon Fluxes in Tropical Rivers,” *Current Opinion in Environmental Sustainability*, Vol. 4, No. 2, 2012, pp.162-169. doi:10.1016/j.cosust.2012.02.004

Jickells, T. (2003). *Atlantic Meridional Transect (AMT12) report* (pp. 1–86). doi:http://www.antarctica.ac.uk/documents/cruise/JR090-AMT12-Cruise-Report.pdf

Johnson K., R. Key, F. Millero, C. Sabine, D. Wallace, C. Winn, L. Arlen, K. Erickson, K. Friis, M. Galanter, J. Goen, R. Rotter, C. Thomas, R. Wilke, T. Takahashi, and S. Sutherland. 2003. Carbon Dioxide, Hydrographic, and Chemical Data Obtained During the R/V Knorr Cruises in the North Atlantic Ocean on WOCE Sections AR24 (November 2 - December 5, 1996) and A24, A20, and A22 (May 30 - September 3, 1997), A. Kozyr (ed.) ORNL/CDIAC-143, NDP-082. Carbon Dioxide Information Analysis Center, Oak Ridge National Laboratory, U.S. Department of Energy, Oak Ridge, Tennessee. doi: 10.3334/CDIAC/otg.ndp082

Johnson, K. M., K. Wills, A. Kortzinger, C. Neill, and D. W. R. Wallace. 2002. Carbon Dioxide, Hydrographic, and Chemical Data Obtained During the R/V Meteor Cruise 28/1 in the South Atlantic Ocean (WOCE Section A8, March 29 - May 12, 1994), A. Kozyr and T.W.

- Beatty (eds.). ORNL/CDIAC-135, NDP-079. Carbon Dioxide Information Analysis Center, Oak Ridge National Laboratory, U.S. Department of Energy, Oak Ridge, Tennessee.
doi:10.3334/CDIAC/otg.ndp079
- Körtzinger, A., Tanhua, T, and Brandt, P. (2012). Carbon Dioxide, Hydrographic, and Chemical Data Obtained During the R/V Meteor Cruise 80/1 in the tropical Atlantic Ocean (October 26 - November 23, 2009).
http://cdiac.ornl.gov/ftp/oceans/CLIVAR/Met_80_1.data/. Carbon Dioxide Information Analysis Center, Oak R
- Körtzinger, A., and Steinhoff, T. (2012). Carbon Dioxide, Hydrographic, and Chemical Data Obtained During the R/V Meteor Cruise 68/3 in the tropical Atlantic Ocean (July 12 - August 6, 2006).
http://cdiac.ornl.gov/ftp/oceans/CLIVAR/Met_68_3.data/. Carbon Dioxide Information Analysis Center, Oak R.
- Körtzinger, A. (2003). A significant CO₂ sink in the tropical Atlantic Ocean A significant CO₂ sink in the tropical Atlantic Ocean associated with the Amazon Plume River plume. *Geophysical Research Letters*, 30(24), 2–5. doi:10.1029/2003GL018841
- Körtzinger, A., Tanhua, T, and Brandt, P. (2012). Carbon Dioxide, Hydrographic, and Chemical Data Obtained During the R/V Meteor Cruise 80/1 in the tropical Atlantic Ocean (October 26 - November 23, 2009).
http://cdiac.ornl.gov/ftp/oceans/CLIVAR/Met_80_1.data/. Carbon Dioxide Information Analysis Center, Oak R
- Körtzinger, A., and Steinhoff, T. (2012). Carbon Dioxide, Hydrographic, and Chemical Data Obtained During the R/V Meteor Cruise 68/3 in the tropical Atlantic Ocean (July 12 - August 6, 2006).
http://cdiac.ornl.gov/ftp/oceans/CLIVAR/Met_68_3.data/. Carbon Dioxide Information Analysis Center, Oak R.
- Körtzinger, A. (2003). A significant CO₂ sink in the tropical Atlantic Ocean A significant CO₂ sink in the tropical Atlantic Ocean associated with the Amazon Plume River plume. *Geophysical Research Letters*, 30(24), 2–5. doi:10.1029/2003GL018841
- Jickells, T. (2003). *Atlantic Meridional Transect (AMT12) report* (pp. 1–86). doi:<http://www.antarctica.ac.uk/documents/cruise/JR090-AMT12-Cruise-Report.pdf>
- Johnson K., R. Key, F. Millero, C. Sabine, D. Wallace, C. Winn, L. Arlen, K. Erickson, K. Friis, M. Galanter, J. Goen, R. Rotter, C. Thomas, R.

- Wilke, T. Takahashi, and S. Sutherland. 2003. Carbon Dioxide, Hydrographic, and Chemical Data Obtained During the R/V Knorr Cruises in the North Atlantic Ocean on WOCE Sections AR24 (November 2 - December 5, 1996) and A24, A20, and A22 (May 30 - September 3, 1997), A. Kozyr (ed.) ORNL/CDIAC-143, NDP-082. Carbon Dioxide Information Analysis Center, Oak Ridge National Laboratory, U.S. Department of Energy, Oak Ridge, Tennessee. doi: 10.3334/CDIAC/otg.ndp082
- Johnson, K. M., K. Wills, A. Koertzing, C. Neill, and D. W. R. Wallace. 2002. Carbon Dioxide, Hydrographic, and Chemical Data Obtained During the R/V Meteor Cruise 28/1 in the South Atlantic Ocean (WOCE Section A8, March 29 - May 12, 1994), A. Kozyr and T.W. Beaty (eds.). ORNL/CDIAC-135, NDP-079. Carbon Dioxide Information Analysis Center, Oak Ridge National Laboratory, U.S. Department of Energy, Oak Ridge, Tennessee. doi:10.3334/CDIAC/otg.ndp079
- Lee, K., L. T. Tong, F. J. Millero, C. Sabine, A. G. Dickson, A. G. Goyet, G.-H. Park, R. Wanninkhof, R. A. Feely, and R. M. Key (2006), Global relationships of total alkalinity with salinity and temperature in surface waters of the world's oceans, *Geophys. Res. Lett.*, 33, L19605, doi:10.1029/2006GL027207. doi:10.1029/2006GL027207
- Lee, K., Wanninkhof, R., R. A. Feely, F. J. Millero, and T.-H. Peng, (2000). Global relationships of total inorganic carbon with temperature and nitrate in surface seawater. *Global Biogeochemical Cycles*, 14(3), 979–994. doi:10.1029/1998GB001087
- Lefèvre, N., Urbano, D. F., Diverrès, D., and Francis, G. (2014). Impact of physical processes on the seasonal distribution of the fugacity of CO₂ in the western tropical Atlantic. doi:10.1002/2013JC009248.
- Lefèvre, N., Diverrès, D., and Francis, G. (2010). Origin of CO₂ undersaturation in the western tropical Atlantic. *Tellus B*, 595–607. doi:10.1111/j.1600-0889.2010.00475.x
- Lefèvre, N., Guillot, A., Beaumont, L., and Danguy, T. (2008). Variability of fCO₂ in the Eastern Tropical Atlantic from a moored buoy. *Journal of Geophysical Research*, 113(C01015), 1–12. doi:10.1029/2007JC004146
- Lefèvre, N., and A. Taylor, (2002). Estimating pCO₂ from sea surface temperatures in the Atlantic gyres. *Deep Sea Research Part I: Oceanographic Research Papers*, 49(3), 539–554. [http://doi.org/10.1016/S0967-0637\(01\)00064-4](http://doi.org/10.1016/S0967-0637(01)00064-4)

- Lewis, E., and Wallace.(1998). Program Development for CO₂ System Calculations, Carbon Dioxide Information Analysis Center, Oak Ridge National Laboratory, US Department of Energy, Oak Ridge, Tennessee, ORNL/DCIAC-105, 26, 1998.
- Liu, Q., M. Dai, W. Chen, C. A. Huh, G. Wang, Q. Li, and M. A. Charette (2012), How significant is submarine groundwater discharge and its associated dissolved inorganic carbon in a river-dominated shelf system?, *Biogeosciences*, 9(5), 1777–1795, doi:10.5194/bg-9-1777-2012.
- Ludwig W. and JL Probst. [River sediment discharge to the oceans; present-day controls and global budgets](#), *American Journal of Science*, 1998, vol.298, April 1982, 265-295
- Oudot, C., C. Andrié, and Y. Montel (1987), Evolution du CO₂ océanique et atmosphérique sur la période 1982–1984 dans l'Atlantique tropical, *Deep. Deep-Sea Research*, 34(7), 1107–1137.
- Oudot, C., J. F. TERNON, and J. Lecomte (1995), Measurements of atmospheric and oceanic CO₂ in the tropical Atlantic: 10 years after the 1982– 1984 FOCAL cruises, *Tellus*, 47B, 70–85
- Peltola, E., R. Wanninkhof, R. Feely, D. Hansell, R. Castle, D. Greeley, J.-Z. Zhang, F. Millero, N.Gruber, J. Bullister, and T. Graham. 2005. Inorganic and Organic Carbon, Nutrient, and Oxygen Data from the R/V Ronald H. Brown Repeat Hydrography Cruise in the Atlantic Ocean: CLIVAR CO₂ Section A16N_2003a (4 June - 11 August, 2003), ed. A. Kozyr. ORNL/CDIAC-149, NDP-085. Carbon Dioxide Information Analysis Center, Oak Ridge National Laboratory, U.S.Department of Energy, Oak Ridge, Tennessee, 36 pp. doi:10.3334/CDIAC/otg.ndp085
- Perry, G. D., P. B. Duffy, and N. L. Miller, (1996). An extended data set of river discharges for validation of general circulation models. *Journal of Geophysical Research*, 101(21), 339–349.
- Peterson, R. G., and L. Stramma, (1991). Upper-level circulation in the South Atlantic Ocean. *Proceedings. Biological Sciences / The Royal Society*, 26, 1-73.
- Philander, S. G. H., and R. C. Pacanoswski, (1986). A model of seasonal cycle in the tropical Atlantic ocean. *Journal of Geophysical Research*, 91(C12), 14192–14206. doi:10.1029/JC091iC12p14192
- Regnier, P., Friedlingstein, P., Ciais, P., Mackenzie, F. T., Gruber, N., Janssens, I. A., and Thullner, M. (2013). Anthropogenic

- perturbation of the carbon fluxes from land to ocean. *Nature Geoscience*, 6(8), 597–607. doi:10.1038/ngeo1830
- Reverdin, G., Kestenare, E., Frankignoul, C., and Delcroix, T. (2007). Surface salinity in the Atlantic Ocean (30°S–50°N). *Progress in Oceanography*, 73(3-4), 311–340. doi:10.1016/j.pocean.2006.11.004
- Richardson, P. L., and Reverdin, G. (1987). Seasonal cycle of velocity in the Atlantic North Equatorial Countercurrent as measured by surface drifters, current meters, and ship drifts. *Journal of Geophysical Research*, 92(10.1029/JC092iC04p03691), 3691–3708.
- Richey, J. E., J. I. Hedges, A. H. Devol, P. D. Quay, R. L. Victoria, L. A. Martinelli, and B. R. Forsberg (1990), Biogeochemistry of carbon in the Amazon River, *Limnol. Oceanogr.*, 35(2), 352 – 371
- Rios, A., F. F. Perez, J.L. Pelegri and N. Fajar. 2012. Carbon Data Obtained During the R/V Hesperides Cruise in the Atlantic Ocean on CLIVAR Repeat Hydrography Section A06, (5 April - 16 May, 2010). http://cdiac.ornl.gov/ftp/oceans/CLIVAR/A06_2010/. Carbon Dioxide Information Analysis Center, Oak Ridge National Laboratory, US Department of Energy, Oak Ridge, Tennessee. doi: 10.3334/CDIAC/OTG.CLIVAR_A06_2010
- Rios, A., K. M. Johnson, X. A. Alvarez-Salgado, L. Arlen, A. Billant, L. S. Bingle, P. Branellec, C. G. Castro, D. W. Chipman, G. Roson, and D. W. R. Wallace,. 2005. Carbon Dioxide, Hydrographic, and Chemical Data Obtained During the R/V Maurice Ewing Cruise in the Atlantic Ocean (WOCE Section A17, 4 January 21 - March 1994), ed. A. Kozyr. ORNL/CDIAC-148, NDP-084. Carbon Dioxide Information Analysis Center, Oak Ridge National Laboratory, U.S. Department of Energy, Oak Ridge, Tennessee. doi: 10.3334/CDIAC/otg.ndp084
- Schneider, R.R., Price, B., Müller, P.J., Kroon, D., and Alexander, I., 1997, Monsoon related variations in Zaire (Congo) sediment load and influence of fluvial silicate supply on marine productivity in the east equatorial Atlantic during the last 200000 years: *Paleoceanography*, v. 12, p. 463–481.
- Takahashi, T., C. Rooth, and S. Sutherland. 2014. Carbon Data Obtained During the Transient Tracers in the Oceans Tropical Atlantic Sections (TTOTAS) Expeditions (1982-1983). <http://cdiac.esd.ornl.gov/ftp/oceans/TTOTAS/>. Carbon Dioxide Information Analysis Center, Oak Ridge National Laboratory, US

Department of Energy, Oak Ridge, Tennessee.
doi:10.3334/CDIAC/OTG.TTOTAS

- Takahashi, T., Sutherland, S. C., Chipman, D. W., Goddard, J. G., and Ho, C. (2014). Climatological distributions of pH, pCO₂, total CO₂, alkalinity, and CaCO₃ saturation in the global surface ocean, and temporal changes at selected locations. *Marine Chemistry*, 164, 95–125. doi:10.1016/j.marchem.2014.06.004
- Takahashi, T., T. H. Peng, S. Sutherland. 1995. Carbon Data Obtained During the South Atlantic Ventilation Experiment (SAVE) Expeditions (1987-1989).
<http://cdiac.esd.ornl.gov/ftp/oceans/save/>. Carbon Dioxide Information Analysis Center, Oak Ridge National Laboratory, US Department of Energy, Oak Ridge, Tennessee.
doi:10.3334/CDIAC/otg.SAVE_1_4
- Takahashi, T., Sutherland, S. C., Wanninkhof, R., Sweeney, C., Feely, R.A., Chipman, D. W., de Baar, H. J. W. (2009). Climatological mean and decadal change in surface ocean pCO₂, and net sea-air CO₂ flux over the global oceans. *Deep Sea Research Part II: Topical Studies in Oceanography*, 56(8-10), 554–577.
doi:10.1016/j.dsr2.2008.12.009
- Takahashi, T., L. Talley. 1989. Total CO₂ and partial pressure of CO₂ data obtained during the R/V Melville cruise in the Atlantic Ocean (WOCE Sections A16C and A16S in 1989). <http://cdiac.ornl.gov/ftp/oceans/a16cswoce/>. Carbon Dioxide Information Analysis Center, Oak Ridge National Laboratory, US Department of Energy, Oak Ridge, Tennessee. doi: 10.3334/CDIAC/otg.WOCE_A16CS_1989
- Ternon, J. ., Oudot, C., Dessier, A, and Diverres, D. (2000). A seasonal tropical sink for atmospheric CO₂ in the Atlantic ocean: the role of the Amazon River discharge. *Marine Chemistry*, 68(3), 183–201.
doi:10.1016/S0304-4203(99)00077-8
- Wanninkhof, R., J. Hendee. 1991. Carbon Dioxide, Hydrographic, and Chemical Data Obtained During the R/V Malcolm Baldrige South Atlantic OACES/CO₂ Cruise, Legs 1 and 2, WOCE Section A16S (11 July - 02 September, 1991). http://cdiac.ornl.gov/ftp/oceans/OACES91_A16S/. Carbon Dioxide Information Analysis Center, Oak Ridge National Laboratory, US Department of Energy, Oak Ridge, Tennessee. doi: 10.3334/CDIAC/otg.WOCE_OACES91_A16s

- Wanninkhof, R., J. Bullister, E. Peltola. 1993. Carbon Dioxide, Hydrographic, and Chemical Data Obtained During the R/V Malcolm Baldrige North Atlantic OACES/CO₂ Cruise, Legs I,IIA,IIB, WOCE Section A16N (04 July - 30 August,1993). http://cdiac.ornl.gov/ftp/oceans/North_Atl_AOML/. Carbon Dioxide Information Analysis Center, Oak Ridge National Laboratory, US Department of Energy, Oak Ridge, Tennessee. doi: 10.3334/CDIAC/otg.WOCE_A16N_1993
- Wanninkhof, R., S.C. Doney, E. Peltola , R.D. Castle, F.J. Millero, J.L. Bullister, D.A. Hansell, M.J. Warner, C. Langdon, G.C. Johnson, and C.W. Mordy. 2006. Carbon Dioxide, Hydrographic, and Chemical Data Obtained During the R/V Ronald H. Brown Repeat Hydrography Cruise in the Atlantic Ocean: CLIVAR CO₂ Section A16S_2005 (11 January - 24 February, 2005), ed. A. Kozyr. ORNL/CDIAC-151, NDP-087. Carbon Dioxide Information Analysis Center, Oak Ridge National Laboratory, U.S. Department of Energy, Oak Ridge, Tennessee, 38 pp. doi: 10.3334/CDIAC/otg.ndp087
- Wanninkhof, R., Feely, R., Dickson, A., Hansell, D., Key, R., Swift, J., and E. Druffel. (2013). Carbon Dioxide, Hydrographic, and Chemical Data Obtained During the R/V Atlantis Cruise in the Atlantic Ocean on CLIVAR Repeat Hydrography Section A20 (Apr. 19 - May 15, 2012).http://cdiac.ornl.gov/ftp/oceans/CLIVAR/A20_2012/. Carbon Dioxide Information A.
- Yager, P., A. Michaels, and D. Capone. 2006. Carbon Dioxide and Hydrographic Data Obtained During the MP-3 (MANTRA/PIRANA), CARINA 316N20010627 Cruise, (June 27 - August 15, 2001). <http://cdiac.ornl.gov/ftp/oceans/CARINA/Knorr/316N20010627/>. Carbon Dioxide

List of figures

Figure 1. Tracks of the different cruises (more than 60 cruises) considered in this work, indicating the location of Total Alkalinity (TA) measurements in the Tropical Atlantic. The red color and the green represent respectively the samples made in western and the eastern tropical Atlantic with SSS<35 and that in black are data with SSS≥35.

Figure 2: Standard deviation of SSS anomaly for the period 1970-2013, showing the coastal regions with greater variability of SSS, under the influence of rivers.

Figure 3 Monthly distribution of SST (°C) for the January and July during the period of 1958-2014 in the tropical Atlantic.

Figura 5. Comparison between empirical relationships for estimated TA applied to data with SSS < 35 in the eastern tropical Atlantic.

Figura 7. Localization of data with SSS≥37 in the region of SEC where Koffi et al.(2010) relationships represents best TA.