

ELEVADA VARIABILIDADE DAS EMISSÕES DE METANO NAS
ESCALAS TEMPORAL DE CURTO PRAZO E ESPACIAL DE CURTA
DISTÂNCIA EM ZONA LITORÂNEA DE UM LAGO BOREAL AO
LONGO DO VERÃO

LEVERSON FERREIRA CHAVES

UNIVERSIDADE ESTADUAL DO NORTE FLUMINENSE

DARCY RIBEIRO - UENF

CAMPOS DOS GOYTACAZES - RJ

SETEMBRO – 2014

ELEVADA VARIABILIDADE DAS EMISSÕES DE METANO NAS
ESCALAS TEMPORAL DE CURTO PRAZO E ESPACIAL DE CURTA
DISTÂNCIA EM ZONA LITORÂNEA DE UM LAGO BOREAL AO
LONGO DO VERÃO

LEVERSON FERREIRA CHAVES

Dissertação apresentada ao Centro de Biociências e Biotecnologia da Universidade Estadual do Norte Fluminense, como parte das exigências para obtenção do título de Mestre em Ecologia e Recursos Naturais.

Orientador: Prof. Dr. Humberto Marotta Ribeiro

Coorientador: Prof. Dr. Alex Enrich-Prast

CAMPOS DOS GOYTACAZES - RJ

SETEMBRO – 2014

ELEVADA VARIABILIDADE DAS EMISSÕES DE METANO NAS
ESCALAS TEMPORAL DE CURTO PRAZO E ESPACIAL DE CURTA
DISTÂNCIA EM ZONA LITORÂNEA DE UM LAGO BOREAL AO
LONGO DO VERÃO

LEVERSON FERREIRA CHAVES

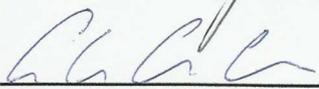
Dissertação apresentada ao Centro de Biociências e
Biotecnologia da Universidade Estadual do Norte
Fluminense, como parte das exigências para
obtenção do título de Mestre em Ecologia e Recursos
Naturais.

Aprovada em 29 de Setembro de 2014.

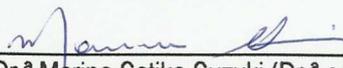
Comissão Examinadora:



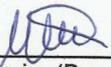
Prof. Dr. William Zamboni de Mello (Dr. em Ciências da Terra) - UFF



Prof. Dr. Alvaro Ramon Coelho Ovalle (Dr. em Ecologia e Recursos Naturais) - UENF



Prof.^a Dr.^a Marina Satika Suzuki (Dr.^a em Biociências e Biotecnologia) - UENF



Prof. Dr. Humberto Marotta Ribeiro (Dr. em Ecologia) – UFF (Orientador)

Dedico este estudo a todos os homens e mulheres de caráter e de força moral, cujos feitos e exemplo inspirarão muitos a se tornarem elos fortes da sociedade humana.

AGRADECIMENTOS

Agradeço a esta voz profunda e cálida dentro de mim que me guia, me fortalece e que nunca me deixa desistir.

Agradeço aos meus pais José e Olgaídes, bem como aos meus irmãos Lilian e Alan pelo apoio essencial, pelo amor incondicional, pela força necessária e por sempre acreditarem em mim. Agradeço aos meus primos Roberta (força), Rafael (filosofia) e Elaine (exemplo) por todo incentivo; e, através dos quais, seria quase impossível ter chegado até aqui. Agradeço ao meu cunhado Fernando pelas palavras de incentivo.

Agradeço aos meus orientadores Dr. Humberto Marotta e Dr. Alex Enrich-Prast, bem como ao Dr. David Bastviken, Dr. Jan Karlsson, Dr.^a Sally MacIntyre pela orientação, pela paciência, pelo ensino, pela oportunidade de fazer ciência, pela chance de vivenciar grandes experiências que levarei por toda minha vida; e, por me fazer entender que os grandes são simples.

Agradeço aos membros da banca Dr.^a Marina Suzuki, Dr. Alvaro Ovalle e Dr. William Zamboni pela disponibilidade, orientações e ensino. Agradeço ao Dr. Ricardo Pollery por revisar a minha dissertação e por ser o modelo de cientista que representa para mim. Agradeço a Dr.^a Cristina Souza pelo apoio, orientações e ensino.

Aos professores, coordenadores e alunos do programa de pós-graduação em Ecologia e Recursos Naturais da UENF, bem como a extraordinária secretária Elizabete Costa (minha eterna gratidão), por todo ensino, apoio e amizade. Agradeço ao pessoal do Laboratório de Biogeoquímica da UFRJ por todo apoio, ajuda e ensinamento.

Agradeço a FAPERJ e Universidade de Uppsala pela concessão da bolsa de mestrado e de recursos na Suécia, respectivamente.

Agradeço a Karina Tôsto (companheira de remadas, chocolate sueco e lágrimas), Fausto Silva (não é o apresentador), Roberta Peixoto (sorriso), Erik Geibrik (o viking remador), Patricia Rodriguez (a argentina legal), Evans Löfgren (o Bear Grylls da Suécia e fiel amigo), Marcus Klauss (especialista em torta de blueberry), Chico e Nanda, sem os quais este estudo seria impossível. Agradeço ao Jayminho, Davi, Inácio, Emilane, Mayara, Talitha, Pablo, Priscila, Rafael, e a todos que não pude mencionar aqui; eu agradeço pela amizade que ficará para sempre. Muito obrigado!

SUMÁRIO

| | |
|--|-------------|
| SUMÁRIO | VI |
| LISTA DE FIGURAS | VIII |
| LISTA DE TABELAS | X |
| RESUMO | XI |
| ABSTRACT | XII |
| 1. INTRODUÇÃO | 1 |
| 1.1. Fontes, reservatórios e métodos de estimativa global de metano..... | 1 |
| 1.2. Balanço global de metano..... | 2 |
| 1.3. Flutuação da concentração global de metano ao longo das décadas | 3 |
| 1.4. Emissão de metano em lagos boreais..... | 5 |
| 1.5. Fatores de variação espacial e temporal nas emissões de metano em zona litorânea de lagos boreais..... | 8 |
| 2. JUSTIFICATIVA..... | 11 |
| 3. OBJETIVOS..... | 12 |
| 4. HIPÓTESE..... | 13 |
| 5. MATERIAL E MÉTODOS | 14 |
| 5.1. ÁREA DE ESTUDO..... | 14 |
| 5.2. DELINEAMENTO DE ESTUDO | 17 |
| 5.3. MÉTODOS..... | 19 |
| 5.4. ANÁLISE ESTATÍSTICA | 21 |
| 6. RESULTADOS | 22 |
| 6.1. Fatores de variabilidade temporal..... | 22 |
| 6.1.1. Variabilidade temporal do fluxo total de metano e contribuições dos fluxos de ebulição e de difusão durante setenta dias de amostragem..... | 22 |
| 6.1.2. Variabilidade temporal do fluxo total de metano e sua relação com a pluviosidade acumulada durante setenta dias de amostragem..... | 26 |
| 6.1.3. Variabilidade temporal do fluxo total de metano e sua relação com a umidade do ar durante setenta dias de amostragem..... | 26 |
| 6.1.4. Variabilidade temporal do fluxo total de metano e sua relação com a pressão atmosférica durante setenta dias de amostragem..... | 28 |
| 6.1.5. Variabilidade temporal do fluxo total de metano e sua relação com a temperatura do ar durante setenta dias de amostragem..... | 29 |

| | |
|--|----|
| 6.1.6. Variabilidade temporal do fluxo total de metano e sua relação com a velocidade do vento durante setenta dias de amostragem..... | 30 |
| 6.1.7. Relação entre os fatores de variabilidade temporal do fluxo total de metano..... | 30 |
| 6.2. Fatores de Variabilidade Espacial..... | 31 |
| 6.2.1. Variabilidade espacial e profundidade..... | 31 |
| 6.2.2. Fatores de variabilidade nas câmaras do transecto..... | 32 |
| 6.2.2.1. Variabilidade espacial em relação as margens..... | 32 |
| 6.2.2.2. Variabilidade espacial e componentes de fluxo nas câmaras..... | 35 |
| 7. DISCUSSÃO..... | 36 |
| 8. CONCLUSÃO | 40 |
| 9. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS | 41 |

LISTA DE FIGURAS

- Figura 1.** Concentração de metano ao longo da história determinado por amostras isotópicas em núcleos de gelo (círculos amarelos) e medições atmosféricas (linha azul). Fonte: IPCC (2013)5
- Figura 2.** Formas de fluxo de metano em lagos representadas a esquerda pelas setas em negrito; e a direita, sua contribuição relativa na emissão de metano em relação a área do lago. Fonte: Adaptado de Bastviken (2009)3
- Figura 3.** Concentração de carbono orgânico total em amostras de água de 3.123 lagos na Suécia ao longo de um gradiente altitudinal e latitudinal. Fonte: Adaptado de Weyhenmeyer e Karlsson, 2009.....9
- Figura 4.** Lago Övre Björntjärn em Örträsk na Suécia com os pontos de amostragem, bem como a localização das câmaras no transecto e do córrego que desagua no lago. Fonte: Adaptado de Google Earth (2013)15
- Figura 5.** Lago Övre Björntjärn durante o inverno, a primavera e o verão. Fonte: Acervo próprio.....16
- Figura 6.** Vista do córrego que desagua no lago Övre Björntjärn. Fonte: Acervo próprio.....16
- Figura 7.** Posição das câmaras dispostas no transecto e intercaladas por flutuadores. Fonte: Acervo próprio.....18
- Figura 8.** Dispositivos na câmara flutuante (A) e procedimento de amostragem (B). Fonte: Acervo próprio.....19
- Figura 9.** Procedimento de transferência do gás para os vials. Procedimento de transferência do gás para os vials. Para esclarecimentos, consultar o texto. Fonte: Acervo próprio.....20

| | |
|--|----|
| Figura 10. Fluxo total de metano (B), fluxos de difusão (A) e fluxo de ebulição (A) durante os setenta dias de amostragem. Média, n=8..... | 24 |
| Figura 11. Valores de fluxo total de metano diários e em cada semana (linhas verticais) durante o período de amostragem. As letras representam ordenadamente os maiores e menores valores ocorridos em cada semana. Acima das letras estão os valores de fluxo total de metano em $\text{mmol m}^{-2} \text{d}^{-1}$, emitidos em cada semana. As linhas horizontais delimitam os maiores valores diários obtidos. Média, n=8..... | 25 |
| Figura 12. Valores de fluxo total, fluxo de ebulição e fluxo de difusão emitidos em cada semana durante o experimento. Média, n=8..... | 26 |
| Figura 13. Fluxo total de metano em relação a temperatura máxima do ar (A), temperatura mínima do ar (B), pluviosidade acumulada (C) e pressão atmosférica (D). As setas indicam maiores e menores valores de fluxo de metano e pressão atmosférica. Os círculos indicam valores de temperatura máxima e mínima do ar associadas a maiores e menores valores de fluxo total de metano. Média, n=8..... | 27 |
| Figura 14. Relação dos valores de fluxo total de metano e umidade do ar. As setas representam as variações nos valores de fluxo de metano e de umidade do ar. As barras verticais demarcam o período correspondente a uma semana. Média, n=8... | 28 |
| Figura 15. Análise de componentes principais (PCA) entre os fatores de variabilidade temporal..... | 31 |
| Figura 16. Fluxo total de metano em função da altura da coluna de água nos pontos de amostragem. Média, n=8..... | 32 |
| Figura 17. Valores de fluxo total de metano relativo ao posicionamento das câmaras no transecto. Letras similares representam diferença não significativa (Teste Dunn, $p>0,05$). Note o eixo y segmentado. Média, n=8..... | 33 |
| Figura 18. Valores diários de fluxo de ebulição e fluxo de difusão das câmaras posicionadas ao longo do transecto. Média, n=8..... | 34 |

LISTA DE TABELAS

| | |
|---|----|
| Tabela 1. Classificação das fontes de metano, segundo o AR4 do IPCC. Fonte: IPCC (2007) | 01 |
| Tabela 2. Balanço global de metano das últimas três décadas. Fonte: Adaptado de IPCC (2013) | 02 |
| Tabela 3. Porcentagem em diferentes profundidades de carbono orgânico e nitrogênio no sedimento do lago Övre Björntjärn. Fonte: Dados fornecidos pela Universidade de Umeå, Suécia (2012) | 16 |
| Tabela 4. Valores de nutrientes, carbono orgânico e produção bacteriana na coluna de água do lago Övre Björntjärn. Fonte: Eiler <i>et al.</i> , 2009..... | 17 |
| Tabela 5. Valores de pH e condutividade elétrica das águas do lago Övre Björntjärn e do córrego medidos durante os 70 dias de amostragem. Fonte: Dados fornecidos pela Universidade de Umeå, Suécia (2012) | 17 |
| Tabela 6. Profundidade sobre a qual as câmaras estavam posicionadas no lago Övre Björntjärn. Fonte: Dados obtidos no local da amostragem..... | 18 |
| Tabela 7. Porcentagem da contribuição semanal dos fluxos de ebulição e difusão em relação aos 70 dias de amostragem..... | 23 |
| Tabela 8. Componentes predominantes do fluxo total liberado pelas câmaras durante os setenta dias de amostragem, com a soma dos valores emitidos durante esses dias. Média, n=8..... | 35 |

RESUMO

Ambientes de água doce contribuem com 75% das emissões naturais globais de metano (CH_4). O metano (hidrocarboneto) é um importante gás que contribui para o aquecimento global por efeito estufa, consequência da propriedade que apresenta de absorver radiação infravermelha (calor). Os níveis do gás na atmosfera dobraram nos últimos 250 anos, chegando a 1.803 ppb em 2011. O metano é produzido pela decomposição subaquática de material orgânico em condições anaeróbicas em lagos e ecossistemas aquáticos. O aporte de material alóctone oriundo da bacia de drenagem tem influência sobre o metabolismo lacustre, podendo incrementar a liberação do metano. Lagos em altas latitudes podem ser afetados por processos naturais e antropogênicos, tais como, fatores meteorológicos e mudanças no regime hidrológico e na bacia de drenagem. As alterações meteorológicas típicas do verão nessas latitudes podem variar durante a estação e influenciar as emissões de metano em lagos. A zona litorânea se caracteriza por alta produção de metano; e, o aumento da pluviosidade pode alterar os fluxos de materiais terrestres para os lagos através de córregos e escoamento superficial, influenciando seu metabolismo e as emissões de metano. A variabilidade das emissões de metano no espaço e no tempo estão ligadas aos fatores meteorológicos e aos componentes da bacia de drenagem, bem como pela característica da margem, presença de córregos e riachos. O objetivo deste estudo foi avaliar a variação nas emissões diárias de metano para a atmosfera em curto prazo (setenta dias) a partir de um pequeno transecto na zona litorânea (cento e vinte e cinco metros) de um lago boreal no verão, e a relação dessas emissões com fatores meteorológicos, na expectativa de se encontrar variabilidade espacial e temporal pelas influências desses fatores acentuados na estação do verão. No presente estudo, as emissões de metano não foram relacionadas com o índice de pluviosidade acumulada, velocidade do vento e temperatura do ar. Uma relação com a pressão atmosférica e umidade do ar foram encontradas. As emissões aumentaram ao longo do verão e a variabilidade temporal foi mais influenciada pelos fatores espaciais do que pelos fatores meteorológicos. A distância da margem e sua relação com maiores emissões ficou clara nesse estudo.

Palavras Chave: Metano, variabilidade espacial e temporal, fatores meteorológicos, lagos boreais, verão.

ABSTRACT

Freshwater environments contribute 75% of global natural emissions of methane (CH₄). The methane (hydrocarbon) is an important gas that contributes to global warming by the greenhouse effect, in consequence of its property of absorbing infrared radiation (heat). Gas levels in the atmosphere doubled over the past 250 years, reaching 1,803 ppb in 2011. Methane is produced by underwater decomposition of organic material under anaerobic conditions in lakes and aquatic ecosystems. The allochthonous material input by the drainage basin influences the lake metabolism and may increase the release of methane. Lakes from high latitudes are affected by natural and anthropogenic processes, such as meteorological factors and changes in the hydrological regime and in the drainage basin. Typical weather changes in summer in these latitudes may vary during the season and affect the emissions of methane lakes. The coastal zone is characterized by high production of methane; and, increased rainfall can change the terrestrial material flows into lakes and streams through runoff, influencing their metabolism and methane emissions. The variability of methane emissions in space and time are linked to meteorological factors and components of the drainage basin, as well as the feature of the margin, presence of streams and creeks. The aim of this study was to evaluate the daily variation of methane emissions to the atmosphere in the short-term period (seventy days) from a small transect in the littoral zone (one hundred twenty-five meters) of a boreal lake in the summer. The relationship these emissions with meteorological factors in the expectation of finding spatial and temporal variability by the influences of these factors accentuated in the summer season was expected. In this study, methane emissions were not related to the accumulated rain rate, wind speed and air temperature. A relationship with atmospheric pressure and humidity were found. Emissions increased over the summer and temporal variability was more influenced by spatial factors than by meteorological factors. The distance from the shore and its relationship with higher emissions became clear in this study.

Key words: Methane, spatial and temporal variability, meteorological factors, boreal lakes, summer.

1. INTRODUÇÃO

O metano (CH₄) tem sido estudado há mais de 200 anos e foi inicialmente descrito, em um experimento por Alessandro Volta em 1776, como sendo um “ar” inflamável liberado pelos sedimentos rasos do Lago Maggiore na Itália (Wolfe, 2004).

O metano é o mais abundante e o mais simples hidrocarboneto na atmosfera terrestre, onde apresenta importantes funções, tais como: prover um meio de introdução de vapor de água sobre a troposfera e controlar o estado oxidativo da atmosfera terrestre; já que 90% do metano que entra na atmosfera é oxidado através de reações iniciadas pelo radical hidroxila, formando vapor de água no processo (Cicerone e Oreland, 1988; Reeburgh, 2007; Shindell *et al.*, 2009).

Acredita-se que vastas quantidades de metano se encontram no manto terrestre (Scoot *et al.* 2004).

O potencial de efeito estufa do gás metano está relacionado ao seu tempo de residência na atmosfera (cerca de 8 a 12 anos), bem como de sua propriedade radiativa, aproximadamente 23 vezes maior que a do dióxido de carbono (Bastviken, 2009). Assim, uma tonelada de metano provocaria 23 vezes mais impacto sobre o efeito estufa do que uma tonelada de dióxido de carbono (Fearnside, 2008).

1.1. Fontes, reservatórios e métodos de estimativa global de metano

O quarto relatório do Painel Intergovernamental sobre Mudanças Climáticas (IPCC, 2007) classifica as fontes de metano em naturais e antropogênicas (Tabela 1). No mesmo relatório, o IPCC (2007) considerou como sumidouros a oxidação biológica do metano nos solos mais secos, a reação do metano com cloro na interface ar-água no mar, as perdas para a estratosfera e o OH troposférico.

Os métodos de medida e estimativa de metano, bem como sua distribuição geográfica podem ser divididas em: extrapolação a partir de observações e medidas diretas de fluxo; abordagem “bottom-up” e abordagem “top-down” (IPCC, 2007).

A abordagem “bottom-up” é baseada em processos que agregam estatísticas locais díspares, como por exemplo, os valores de consumo de combustível ou a proporção do número de vacas e extrapolam as emissões para escalas maiores (Frankenberg *et al.*, 2005; Nisbet e Weiss, 2010). O método “top-down” apresenta uma

modelagem que depende da distribuição espacial, da observação de concentrações temporárias e contínuas oriundas de aeronaves e satélites, bem como do sensoriamento remoto (Xiao *et al.*, 2004; Frankenberg *et al.*, 2006). As medidas de composição isotópica da atmosfera também são utilizadas, mas esses dados são ainda mais limitados (Bergamaschi *et al.*, 2000; Lassey *et al.*, 2000; Nisbet e Weiss, 2010).

| Fontes antropogênicas | Fontes naturais |
|---|--|
| <ul style="list-style-type: none"> • Plantação de arroz; • Pecuária; • Aterros sanitários; • Tratamento de resíduos; • Queima de biomassa; • Mineração de combustíveis fósseis (gás natural, petróleo e carvão); • Queima de combustíveis fósseis (gás natural, petróleo e carvão). | <ul style="list-style-type: none"> • Áreas alagadas; • Oceanos; • Florestas; • Incêndios; • Cupinzeiros; • Fontes geotermiais; • Vulcões; • Metano fóssil nas bacias sedimentares. |

Tabela 1. Classificação das fontes de metano, segundo o AR4 do IPCC. Fonte: IPCC (2007).

1.2. Balanço global do metano

O AR5 é o primeiro relatório do IPCC (2013) que fornece uma síntese consistente do balanço de metano por décadas, utilizando múltiplos modelos de inversão (top-down) e inventários baseados em processos (bottom-up) para os anos compreendidos entre 1980 e 2009 (Tabela 2).

Segundo o AR5, as emissões antrópicas contaram com 50 a 65% das emissões totais (IPCC, 2013). De acordo com o IPCC (2013), durante a primeira década do ano 2000 as emissões globais de metano oriundas de fontes naturais representaram 35 a 50% da média, cuja fonte principal originaram de ecossistemas nos trópicos e de latitudes elevadas, designadas “áreas alagadas”, tais como: solos úmidos, brejos, pântanos e turfeiras. As designadas “outras fontes naturais” foram constituídas de emissões oriundas de águas continentais, animais selvagens,

térmitas, clatratos, incêndios naturais, degelo do permafrost e de fontes geológicas. Essas últimas, constituíram as maiores fontes de emissão do metano nesse grupo, cujos valores foram estimados em torno de 20 a 30% do balanço global (IPCC, 2013).

Em relação aos sumidouros, o OH remove, a cada ano, uma quantidade de metano equivalente a 90% de todas as emissões de superfície (IPCC, 2013).

| Tg (CH ₄) ano ⁻¹ | 1980 -1989 | | 1990 -1999 | | 2000 - 2009 | |
|---|------------|-----------|------------|-----------|-------------|-----------|
| | Top-Down | Bottom-Up | Top-Down | Bottom-Up | Top-Down | Bottom-Up |
| Fontes naturais | 193 | 355 | 182 | 336 | 218 | 347 |
| Fontes antropogênicas | 348 | 308 | 372 | 313 | 335 | 331 |
| Sumidouros | 511 | 567 | 542 | 599 | 550 | 632 |
| Soma das fontes | 541 | 663 | 554 | 649 | 553 | 678 |
| Soma dos sumidouros | 511 | 567 | 542 | 599 | 550 | 632 |
| Desequilíbrio (fonte menos sumidouro) | 30 | | 12 | | 3 | |
| Taxa de crescimento atmosférico | 34 | | 17 | | 6 | |

Tabela 2. Balanço global de metano das últimas três décadas. Fonte: Adaptado de IPCC (2013).

1.3. Flutuação da concentração global de metano ao longo das décadas

As primeiras observações de um possível incremento do metano atmosférico foram relatadas em 1980 (Graedel e McRae, 1980). Outros estudos na mesma década demonstraram, através de medidas de metano em núcleos de gelo polar, que a

concentração de metano na atmosfera havia dobrado ao longo dos últimos 250 anos até aquele período (Craig e Chou, 1982; Rasmussen e Khalil, 1981).

Estudos da composição isotópica de carbono no metano em núcleos de gelo para os últimos dois milênios (entre os anos 100 a.C. até 1.600 d.C.) sugeriram que as variações das concentrações de metano em escala centenária foram atribuídas as fontes naturais (áreas alagadas), ao clima (anomalia medieval do clima e início da pequena era do gelo), as atividades agrícolas, a queima de biomassa durante o período da dinastia Han (agricultura e crescimento demográfico), ao Império Romano (guerras) e a Idade Medieval (peste negra), sugerindo a contribuição das atividades humanas na variação das emissões para a atmosfera antes do período pré-industrial (Mitchel *et al.*, 2011; Sapart *et al.*, 2012).

Depois de 1500 d.C. houve uma diminuição de 2% na concentração de metano até o ano 1800 d.C., relacionada talvez a uma diminuição da queima de biomassa devido à expansão colonial (Sapart *et al.*, 2012). A queima de biomassa antrópica entre o ano 100 a.C. e o ano 1600 d.C. corresponderam de 20 a 30% das emissões ocorridas nesse período (Sapart *et al.*, 2012). Depois do ano 1750 (início da era industrial), os níveis atmosféricos de metano (Figura 1) aumentaram de 722 ppb para 1.650 ppb em meados dos anos 1980 (IPCC, 2013).

Entre meados dos anos 1980 e dos anos 2000, o crescimento dos níveis atmosféricos caiu para quase zero (IPCC, 2013). A partir de 2006, o metano atmosférico continuou apresentando um incremento de sua concentração, contudo, não sendo claro se foi uma flutuação de curto prazo ou um novo regime do ciclo do metano (Rigby *et al.*, 2008; Dlugokencky *et al.*, 2009; Frankenberg *et al.*, 2011; IPCC, 2013). Em 2007 e 2008 a concentração de metano atmosférico continuou subindo, e aparentemente coincidiu com anomalias de precipitação e temperatura ocorridas nesse período (IPCC, 2013).

Depois de 2009 a concentração atmosférica de metano continuou subindo a uma taxa de 4 a 5 ppb/ano (Sussman *et al.*, 2012; IPCC, 2013) até que, em 2011, as concentrações alcançaram valores de 1.803 ppb (IPCC, 2013). Em 2011, o total das fontes de metano (top-down) chegaram a 556 Tg (CH₄) ano⁻¹, onde cerca de 354 Tg (CH₄) ano⁻¹, foram oriundos das fontes antropogênicas, e 202 Tg (CH₄) ano⁻¹ foram procedentes de fontes naturais (IPCC, 2013). As perdas atmosféricas alcançaram 542 Tg (CH₄) ano⁻¹, com incremento atmosférico de 14 Tg (CH₄) ano⁻¹, o que já representava um aumento das emissões no início da década de 2010 (IPCC, 2013).

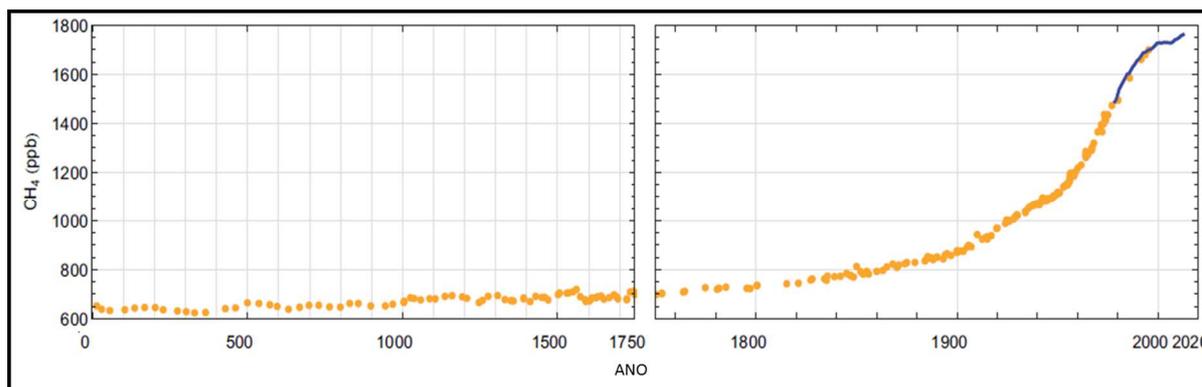


Figura 1. Concentração de metano ao longo da história determinado por amostras isotópicas em núcleos de gelo (círculos amarelos) e medições atmosféricas (linha azul). Fonte: IPCC (2013).

Apesar do aumento das concentrações de metano na atmosfera serem uma resposta clara as emissões antropogênicas, o clima desempenha um papel fundamental na variação das emissões de fontes naturais de metano, como por exemplo: a redução de áreas alagadas correlacionadas com baixas concentrações de metano e baixas temperaturas nos séculos XV e XVI; a queima de biomassa das florestas tropicais e boreais em períodos secos; e a relação do El Niño com a queima de florestas e turfeiras na Indonésia e Malásia (Simpson *et al.*, 2006, van der Werf *et al.*, 2010; IPCC, 2013).

1.4. Emissão de metano em lagos boreais

Os lagos não têm sido mencionados nas estimativas de emissões globais de metano, e podem representar cerca de 8-48 Tg CH₄ ano⁻¹ dos 92-232 Tg CH₄ ano⁻¹ emitidos pelos ambientes de água doce (Bastviken *et al.*, 2011).

Ambientes de água doce contribuem com 75% das emissões naturais globais de metano (Bastviken *et al.*, 2010). Como o metano é preferencialmente produzido em sedimentos anóxicos via decomposição biológica, áreas alagadas se tornam importantes fontes desse gás, contribuindo com 20-33% das emissões totais globais de metano (Bastviken *et al.*, 2004; Fearnside, 2008). Cerca de 10% do total das emissões naturais globais de metano ocorrem no hemisfério norte, em parte devido a preponderância das áreas alagadas de 50 a 70° latitude norte (Fung *et al.*, 1991).

As estimativas da emissão de metano em lagos são complexas, visto que há quatro caminhos (Figura 2) de emissão que podem ser reguladas de diferentes formas e influenciadas pela área do lago (Bastviken *et al.*, 2004):

- Fluxo de ebulição – representa a maior porcentagem de contribuição relativa de todos os fluxos e ocorre quando bolhas de metano superam a pressão hidrostática e saem do sedimento, passando rapidamente pela coluna de água sem a oxidação do metano;
- Fluxo de difusão – ocorre por processos advectivos reforçados pela turbulência do vento, e por ser mais lento que o fluxo de ebulição, uma grande parte é oxidada no sedimento ou na coluna de água antes de ser emitida por diferença de concentração entre a água e o ar;
- Fluxo de armazenamento - é um caso especial de fluxo difusivo e ocorre pela desestratificação em lagos que apresentam coluna de água anóxica, onde o metano é rapidamente misturado à coluna de água superficial gerando um rápido fluxo de difusão;
- Fluxo mediado por plantas – o metano é conduzido (sem oxidação) das raízes para a atmosfera através de estruturas de transporte que conduzem o oxigênio para as estruturas radiculares das plantas aquáticas.

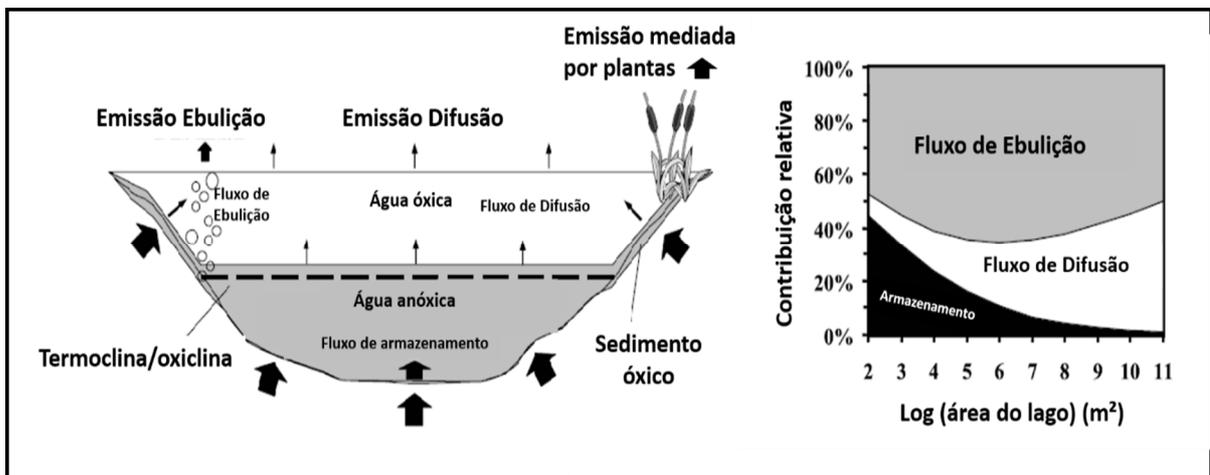


Figura 2. Formas de fluxo de metano em lagos representadas a esquerda pelas setas em negrito; e a direita, sua contribuição relativa na emissão de metano em relação a área do lago. Fonte: Adaptado de Bastviken (2009).

Os ambientes aquáticos são sítios preferenciais à produção de metano, uma vez que podem acumular substratos orgânicos oriundos da bacia de drenagem, incrementando a produção primária e o crescimento de macrófitas flutuantes e a decomposição biológica no sedimento (Fearnside, 2008; Tranvik *et al.* 2009).

As concentrações de metano são determinadas pelo balanço entre sua produção e oxidação (Segers, 1998). Assim que o metano alcança o sedimento óxico ou a coluna de água óxica (Figura 2), as bactérias metanotróficas oxidam o metano e produzem dióxido de carbono (CO_2), água e biomassa (Bastviken, 2003; Enrich-Prast e Bastviken, 2009).

As bactérias metanogênicas formam metano através das vias acetotrófica e hidrogeniotrófica, onde a via acetotrófica utiliza acetato e forma metano e dióxido de carbono, e a via hidrogeniotrófica utiliza hidrogênio (H_2) e dióxido de carbono para formar metano e água (Bastviken, 2009).

O metano é uma importante fonte de carbono para a cadeia trófica dos lagos, interligando ambientes óxicos e anóxicos, além de formar dióxido de carbono, um importante gás relacionado às possíveis mudanças climáticas, tanto na produção quanto na sua oxidação (Bastviken, 2003).

A maioria dos lagos do hemisfério norte são de origem glacial, de pequena extensão e pouca profundidade, caracterizando uma zona litorânea de maiores proporções com enormes variações na hidrologia, vegetação e qualidade do sedimento (Roulet *et al.*, 1992; Wetzel, 2001). Valores de metano oriundos da zona litorânea são raramente quantificados, mas podem chegar a 90% de toda a liberação do lago e não devem ser negligenciadas nas estimativas de emissão de metano (Smith e Lewis, 1992; Kankaala *et al.*, 2004).

Estudos sugerem que as concentrações de metano talvez respondam ao atual cenário de incremento na concentração de CO_2 na atmosfera, alterando áreas alagadas pela redução na demanda de plantas por água sob maior concentração de CO_2 , aumento da precipitação, bem como da umidade do solo (van Groenigen *et al.*, 2011; Melton *et al.*, 2013). Ainda há uma possibilidade dos valores globais de metano oriundos de águas continentais serem maiores do que o esperado, e como ocorreu no passado, as mudanças climáticas, fatores meteorológicos e as atividades humanas serão um importante condutor para as variações na emissão de gases estufa no provável cenário de aquecimento global, denotando a importância do estudo das emissões de metano em lagos (Bastviken *et al.*, 2011; IPCC, 2013).

1.5. Fatores de variação espacial e temporal nas emissões de metano em zona litorânea de lagos boreais

A compreensão sobre a variabilidade no espaço e no tempo das emissões de metano em lagos são escassas, o que denota a importância de uma amostragem mais criteriosa na variabilidade espacial, bem como de uma abordagem por longos períodos consecutivos na variabilidade temporal (Peixoto *et al.*, submetido).

A heterogeneidade da zona litorânea em relação a zona pelágica é consistente, visto que o metabolismo litorâneo é alimentado por aportes terrestres que são retidos pela vegetação e comunidades presentes na margem do lago (Wetzel, 1992). Alterações na zona litorânea, tais como, produção e porção de áreas vegetadas, características do sedimento, flutuações do nível de água, exposição da margem e características da água estão relacionadas as emissões de metano nessa região (Roulet *et al.*, 1992; Moosavi *et al.*, 1997; Juutinen *et al.*, 2003; Bastviken *et al.*, 2004).

As regiões com pouca profundidade da coluna de água podem emitir mais metano devido ao elevado acúmulo de matéria orgânica e nutrientes na zona litorânea (Zheng *et al.*, 2011). Além disso, o metano oriundo dos sedimentos mais profundos está mais sujeito a oxidação do que o de sedimentos rasos, devido a pronta liberação do mesmo em sedimentos de baixa profundidade (Lima, 2005). A zona litorânea libera altas concentrações de metano por unidade de área em relação a zona pelágica devido ao aporte de material alóctone e a produção autóctone (Juutinen *et al.*, 2003; Kankaala e Bergström, 2004), portanto pode apresentar elevada variabilidade espaço-temporal nas emissões desse gás (Zheng *et al.*, 2011).

Nas altas latitudes o verão está relacionado ao aumento da variação da produção e emissão de metano em lagos boreais (Arvola *et al.* 1997; Huttunen *et al.*, 2003b). Com o aumento da precipitação e da temperatura no verão, o aporte dos nutrientes e material alóctone oriundos do escoamento superficial e das águas subterrâneas a partir da bacia de drenagem aceleram a produtividade das plantas na zona litorânea, que são mais exuberantes próximos as saídas de canais de drenagem, córregos e riachos (Juutinen *et al.*, 2003; Benoy *et al.*, 2007). O aumento típico da temperatura da água dos lagos no verão favorece a diminuição do oxigênio próximo ao sedimento ocasionando o incremento do processo de decomposição anaeróbica levando a maior taxa na formação de metano (Huttunen *et al.*, 2003b; Marotta *et al.*, 2012b).

O carbono de origem alóctone é um importante mantenedor do metabolismo das bactérias metanogênicas e metanotróficas em lagos (Jonsson *et al.*, 2001; Caraco *et al.*, 2010). Em lagos boreais o conteúdo de carbono orgânico na água depende da abundância de áreas alagadas e de florestas na bacia de drenagem, uma vez que o carbono alóctone e nutrientes chegam destes locais através de córregos, riachos, águas subterrâneas e do escoamento de águas superficiais (Hope *et al.*, 1996; Huttunen *et al.*, 2003; Marotta *et. al.*, 2010).

A relação da queda na pressão do ar devido a passagem de frentes e tempestades com uma alta ocorrência do fluxo de ebulição já foi observada, sendo ocasionada pela pressão hidrostática influenciando o tempo de liberação de bolhas do sedimento durante esses episódios meteorológicos (Mattson e Likens, 1993; Bastviken, 2009). As bolhas de metano nos sedimentos sob uma coluna de água rasa estão sujeitas a uma menor resistência da pressão hidrostática, e as mudanças na pressão do ar associadas a produção de ondas pelo vento podem ter um impacto maior em sedimentos próximos a superfície da água (Bastviken *et al.*, 2004).

A altitude e a latitude estão relacionadas com as emissões de metano em lagos (Figura 3), pois estes incidem sobre o escoamento superficial, a captação oriunda dos taludes e a temperatura, variáveis importantes na dinâmica do carbono orgânico terrestre e na sua exportação para os corpos de água (Jonsson *et al.*, 2001; Bastviken *et al.*, 2004; Sobek *et. al.*, 2007; Weyhenmeyer e Karlsson, 2009).

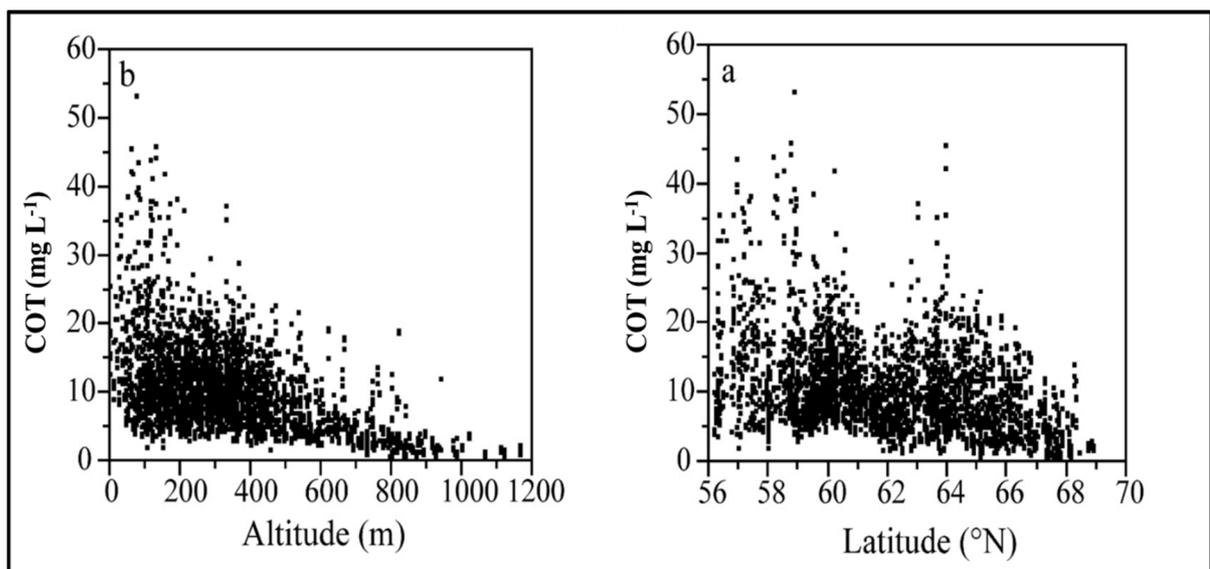


Figura 3: Concentração de carbono orgânico total em amostras de água de 3.123 lagos na Suécia ao longo de um gradiente altitudinal e latitudinal. Fonte: Adaptado de Weyhenmeyer e Karlsson, 2009.

A taxa de evaporação em lagos pode ser afetada pela temperatura e as perdas por evaporação podem afetar a concentração de solutos, nutrientes e carbono orgânico dissolvidos na coluna de água (Benoy *et al.*, 2007). Além disso, a alta salinidade na água inibe a oxidação de metano (Bastviken, 2009). Estudos em áreas de lagos boreais demonstraram que o declínio da precipitação em 40% associado ao aumento da evaporação, reduziram o escoamento superficial em 70% na bacia de drenagem (Schindler *et al.*, 1997). A velocidade de transferência do gás na interface ar-água aumenta de 4% a 30% em condições de evaporação, devido a turbulência da água próxima a superfície (Liss *et al.*, 1981; MacIntyre *et al.*, 2010).

Apesar de inibir a oxidação do metano na água, a alta intensidade de luz afeta indiretamente a emissão do gás pelo aumento da fotossíntese, que oxigena a coluna de água e do sedimento, predispondo o metano à oxidação (Bastviken, 2009). Estudos realizados em lagos boreais demonstraram que a concentração de clorofila “a” apresenta relações fracas com emissão de metano, exceto quando relacionadas com total de fósforo, reforçando estudos que apontam que a produção autóctone estimula a emissão de metano (Bastviken *et al.*, 2004). A maior incidência da radiação solar na superfície associada a uma maior transparência da água, reforça a transferência de energia solar para camadas mais profundas na coluna de água, aumentando a temperatura (Ragotzkie, 1978). As potenciais taxas de produção de metano se elevam quatro vezes mais se o aumento da temperatura da água é de 10°C (Bastviken, 2009).

Estudos apontam uma fraca relação entre valores de pH e emissão de metano, contudo, as variações naturais do pH em ambientes aquáticos não limitam a metanogênese diretamente, mas podem afetar quais substratos serão disponibilizados e utilizados (Bastviken *et al.*, 2004).

A baixa velocidade do vento tem pouco impacto sobre a emissão de metano (Zheng *et al.*, 2011). A alta turbulência permite que mais água entre em contato com o ar incrementando a emissão por difusão (Wanninkhof, 1992; Bastviken, 2009).

Durante as últimas décadas têm havido uma tendência de aumento da temperatura e da precipitação no norte da Europa, influenciando o metabolismo e a emissão de metano, bem como do dióxido de carbono oriundos da sua produção e oxidação (Arvola *et al.* 1997; IPCC, 2013). Emissões de lagos e áreas alagadas são consideradas sensíveis ao clima no futuro, justificando a importância da compreensão dos fatores na variabilidade do metano em zonas litorâneas de lagos boreais nos prováveis cenários de mudanças climáticas.

2. JUSTIFICATIVA

O presente estudo faz parte de um projeto realizado ao norte da Suécia com perspectivas de relacionar as emissões de gases estufa em lagos boreais ao desmatamento florestal da bacia de drenagem subjacente aos lagos. O objetivo deste projeto é amostrar semanalmente os fluxos de metano e dióxido de carbono durante o verão e outono em quatro lagos circundados por floresta boreal de coníferas durante quatro anos (2012 a 2015). Nos anos 2014 e 2015 ocorrerá o manejo de desflorestamento nas áreas adjacentes em dois dos quatro lagos do projeto. Uma amostragem do fluxo diário de metano ocorreu no lago Övre Björntjärn no ano de 2012 durante o verão, e compõe o presente estudo.

Poucos estudos na literatura científica analisam as variações diárias de metano no âmbito espacial por longos períodos consecutivos. Também pouco estudada, a heterogeneidade nas emissões de gases estufa dos lagos para a atmosfera pode ser substancial entre dias consecutivos (Staeher *et al.* 2007, Marotta *et al.* 2012b). Alguns cenários sobre como as mudanças climáticas afetarão o hemisfério norte predizem um aumento ou alteração da temperatura e da precipitação para regiões boreais (Rantakari *et al.*, 2005), o que pode alterar significativamente a dinâmica dos fluxos de metano nessas latitudes.

Os lagos tropicais podem emitir maiores valores de metano que os lagos boreais, porém há necessidade de mais estudos de emissão de metano em lagos situados nos trópicos (Bastviken *et al.*, 2010; Bastviken *et al.*, 2011) e as metodologias aplicadas aos lagos boreais pode apresentar uma ferramenta para estudos das emissões de metano em lagos tropicais.

A realização desse estudo representa a possibilidade de observação da variação nas emissões de metano em um lago boreal durante dias consecutivos em uma representatividade espacial e temporal; e a relação dessas emissões com fatores meteorológicos em um crescente cenário de mudanças climáticas.

3. OBJETIVOS

Avaliar a variação das emissões diárias de metano para a atmosfera em curto prazo (70 dias) a partir de um pequeno transecto na zona litorânea (125 m) de um lago boreal no verão, bem como a relação dessas emissões com fatores meteorológicos (pluviosidade acumulada, umidade do ar, pressão atmosférica, temperatura do ar e velocidade do vento).

Objetivos Específicos

- Determinar a concentração de metano em amostras diárias durante setenta dias consecutivos, com o intuito de se obter os fluxos diários de metano;
- Calcular os fluxos diários de metano, bem como os fluxos de ebulição e difusão, com o objetivo de obter-se o fluxo diário total do gás durante os setenta dias de amostragem;
- Avaliar as variações diárias do fluxo total de metano obtidas com os cálculos;
- Correlacionar os fluxos totais de metano obtidos com os dados das variáveis meteorológicas oriundos da estação instalada no lago durante os setenta dias de amostragem.

4. HIPÓTESE

Baseado em estudos que denotam a influência da margem e de fatores meteorológicos na zona litorânea de um lago boreal, este estudo testou a hipótese de que as emissões de metano para a atmosfera são variáveis nas escalas temporal de curto prazo (70 dias consecutivos), sendo positivamente relacionadas à pluviosidade acumulada pelo aporte de material alóctone oriundo da bacia de drenagem e à velocidade do vento que gera turbulência da água e liberação de bolhas de metano; e de que as emissões de metano para a atmosfera são variáveis nas escalas espacial de um pequeno transecto (125 metros), sendo maiores em áreas mais próximas da margem pelo material autóctone em maior presença na região litorânea que favorece a decomposição e produção de metano.

5. MATERIAIS E MÉTODOS

5.1. Área de Estudo

A bacia de drenagem onde se situa o lago Övre Björntjärn (Figura 4) é dominada por floresta de coníferas (65%), turfas (20%), pântanos e lagos que cobrem 3,5% de toda a área (Jonsson *et al.*, 2001; Sobek *et al.*, 2003). O restante (11,5%) é utilizado para agricultura e moradia. Sua geologia é constituída por rochas pré-cambrianas sobrepostas por solo pedregoso, com pH predominantemente baixo (variando entre 3,6 e 6,8) e constituído por partículas de vários tamanhos depositadas por glaciares ou camadas de gelo do inverno (Sobek *et al.*, 2003). A porcentagem de matéria orgânica do solo adjacente ao lago Övre Björntjärn no verão chega a 96% na zona ripária e 15% nos planaltos (Figueiredo *et al.*, comn pessoal).

Com estações do ano bem demarcadas, essa região da Suécia apresenta verões curtos e frios, invernos longos e temperaturas abaixo de zero de setembro a maio (média anual de 1°C). A neve ocorre principalmente entre os meses de outubro a maio, e a cobertura de gelo tem duração aproximada de 185 dias (Sobek *et al.*, 2007). Essa região recebe apenas entre 500 e 600 mm de pluviosidade por ano, com maior pluviosidade no verão (SMHI, 2013).

Segundo os dados fornecidos em 2012 pela Universidade de Umeå na Suécia, o lago Övre Björntjärn é designado como um lago glacial, localizado a 64°07'23" de latitude norte e a 18°46'49" de longitude leste. O lago está situado ao norte da cidade de Örträsk a 335 m de altitude.

De acordo com a Universidade de Umeå, o lago apresenta uma área de 48.439 m², perímetro de 1.178 m, volume de 102.958,9 m³, com profundidade máxima e média de 9 m e 2,68 m, respectivamente. O tempo de residência de suas águas é de 21 dias no verão, com metade desse tempo para o epilímnio. Com uma estratificação no inverno e outra no verão é classificado como um lago dimítico, e permanece com sua superfície congelada durante todo o inverno (Figura 5). A profundidade de desaparecimento do disco de Secchi nesse lago chega a 20 cm.

Em relação a porcentagem de carbono orgânico e nitrogênio em diferentes profundidades de sedimento, o lago Övre Björntjärn apresenta (Tabela 3) pouca variação, com maior porcentagem de carbono orgânico em sedimentos mais rasos e maior porcentagem de nitrogênio em sedimentos mais profundos.

Eiler *et al.* (2009) descrevem o lago Övre Björntjärn com características distróficas (Tabela 4), apresentando alto teor de substâncias húmicas e pobres em nutrientes (fosfato e nitrogênio).

Um pequeno córrego (Figura 6) conecta-se com o lago por baixo das briófitas (Figura 4), e o abastece com águas oriundas da bacia de drenagem sem desaguar diretamente em seu leito. Ambos os corpos de água apresentam baixos valores de pH (Tabela 5). O córrego dista cerca de 80 m ao extremo nordeste do transecto.

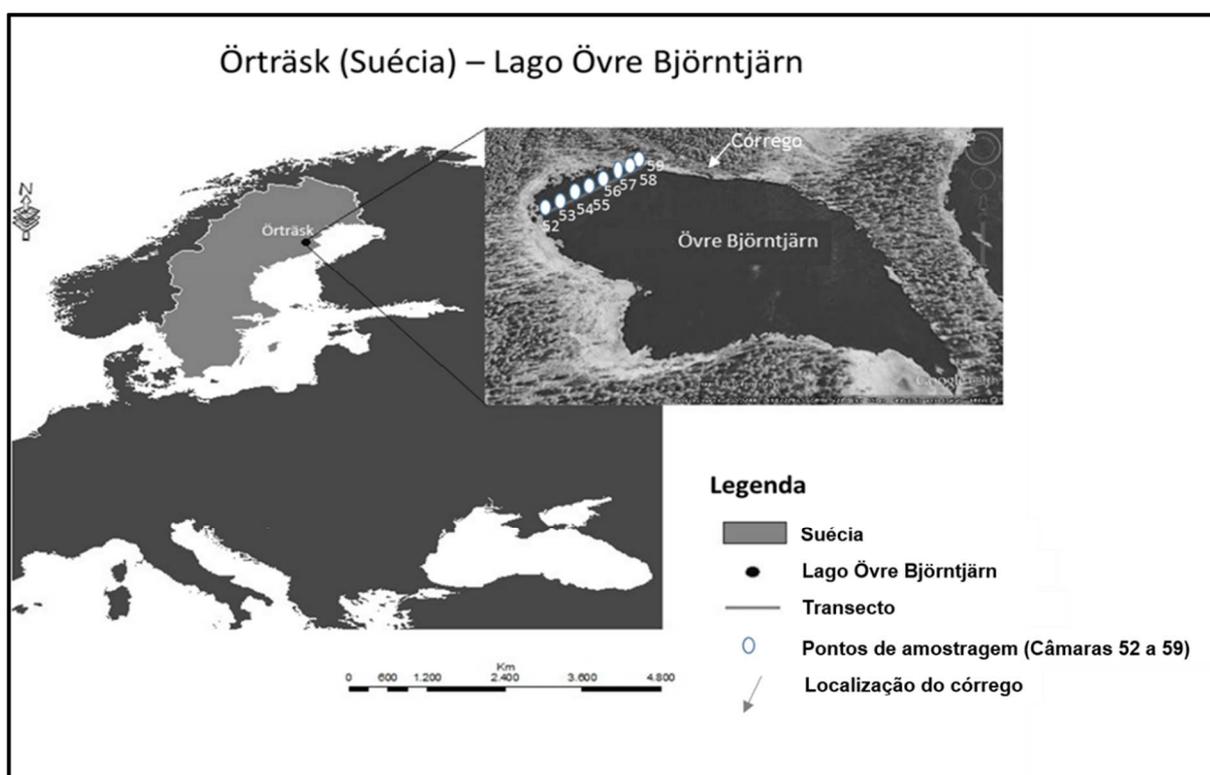


Figura 4. Lago Övre Björntjärn em Övrträsk na Suécia com os pontos de amostragem, bem como a localização das câmaras no transecto e do córrego que desagua no lago.

Fonte: Adaptado de Google Earth (2013).



Figura 5. Lago Övre Björntjärn durante o inverno, a primavera e o verão. Fonte: Acervo próprio.



Figura 6. Vista do córrego que desagua no lago Övre Björntjärn. Fonte: Acervo próprio.

| Profundidade | Carbono Orgânico Total | Nitrogênio |
|--------------|------------------------|------------|
| 1 m | 43,7% | 1,7% |
| 3 m | 37,5% | 1,9% |
| 5 m | 35,7% | 1,8% |
| 7 m | 38% | 2,3% |

Tabela 3. Porcentagem em diferentes profundidades de carbono orgânico e nitrogênio no sedimento do lago Övre Björntjärn. Fonte: Dados fornecidos pela Universidade de Umeå, Suécia (2012).

| Região | Estado Trófico | Fósforo Total (µg/litro) | Nitrogênio Total (mg/litro) | COD (mg/litro) | PO ₄ -P (µg/litro) | NH ₄ ⁺ - N (µg/litro) | NO ₂ ⁻ /NO ₃ ⁻ (µg/litro) | Produção Bacteriana (µg C/litro/h) |
|------------|----------------|--------------------------|-----------------------------|----------------|-------------------------------|---|---|------------------------------------|
| Epilímnio | Distrófico | 28 | 0.50 | 16.3 | 1 | 17 | 16 | 0.19 |
| Hipolímnio | Distrófico | 32 | 0.44 | 17.4 | 0 | 10 | 21 | 0.21 |

Tabela 4. Valores de nutrientes, carbono orgânico e produção bacteriana na coluna de água do lago Övre Björntjärn. Fonte: Eiler *et al.*, 2009.

| | Dia 1 | Dia 15 | Dia 29 | Dia 44 | Dia 55 | Dia 71 | Média |
|---|-------|--------|--------|--------|--------|--------|-------|
| pH (epilímnio na zona pelágica) | 4,6 | 3,75 | 3,66 | 3,78 | 3,75 | 4,00 | 3,92 |
| pH (hipolímnio na zona pelágica) | 4,6 | 4,32 | 3,89 | 4,44 | 4,45 | 4,44 | 4,35 |
| Condutividade (epilímnio na zona pelágica) $\mu\text{S cm}^{-1}$ | 98 | 16,7 | 20,3 | 20,3 | 16,1 | 17,3 | 31,4 |
| Condutividade (hipolímnio na zona pelágica) $\mu\text{S cm}^{-1}$ | 19,4 | 78,3 | 18,6 | 18,6 | 17,4 | 19,8 | 28,6 |
| pH (água do córrego) | 4,6 | 3,69 | 3,51 | 4,45 | 3,83 | 3,46 | 3,92 |
| Condutividade (água do córrego) $\mu\text{S cm}^{-1}$ | 18,9 | 23,1 | 27,1 | 19,9 | 22,8 | 54,5 | 27,7 |

Tabela 5: Valores de pH e condutividade elétrica das águas do lago Övre Björntjärn e do córrego medidos durante os 70 dias de amostragem. Fonte: Dados fornecidos pela Universidade de Umeå, Suécia (2012).

5.2. Delineamento de estudo

Oitos câmaras numeradas (52 a 59) foram posicionadas em um transecto e dispostas paralelamente (Figura 7) próximo à margem na região litorânea (sublitoral) do lago Övre Björntjärn, fora da área de turfeiras. O transecto foi posicionado no lago de forma a se obter fácil acesso às câmaras e não comprometer a amostragem.

As oito câmaras foram ancoradas (sem poitas no sedimento) a 15 metros de distância uma da outra e intercaladas com flutuadores em uma corda de 125 metros de comprimento (de um ponto ao outro da margem). Dessa forma, foi possível evitar a remoção acidental de sedimento e a consequente liberação de metano no fundo do lago pela abordagem diária.

Nos locais de posicionamento de cada câmara na superfície da água foram tomadas as profundidades de cada uma delas (Tabela 6). Para a coleta das amostras nas câmaras, a corda era desatada e as câmaras eram puxadas para a margem até um ponto de fácil alcance para o procedimento (Figura 8).



Figura 7. Posição das câmaras dispostas no transecto e intercaladas por flutuadores.

Fonte: Acervo próprio.

As concentrações de metano foram mensuradas todos os dias em um intervalo de 24 horas de uma coleta para a outra.

A amostragem ocorreu durante o verão do hemisfério norte (21 de junho a 23 de setembro de 2012) por 70 dias consecutivos (18/06/2012 a 26/08/2012), através da metodologia de câmaras flutuantes descrita por Bastviken *et al.* (2004). Segundo Bastviken *et al.* (2004), a metodologia das câmaras flutuantes através da análise de ^{14}C confirmou que a técnica com as câmaras apresenta viés para a estimativa de fluxo.

| Câmara | 52 | 53 | 54 | 55 | 56 | 57 | 58 | 59 |
|------------------|------|------|------|------|------|------|------|------|
| Profundidade (m) | 2.38 | 3.93 | 3.44 | 3.03 | 2.66 | 1.85 | 1.55 | 1.10 |

Tabela 6. Profundidade sobre a qual as câmaras estavam posicionadas no lago Övre Björntjärn. Fonte: Dados obtidos no local da amostragem.

5.3. Métodos

As câmaras (0.03 m^2 , 7 L, polietileno, modelo Plexigas) apresentavam um dispositivo com um tubo de PVC de 30 cm de comprimento (5 mm de diâmetro externo e 3 mm de diâmetro interno) envolvido em um septo de borracha no topo da câmara (modelo Apodan, Copenhage, Denmark). Na outra extremidade do tubo, uma válvula (2-way modelo Venoject MultiSample 22G1 TW, Terumo Medical Corporation)

permitiu a remoção do gás no interior da câmara flutuante sem contato com o ar ambiente (Figura 8).



Figura 8. Dispositivos na câmara flutuante (A) e procedimento de amostragem (B).

Fonte: Acervo próprio.

A válvula foi fechada todos os dias por volta das nove horas da manhã, após a limpeza das câmaras (movimentos sincrônicos para equilibrar o ar da câmara com o ar ambiente).

Após 24 horas, retirou-se o gás pela válvula utilizando-se uma seringa de 60 mL (modelo Plastipak, Becton-Dickinson) sem agulha, onde foi armazenando o gás para posterior transferência para os vials (22 mL). Para cada uma das oito câmaras foram utilizadas oito seringas individuais identificadas com o número de cada câmara respectivamente.

Para a transferência do gás para os vials, duas agulhas (modelo Becton-Dickinson, 0.6 x 25 mm) foram utilizadas: uma para transferir o gás das seringas para os vials e outra para permitir que a solução salina (350 g de NaCl para cada litro de água) fosse ejetada dos vials à medida em que a pressão aumentasse dentro dos mesmos pela inserção do gás oriundo das seringas (Figura 9). Os vials foram previamente lacrados e identificados com código e numeração específicas.



Figura 9. Procedimento de transferência do gás para os vials. Para esclarecimentos, consultar o texto. Fonte: Acervo próprio.

A análise das amostras para se obter a concentração de metano nos vials foi feita através de cromatografia gasosa com cromatógrafo modelo GC-FID; Shimadzu GC-8, Poropack N column na Universidade de Uppsala na Suécia.

Os valores de pressão atmosférica, pluviosidade acumulada, umidade do ar, temperatura do ar e velocidade do vento foram mensurados no local diariamente através dos dados coletados por uma estação meteorológica (modelo HOBO U30-NRC; Weather Station Starter Kit- U30-NRC-SYS-B) instalada permanentemente no próprio lago durante o verão. Os dados da estação foram registrados em um intervalo de cinco minutos. Para se obter os valores diários dos setenta dias de amostragem foi realizada a média dos valores fornecidos a cada cinco minutos durante vinte e quatro horas, obtendo-se então um valor diário. Para a pluviosidade acumulada foi realizada a soma dos valores fornecidos a cada cinco minutos durante vinte e quatro horas.

Os valores de pH e condutividade da água foram medidos pela Universidade de Umeå na Suécia no local.

Amostras do ar próxima a câmara (4 cm acima da superfície da água), da água próxima a câmara (10 cm abaixo da superfície da água) e da atmosfera no lago próxima as câmaras (cerca de um metro e meio de altura) foram coletadas com o objetivo de definir os valores iniciais das concentrações diárias. Esses valores correspondem respectivamente a concentração na superfície, a concentração de metano na coluna de água e a concentração na atmosfera ao redor das câmaras. Os valores finais corresponderam a amostra retirada do interior das câmaras após 24 horas.

O fluxo de difusão foi calculado utilizando a concentração de metano na superfície e baseado na fórmula $F = k \times (C_w - C_{fc})$; onde F é o fluxo ($\text{moles m}^{-2} \text{ d}^{-1}$), k é a velocidade de pistão (m d^{-1}), C_w é a medida de concentração de metano na água (moles m^{-3}) e C_{fc} é a concentração de metano na água em equilíbrio com a pressão parcial do metano na câmara. Para se obter o fluxo de ebulição obteve-se valores de k_{600} para permitir estimar os dois componentes de fluxo separadamente de cada amostragem. Com a soma dos fluxos de difusão e de ebulição alcançou-se o fluxo total diário de cada câmara (Bastviken *et al.*, 2004; Bastviken *et al.*, 2010). Valores de fluxo de metano mediado por plantas não foram mensurados ou contabilizados, visto que as câmaras não foram posicionadas acima da vegetação flutuante, já que essa abordagem não fazia parte dos objetivos desse estudo.

5.4. Análise Estatística

O teste de Kolmogorov-Smirnov ($p > 0,05$) foi utilizado a fim de verificar se os dados apresentavam distribuição Gaussiana.

Para verificar as possíveis correlações entre o fluxo de metano e os fatores de variabilidade foram utilizados o coeficiente de correlação de Spearman (r_s) para dados não-paramétricos e o coeficiente de correlação de Pearson (r) para dados paramétricos; ambos com $\alpha = 0,05$.

O teste de Kruskal-Wallis com pós-teste de Dunn (nível de significância para $p < 0,05$) foi utilizado para testar as diferenças entre as câmaras no transecto.

Para testar quais fatores ambientais mais se relacionavam com as emissões de metano, uma análise de componentes principais (PCA) foi realizada com os dados de temperatura do ar (média, máxima e mínima), diferença entre as temperaturas máxima e mínima, dias de amostragem, velocidade do vento (máxima, média e mínima), umidade do ar, pluviosidade acumulada, pressão atmosférica, fluxo total de metano e fluxo total em cada câmara.

Um modelo de regressão linear múltipla ($p < 0,05$) foi realizado para identificar a influência das variáveis demonstradas pela PCA com as emissões de metano.

6. RESULTADOS

6.1. Fatores de Variabilidade Temporal

6.1.1. Variabilidade temporal do fluxo total de metano e contribuições dos fluxos de ebulição e de difusão durante setenta dias de amostragem

O fluxo total de metano, bem como o fluxo de ebulição e de difusão foram obtidos através da média dos valores diário de todas as oito câmaras do transecto para cada componente de fluxo.

Uma correlação ($r_s = 0,51$, $p < 0,0001$) foi encontrada entre os setenta dias de amostragem e o fluxo total de metano. Também foi encontrada uma correlação ($r_s = 0,54$, $p < 0,0001$) entre os dias e o fluxo de ebulição. Para os setenta dias de amostragem e o fluxo de difusão, a correlação não foi significativa ($r = 0,15$, $p = 0,2073$).

Em relação a emissão diária, os valores do fluxo total de metano apresentaram grande contribuição por parte do fluxo de ebulição quando comparado com o fluxo de difusão (Figura 10). Em cerca de 76% dos setenta dias de amostragem, o fluxo de ebulição foi responsável pelos maiores valores de emissão, bem como pelos maiores valores diários dentre os dois componentes de fluxo (ebulição e difusão), com dois picos de ebulição nos dias 66 e 45, respectivamente. Em aproximadamente 23% dos setenta dias de amostragem, o fluxo de difusão contribuiu com maiores valores, com dois picos de difusão ocorrendo nos dias 45 e 9, respectivamente. Ainda assim, esses dois picos não suplantaram os valores de fluxo de ebulição nesse mesmo dia.

Em relação as emissões semanais, as contribuições do fluxo de ebulição também foram maiores que as do fluxo de difusão (Tabela 7). Nas 6^a, 8^a e 10^a semanas, a contribuição foi exclusivamente oriunda do fluxo de ebulição, bem como nas 9^a, 2^a, 4^a, 5^a, 7^a e 1^a semanas, porém, nessas últimas, em menor proporção que nas primeiras. O fluxo de difusão teve a maior participação apenas na 3^a semana.

Uma alta correlação de Pearson foi encontrada ($r = 0,77$; $p = 0,009$) entre os valores de fluxo total de metano e o número de semanas. A mesma correlação foi significativa para fluxo de ebulição ($r = 0,78$; $p = 0,008$). Não houve correlação significativa para fluxos de difusão e número de semanas.

Um aumento dos valores do fluxo total de metano e do fluxo de ebulição foram observados ao longo das semanas, porém com uma queda considerável na terceira semana (Figura 12). Não houve alteração significativa nos valores de fluxo de difusão ao longo das semanas. Os maiores valores substanciais de fluxo total de metano (Figura 11) ocorreram na semana 10 e na semana 7 de amostragem. Os valores de emissão nessas semanas foram 2,49 e 1,69 $\text{mmol m}^{-2} \text{d}^{-1}$, respectivamente. As semanas 2, 1 e 3 emitiram 0,63 $\text{mmol m}^{-2} \text{d}^{-1}$, 0,36 $\text{mmol m}^{-2} \text{d}^{-1}$ e 0,15 $\text{mmol m}^{-2} \text{d}^{-1}$, respectivamente. Dessas, a semana 3 emitiu os menores valores durante todo o período de amostragem. As semanas 8, 9, 5, 6 e 4 emitiram 1,01 $\text{mmol m}^{-2} \text{d}^{-1}$, 0,92 $\text{mmol m}^{-2} \text{d}^{-1}$, 0,89 $\text{mmol m}^{-2} \text{d}^{-1}$, 0,78 $\text{mmol m}^{-2} \text{d}^{-1}$ e 0,70 $\text{mmol m}^{-2} \text{d}^{-1}$, respectivamente.

| SEMANA | FLUXO DE MAIOR CONTRIBUIÇÃO | CONTRIBUIÇÃO EM RELAÇÃO AOS 70 DIAS DE AMOSTRAGEM |
|---------------|------------------------------------|--|
| 1 | EBULIÇÃO | 57% |
| 2 | EBULIÇÃO | 71% |
| 3 | DIFUSÃO | 71% |
| 4 | EBULIÇÃO | 71% |
| 5 | EBULIÇÃO | 71% |
| 6 | EBULIÇÃO | 100% |
| 7 | EBULIÇÃO | 71% |
| 8 | EBULIÇÃO | 100% |
| 9 | EBULIÇÃO | 90% |
| 10 | EBULIÇÃO | 100% |

Tabela 7. Porcentagem da contribuição semanal dos fluxos de ebulição e difusão em relação aos 70 dias de amostragem.

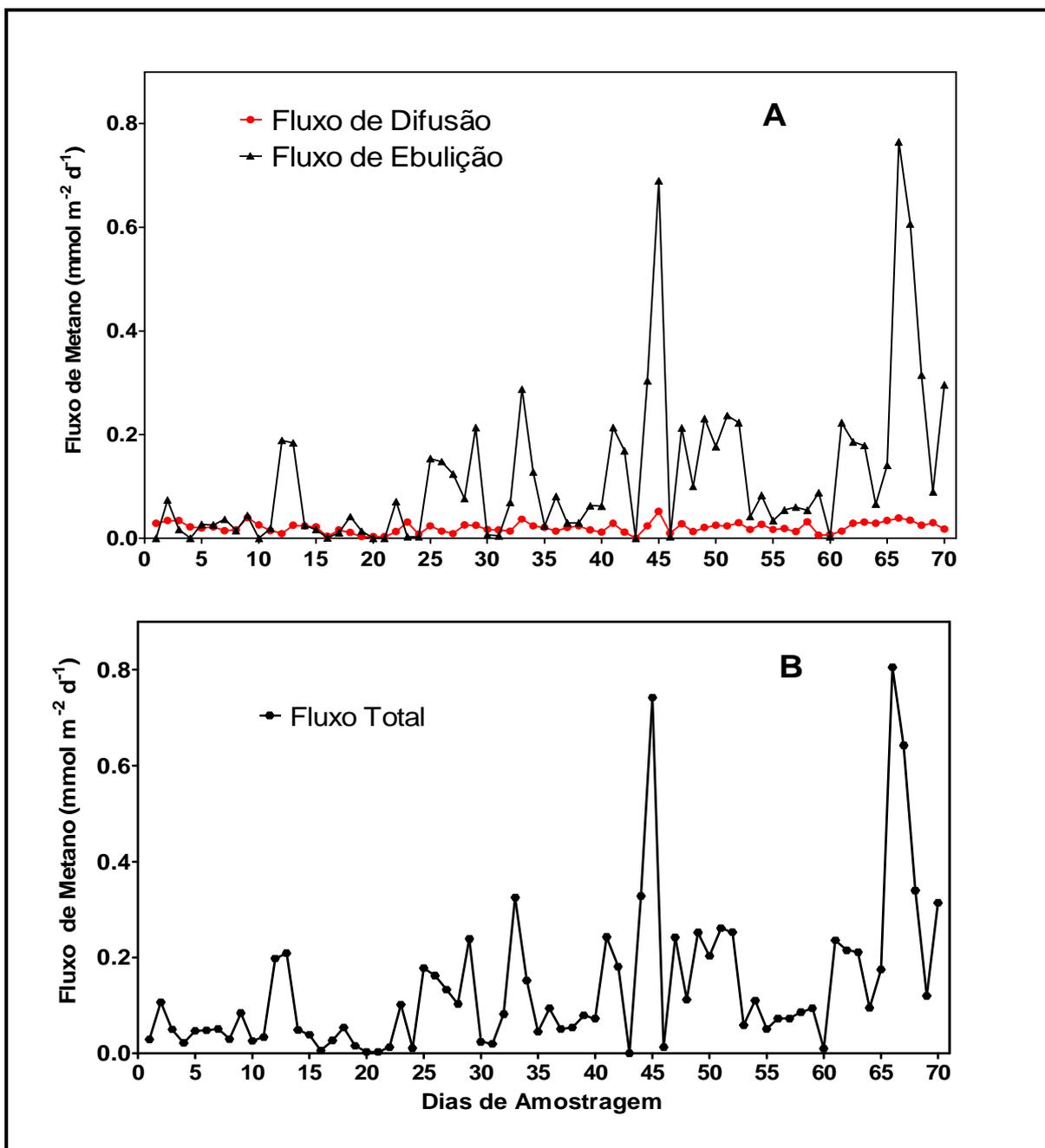


Figura 10. Fluxo total de metano (B), fluxos de difusão (A) e fluxo de ebulição (A) durante os setenta dias de amostragem. Média, $n=8$.

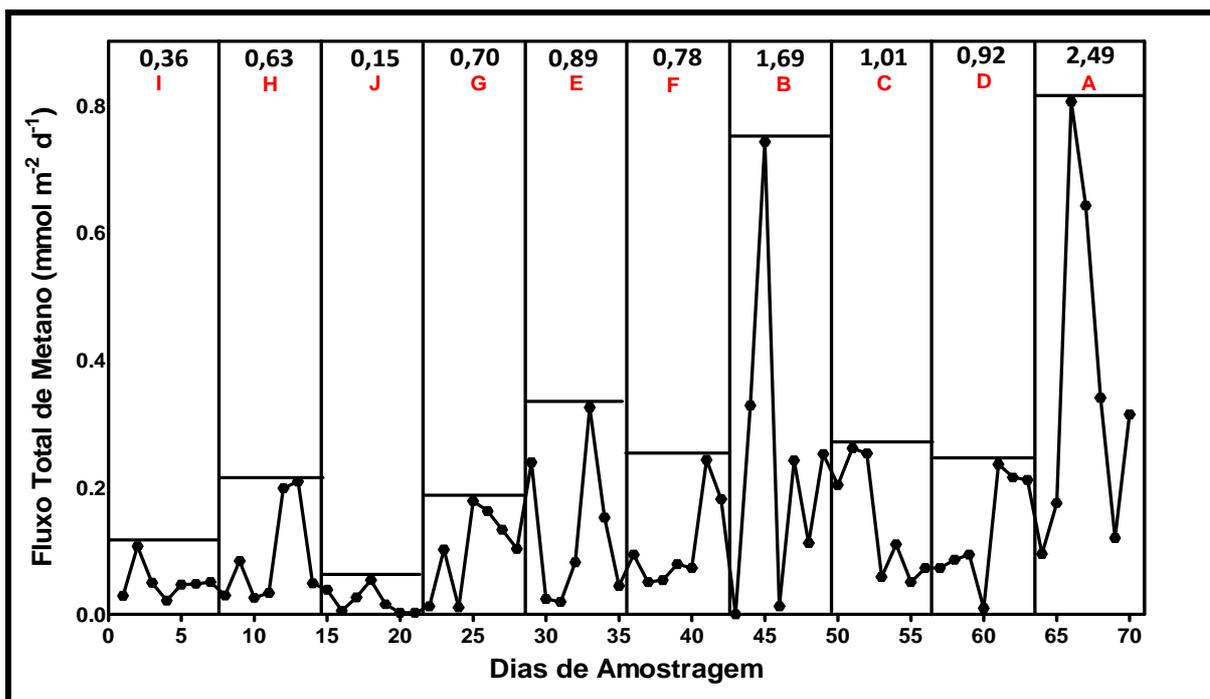


Figura 11. Valores de fluxo total de metano diários e em cada semana (linhas verticais) durante o período de amostragem. As letras representam ordenadamente os maiores e menores valores ocorridos em cada semana. Acima das letras estão os valores de fluxo total de metano em $\text{mmol m}^{-2} \text{d}^{-1}$, emitidos em cada semana. As linhas horizontais delimitam os maiores valores diários obtidos. Média, $n=8$.

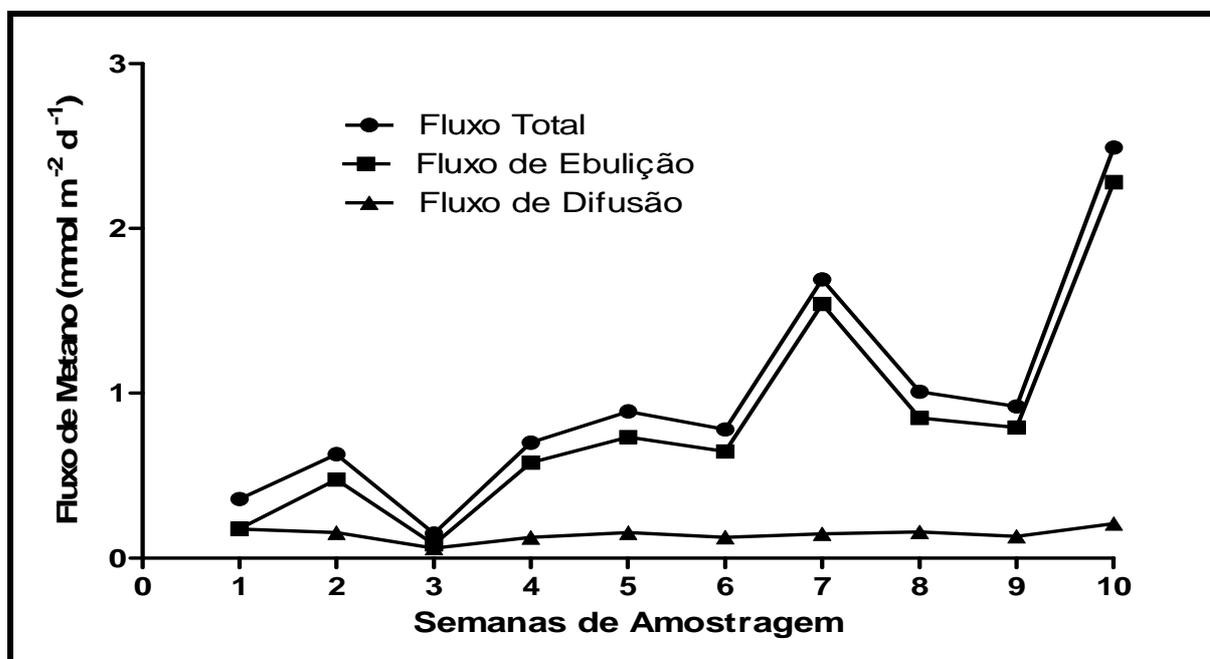


Figura 12. Valores de fluxo total, fluxo de ebulição e fluxo de difusão emitidos em cada semana durante o experimento. Média, $n=8$.

6.1.2. Variabilidade temporal do fluxo total de metano e sua relação com a pluviosidade acumulada durante setenta dias de amostragem

Como os valores de pluviosidade foram registrados pela estação meteorológica em um intervalo de cinco minutos durante setenta dias, foi realizada uma soma desses valores para que fosse obtido os dados de vinte e quatro horas, e portanto, o valor diário durante os setenta dias de amostragem.

Como a pluviosidade na bacia de drenagem pode ter uma influência sobre os lagos dias depois à precipitação, foi realizada a soma entre os valores de pluviosidade do primeiro dia de coleta e os valores de 24, 48 e 72 horas antes, para que essa influência fosse observada.

As análises de Pearson e Spearman não demonstraram correlação entre o volume de pluviosidade acumulada e os valores de fluxo total de metano. Nenhuma correlação também foi encontrada entre a pluviosidade acumulada e os fluxos de ebulição e difusão.

Durante o período de amostragem o índice pluviométrico se manteve baixo. Os maiores valores diários não passaram de 17 mm (Figura 13 C).

6.1.3. Variabilidade temporal do fluxo total de metano e sua relação com a umidade do ar durante setenta dias de amostragem

Uma correlação positiva foi encontrada entre valores de fluxo total de metano e valores de umidade do ar ($r_s = 0,33$; $p = 0,005$), bem como entre valores de fluxo de ebulição e umidade do ar ($r_s = 0,33$; $p = 0,006$). Não foi encontrada correlação da umidade do ar com o fluxo de difusão.

Quando comparados os valores de fluxo total de metano com os valores de porcentagem de umidade do ar (Figura 14), foi possível verificar uma relação existente entre esses dois fatores durante o período de amostragem. O aumento dos valores de fluxo total de metano coincidiu com as flutuações da porcentagem de umidade do ar.

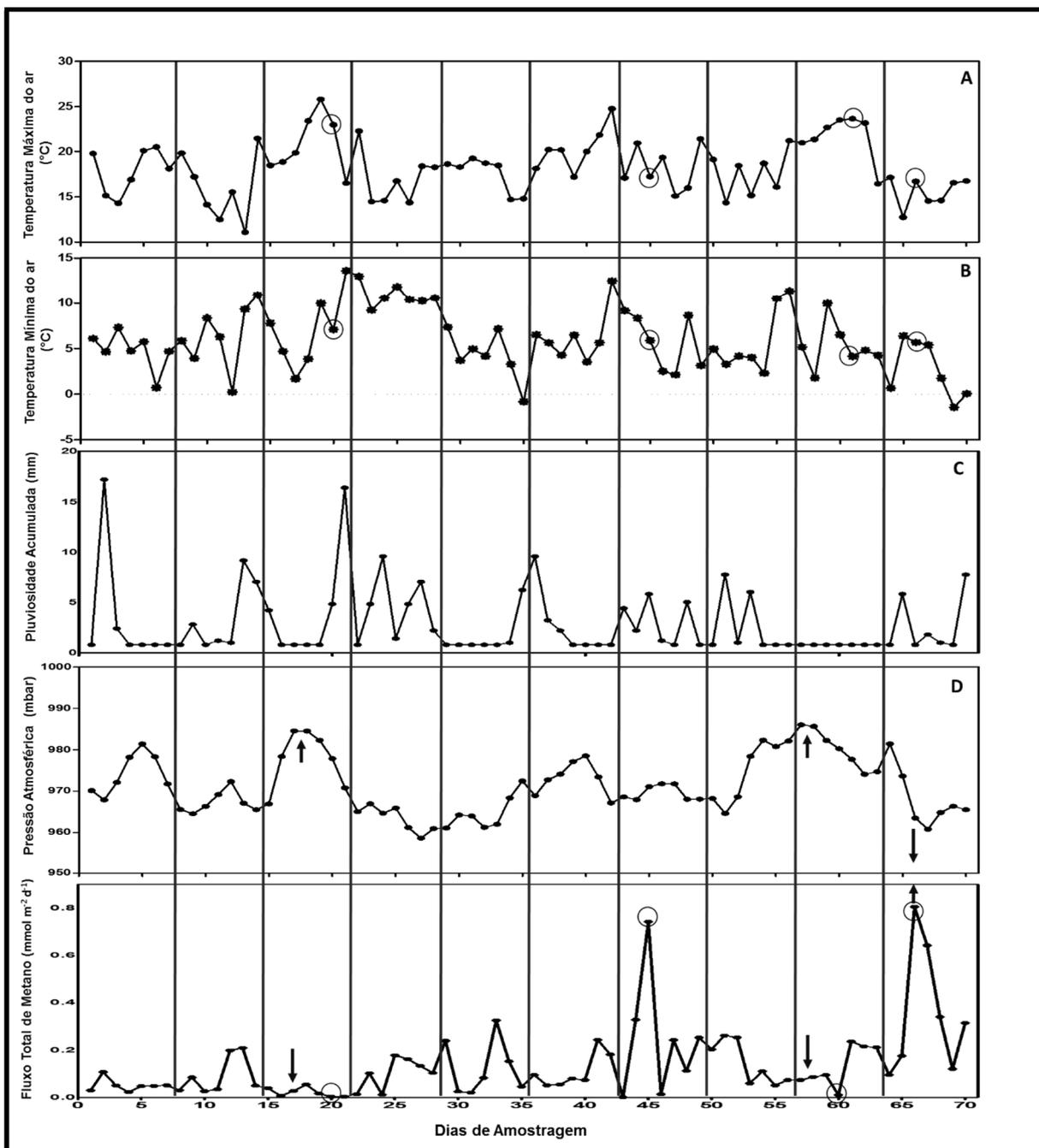


Figura 13. Fluxo total de metano em relação a temperatura máxima do ar (A), temperatura mínima do ar (B), pluviosidade acumulada (C) e pressão atmosférica (D). As setas indicam maiores e menores valores de fluxo de metano e pressão atmosférica. Os círculos indicam valores de temperatura máxima e mínima do ar associadas a maiores e menores valores de fluxo total de metano. Média, $n=8$.

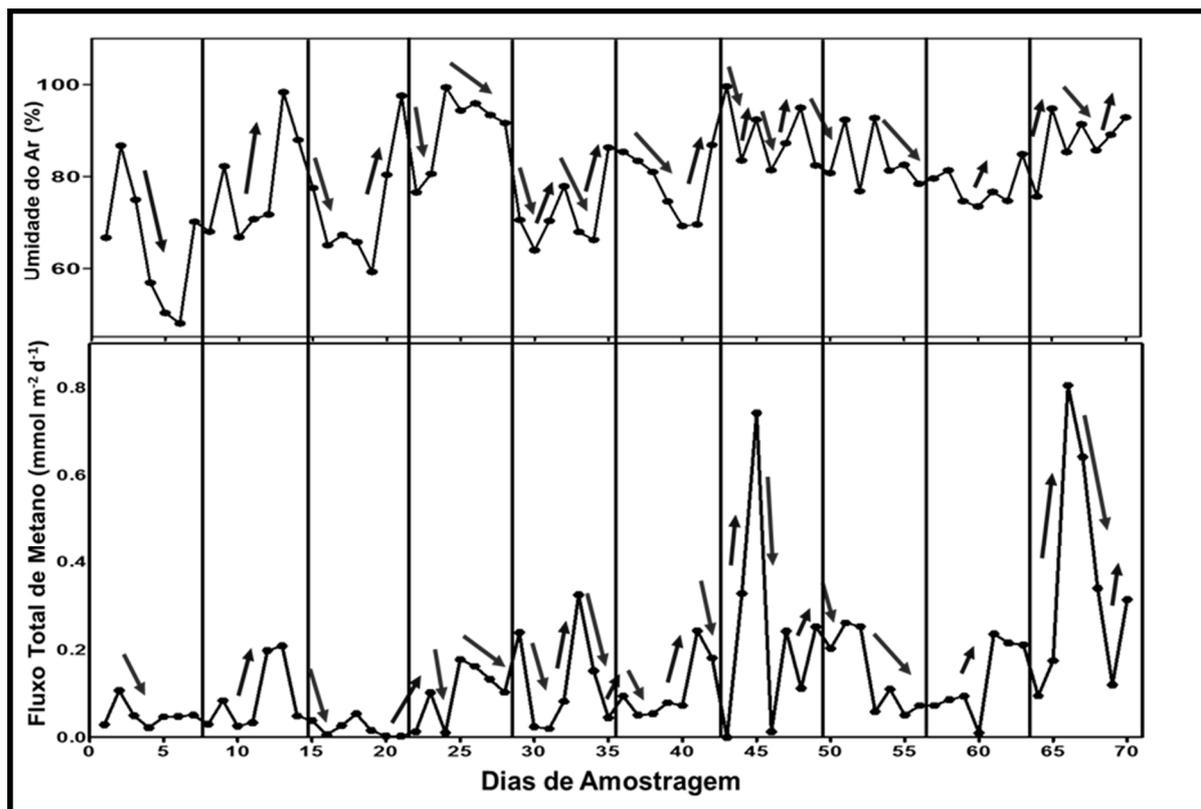


Figura 14. Relação dos valores de fluxo total de metano e umidade do ar. As setas representam as variações nos valores de fluxo de metano e de umidade do ar. As barras verticais demarcam o período correspondente a uma semana. Média, $n=8$.

6.1.4. Variabilidade temporal do fluxo total de metano e sua relação com a pressão atmosférica durante setenta dias de amostragem

Para os valores de fluxo total de metano e de pressão atmosférica foi encontrada uma correlação negativa ($r_s = -0,29$; $p = 0,014$). O mesmo foi encontrado para o fluxo de ebulição ($r_s = -0,28$; $p = 0,017$). Não foi encontrada correlação para o fluxo de difusão e valores de pressão atmosférica.

Quando comparados semanalmente, foi possível observar que alguns eventos de diminuição dos valores de fluxo total de metano coincidiram com aumento de pressão atmosférica. Da mesma forma, um evento de queda brusca que culminou no menor valor de pressão atmosférica durante os dias de amostragem coincidiu com o mais elevado pico de fluxo de metano (Figura 13 D).

6.1.5. Variabilidade temporal do fluxo total de metano e sua relação com a temperatura do ar durante setenta dias de amostragem

O maior e menor valor de temperatura do ar alcançados durante os setenta dias de amostragem foram 25°C e -1,4°C, respectivamente.

Uma análise de correlação foi realizada entre a temperatura do ar (média, máxima e mínima) e o fluxo total, fluxo de ebulição e o fluxo de difusão de metano.

Sobre o fluxo de ebulição, não foram encontradas correlações entre o mesmo e as temperaturas máxima, média e mínima do ar.

Em relação ao fluxo total de metano, foi encontrada uma correlação negativa ($r_s = -0,26$; $p = 0,032$) entre esse fluxo e a temperatura média do ar. Entre a temperatura máxima e mínima do ar não foi observada correlação.

Sobre o fluxo de difusão, uma correlação negativa foi encontrada entre o fluxo de difusão e a temperatura média do ar ($r = -0,46$; $p < 0,0001$), a temperatura máxima ($r = -0,32$; $p = 0,006$) e a temperatura mínima do ar ($r = -0,25$; $p = 0,037$).

Para o fluxo total de metano (Figura 13 A e 13 B), foi possível perceber que alguns episódios de maiores valores de fluxo total de metano (semana 7 e 10) ocorreram em valores de temperatura máxima mais baixas (cerca de 17°C) associadas a valores de temperatura mínima intermediários (cerca de 6°C). Durante dois episódios de menores valores de emissão total (semana 3 e 9) ocorreram valores de temperatura máxima mais elevados (cerca de 22°C) associados aos valores de temperatura mínima intermediários (cerca de 8°C).

Quando comparadas as correlações entre o fluxo de difusão e as temperaturas máxima e mínima, maiores valores de fluxo de difusão (semanas 2, 5, 7 e 10) ocorreram em episódios de menores valores de temperatura máxima (cerca de 17°C) associados aos menores valores de temperatura mínima intermediários (cerca de 5°C).

Menores valores de fluxo de difusão (semana 3 e 9) ocorrem em períodos de maiores valores de temperatura máxima (cerca de 23°C) associados a valores elevados de temperatura mínima intermediários (cerca de 8°C).

Os maiores valores de temperatura média do ar (cerca de 20°C) demonstraram relação com menores valores de fluxo de difusão durante o período de amostragem.

6.1.6. Variabilidade temporal do fluxo total de metano e sua relação com a velocidade do vento durante setenta dias de amostragem

Não foram encontradas correlações com a velocidade do vento e o fluxo total de metano durante o período de amostragem. Também não foram encontradas correlações da mesma com o fluxo de difusão e fluxo de ebulição.

O maior e menor valor de velocidade máxima do vento foi cerca de 7m/s e 2 m/s, respectivamente. O maior e menor valor de velocidade mínima do vento chegaram a aproximadamente 1,5 m/s e 0 m/s, respectivamente.

As análises de correlação entre a máxima e mínima velocidade do vento em relação ao fluxo total, fluxo de difusão e fluxo de ebulição também não revelaram correlações.

Durante o período de amostragem, não foram observadas relações com as flutuações da velocidade máxima e mínima do vento e do fluxo total de metano.

6.1.7. Relação entre os fatores de variabilidade temporal do fluxo total de metano

A análise dos componentes principais entre os dias de amostragem, umidade do ar, pressão atmosférica, pluviosidade acumulada, emissão de metano, velocidade do ar (máxima, média e mínima), temperatura do ar (máxima, média e mínima) e diferença entre temperatura do ar máxima e mínima demonstrou que a temperatura do ar mínima, a umidade do ar e a pluviosidade acumulada foram as variáveis que mais se relacionaram com o fluxo total de metano (Figura 15).

Um posterior modelo de regressão linear múltipla entre a temperatura do ar mínima, a umidade do ar e a pluviosidade acumulada revelou que, dentre essas três variáveis demonstradas pela PCA, a temperatura do ar mínima e a umidade estão ainda mais relacionadas com a emissão de metano.

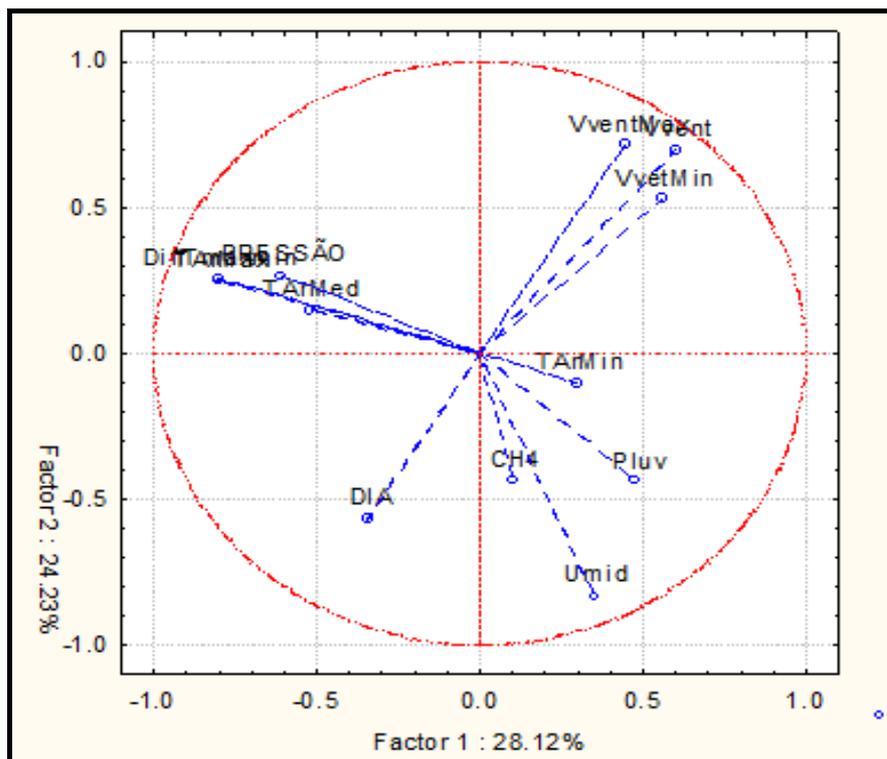


Figura 15. Análise de componentes principais (PCA) entre os fatores de variabilidade temporal.

6.2. Fatores de Variabilidade Espacial

6.2.1. Variabilidade espacial e profundidade

Uma correlação negativa ($r_s = -0,93$; $p = 0,002$) foi encontrada entre o fluxo total de metano, o fluxo de ebulição e a altura da coluna de água nos pontos de posicionamento das câmaras no transecto.

Entre o fluxo de difusão e a profundidade abaixo das câmaras não foi encontrada correlação.

As câmaras 59, 58 e 57, que estão localizadas a 2 metros acima na coluna de água nos pontos de amostragem, emitiram os maiores valores de fluxo de metano, respectivamente. A câmara 53, localizada no ponto de maior profundidade dentre todas as câmaras, emitiu os menores valores de fluxo de metano (Figura 16).

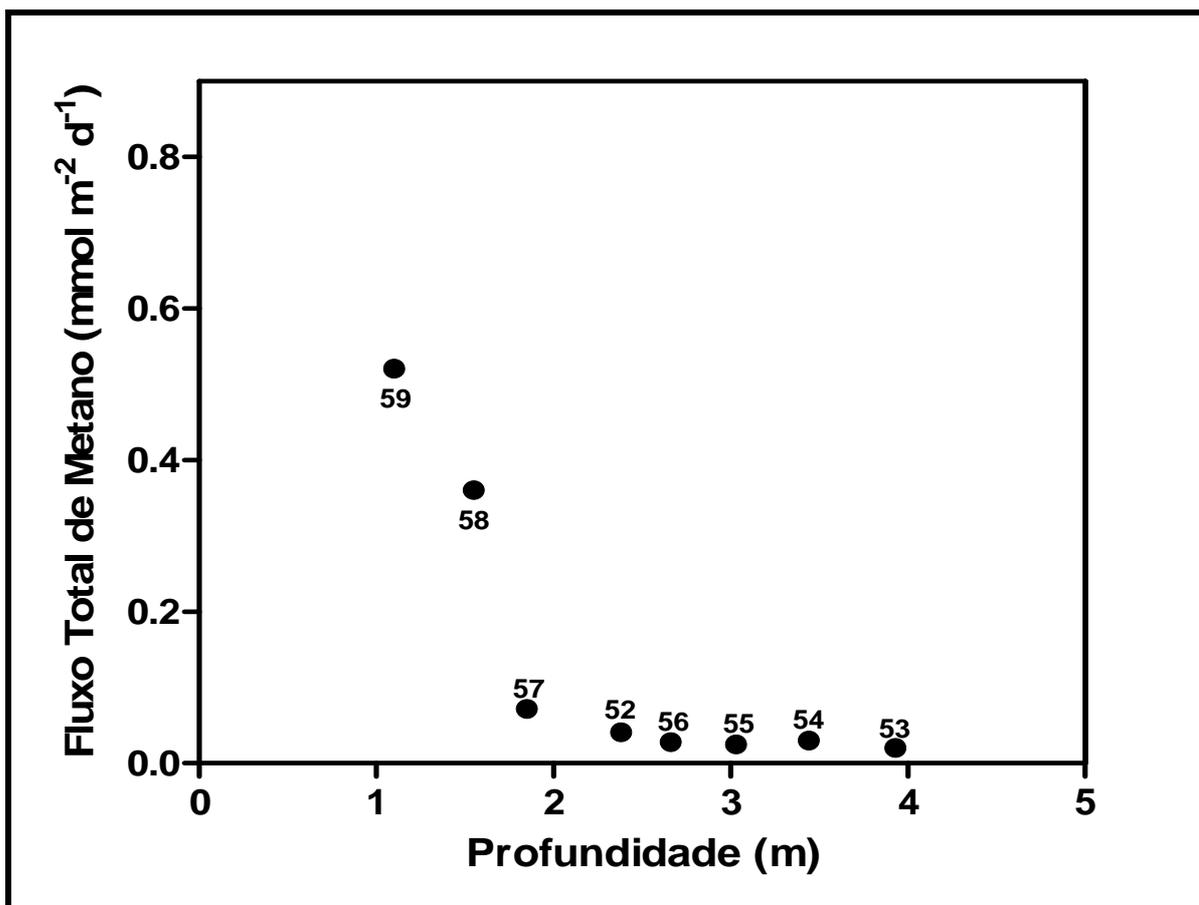


Figura 16. Fluxo total de metano em função da altura da coluna de água nos pontos de amostragem. Média, n=8.

6.2.2. Fatores de variabilidade nas câmaras do transecto

6.2.2.1. Variabilidade espacial em relação as margens.

Em relação ao posicionamento das câmaras no transecto (Figura 17), câmaras próximas a margem obtiveram os maiores valores de fluxo.

As câmaras 59, 58, 57 e 52 emitiram maiores valores de metano, respectivamente. A heterogeneidade nas emissões dessas câmaras, sugerem que as mesmas receberam uma influência considerável da posição onde se encontravam no transecto.

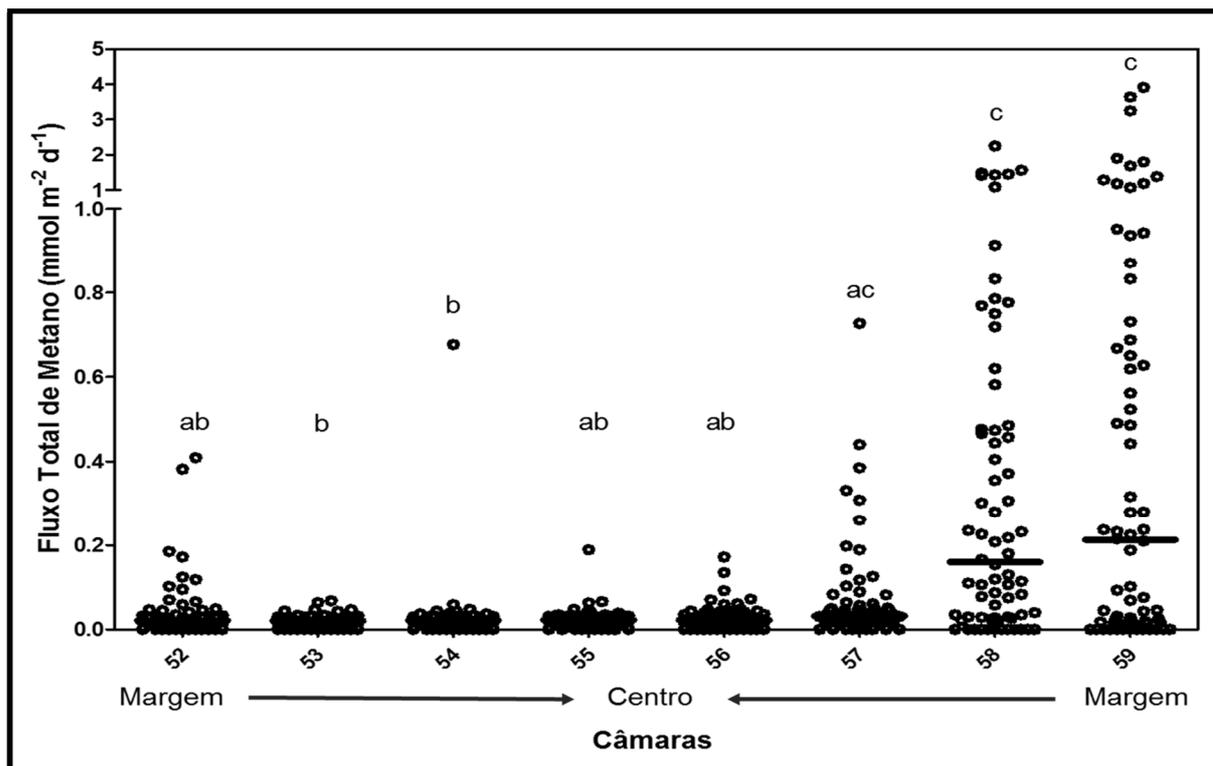


Figura 17. Valores de fluxo total de metano relativo ao posicionamento das câmaras no transecto. Letras similares representam diferença não significativa (Teste Dunn, $p > 0,05$). Note o eixo y segmentado. Média, $n=8$.

A câmara 52, posicionada na margem oposta a 59, também apresentou heterogeneidade, apesar de uma diferença não significativa, em relação as câmaras no centro do transecto. A câmara 53 emitiu os menores valores. A câmara 57 emitiu maiores valores, mesmo posicionada próxima ao centro.

Quando observado os valores diários do fluxo de difusão e do fluxo de ebulição oriundos de cada câmara (Figura 18), foi possível perceber que a câmaras 58 e 59 obtiveram maiores valores de fluxo de ebulição em relação aos fluxos de difusão. As câmaras 57 e 52 emitiram, respectivamente, menos metano por componente de ebulição, em relação à câmara 58 e 59. As câmaras 53, 54, 55 e 56 apresentaram elevado fluxo de difusão.

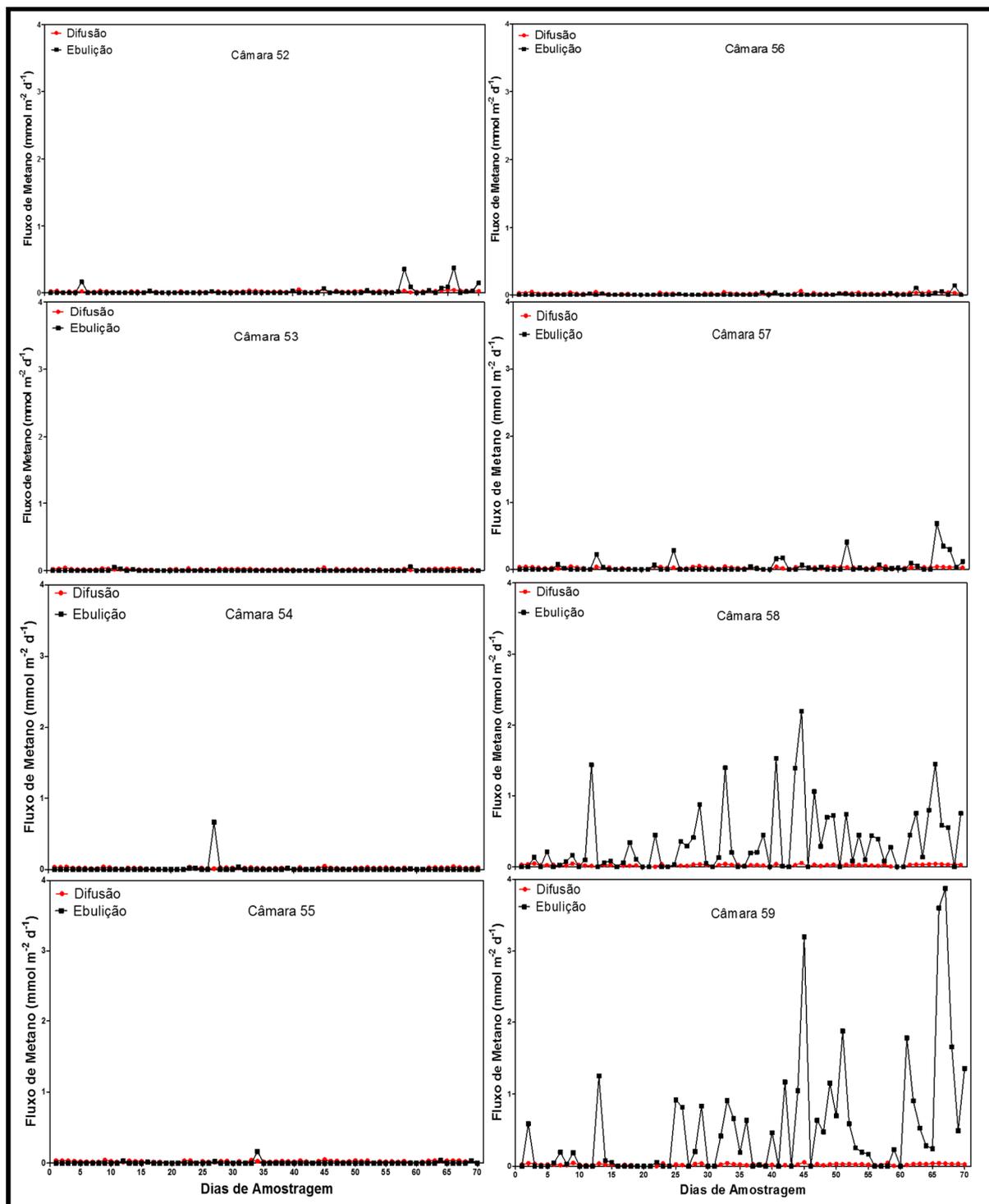


Figura 18. Valores diários de fluxo de ebulição e fluxo de difusão das câmaras posicionadas ao longo do transecto. Média, $n=8$.

6.2.2.2. Variabilidade espacial e componentes de fluxo nas câmaras

Houve um predomínio dos valores do componente de fluxo de ebulição em relação ao fluxo de difusão por parte de algumas câmaras em detrimento de outras (Tabela 8).

As câmaras 53, 54, 55 e 56 apresentaram maior participação do fluxo de difusão.

As câmaras 57 e 52 receberam maior participação do fluxo de ebulição, respectivamente.

As câmaras 58 e 59 apresentaram considerada contribuição do fluxo de ebulição.

| Câmara | 52 | 53 | 54 | 55 | 56 | 57 | 58 | 59 |
|---|----------|---------|---------|---------|---------|----------|----------|----------|
| Componente predominante do fluxo total | Ebulição | Difusão | Difusão | Difusão | Difusão | Ebulição | Ebulição | Ebulição |
| Fluxo de ebulição (mmol m ⁻² d ⁻¹) | 1,570 | 0,160 | 0,771 | 0,291 | 0,504 | 3,366 | 23,709 | 34,975 |
| Fluxo de difusão (mmol m ⁻² d ⁻¹) | 1,307 | 1,272 | 1,359 | 1,450 | 1,466 | 1,679 | 1,540 | 1,495 |

Tabela 8. Componentes predominantes do fluxo total liberado pelas câmaras durante os setenta dias de amostragem, com a soma dos valores emitidos durante esses dias. Média, n=8.

7. DISCUSSÃO

Nosso estudo de curto prazo ao longo de setenta dias consecutivos de amostragem revelou que o fluxo de ebulição contribuiu em média com 76% dos valores diários da emissão total. A elevada contribuição, alcançando até 100% em algumas semanas (Tabela 7), denota a importância da ebulição sobre as emissões de metano em zona litorânea de lagos boreais. A prevalência da ebulição (Figura 10), como caminho preferencial de emissão de metano, confirma o favorecimento dessas vias em águas rasas, nas quais a pressão hidrostática é reduzida (Bastviken *et al.*, 2004; Kankaala *et al.*, 2004b; Walter *et al.*, 2006).

Os valores de emissão de metano aumentaram ao longo do verão em nosso estudo (Figura 12). A alta produtividade pela crescente disponibilidade de luz e o acúmulo de matéria orgânica na região litorânea, onde as condições são ideais para a formação e liberação de metano, sugerem o ápice de emissão no final dessa estação (Schindler *et al.*, 1997; Juutinen *et al.*, 2001; Huttunen *et al.*, 2003b).

Os valores máximo e mínimo da velocidade do vento não foram elevados durante o nosso período de amostragem. A maior e menor velocidade do vento foram 7 m/s e 0 m/s, respectivamente. Não encontramos correlação entre a velocidade do vento e os fluxos de metano (total, ebulição e difusão). Em locais onde a velocidade do vento foi baixa, as emissões de metano não foram afetadas (Zheng *et al.*, 2011), o que talvez justifique a ausência dessa correlação em nosso estudo.

Os menores valores de emissão de metano ocorreram na terceira semana (Figura 11) e coincidiram com os maiores valores temperaturas máxima do ar (Figura 13 A). O fluxo de difusão é sensível à temperatura do ar e à velocidade do vento, devido às correntes de convecção e a turbulência da água, enquanto que o fluxo de ebulição responde mais incisivamente a essa última (Bastviken, 2009; MacIntyre *et al.*, 2010). Sendo assim, um aumento dos valores de emissão de metano e do fluxo de difusão era esperado nos períodos mais quentes (Segers, 1998), o que não ficou evidente em nosso estudo.

O pico máximo de metano observado na décima semana coincidiu com um dos menores valores de pressão atmosférica no período de amostragem (Figura 13 D). Alguns autores mencionam que mudanças na pressão do ar podem desestabilizar

a resistência da pressão hidrostática favorecendo a ebulição (Mattson e Likens, 1993; Bastviken, 2009). Uma correlação negativa entre a pressão atmosférica e as emissões de metano e o fluxo de ebulição foi encontrada. Em sedimentos rasos onde, por exemplo, as câmaras com maiores valores de emissão se encontravam, o fluxo de ebulição pode ter sido influenciado pela baixa pressão do ar, estimulando a alta produção de metano evidenciada no final do verão (Bastviken *et al.*, 2004).

A variação da emissão de metano coincidiu com a flutuação dos valores da umidade do ar (Figura 14). A correlação positiva dessa variável com as emissões de metano sugere uma possível relação com a evaporação, uma condição ligada a umidade (Madhav *et al.*, 1995). Estudos realizados apontam que a velocidade de transferência do gás na interface ar-água pode aumentar em até 30% em condições de evaporação (Liss *et al.*, 1981).

A análise de componentes em nosso estudo (Figura 15) demonstrou a maior relação entre a umidade e temperatura mínima do ar com as emissões de metano. Uma diferença entre arrefecimento da temperatura do ar durante a noite ou em passagem de frentes frias (Bastviken, 2009) em contraste com o calor retido durante o dia pelas águas escuras ricas em substâncias húmicas do lago podem permitir a perda de água por evaporação (Hasse, 1963; Schindler *et al.*, 1996).

Estudos prévios têm evidenciado o papel da pluviosidade em incrementar o aporte de carbono e subsequente emissão de gases estufa dos ecossistemas aquáticos para a atmosfera (Rantakari *et al.*, 2005; Marotta *et al.*, 2010). No entanto, a baixa pluviosidade durante o período de coleta no lago Övre Björntjärn pode ter contribuído para ausência de relação significativa observada entre essa variável e a liberação de metano (Figura 13 C). Uma baixa correlação da precipitação e concentração de carbono orgânico dissolvido em lagos na mesma região onde se encontra o lago Övre Björntjärn também já foi relatada. As variações na precipitação, temperatura anual do ar e no aporte de material orgânico foram apontadas devido a altitude e inclinação da bacia de drenagem da região (Weyhenmeyer e Karlsson, 2009).

A variabilidade temporal das emissões de metano em lagos boreais e sua relação com as variáveis meteorológicas recebem uma forte influência da bacia de drenagem e de seus componentes, bem como da morfometria dos lagos e do relevo da margem, caracterizando cada lago individualmente em relação as emissões de metano (Bastviken *et al.*, 2004; Juutinen *et al.*, 2009). O gradual aumento da

temperatura do ar e o declínio da precipitação já são relatadas em estudos de lagos boreais e córregos associados a eles (Schindler *et al.*, 1997; Benoy *et al.*, 2007).

Os resultados encontrados em nosso estudo sobre as emissões de metano em relação a pluviosidade acumulada, temperatura do ar, velocidade do vento, umidade do ar e pressão atmosférica podem ser uma resposta a essas mudanças locais, ou ainda, reflexo das alterações relacionadas ao cenário de mudanças climáticas apontadas para os lagos boreais em literaturas específicas (Schindler *et al.*, 1996; IPCC, 2013). Estudos mais específicos seriam necessários para elucidar a relação entre cada variável meteorológica e o lago Övre Björntjärn.

Outras variáveis tornaram-se mais determinantes sobre a emissão de metano em nosso estudo, principalmente relacionadas a variabilidade espacial ligadas a profundidade e a localização das câmaras.

A maior proximidade do sedimento com a coluna de água associado a alta produção de metano estimula o fluxo de ebulição pela constante formação de bolhas (Fendinger *et al.*, 1992; Casper *et al.*, 2000; Zheng *et al.*, 2011). A evidente discrepância dos valores emitidos com preponderância de ebulição nas câmaras situadas em profundidades menores que dois metros (câmaras 59, 58, 57) justificam a alta correlação negativa entre a emissão e a profundidade das câmaras encontrada em nosso estudo (Figura 16).

O aporte de carbono alóctone e nutrientes oriundos da bacia de drenagem via córregos, escoamento superficial e lençol freático permite sítios de alta produção de metano nos sedimentos próximos a margem que recebem essas águas (Hope *et al.*, 1996; Jonsson *et al.*, 2001; Benoy *et al.*, 2007). As câmaras com altos valores de emissão sugerem uma influência considerável de um córrego que deságua nessa margem a oitenta metros do transecto. A diferença significativa entre todas as câmaras demonstrou que essa influência é maior naquelas mais próximas a margem (câmaras 58 e 59), e diminuem conforme as mesmas se dispõem para o centro (Figura 17).

Estudos mencionam a importância da vegetação da margem nas emissões de metano, cuja produtividade e decomposição aumentam no decorrer do verão (Juutinen *et al.*, 2003; Bastviken, 2009). A elevada emissão da câmara no outro extremo do transecto (câmara 52), com altos valores de emissão mesmo distante da máxima influência do córrego, pode sugerir uma ação da vegetação sobre essa

câmara. Ainda é mais evidente se considerarmos o aumento das emissões no final da estação, quando a produtividade é maior (Figura 18).

As câmaras próximas ao córrego podem ter respondido ao efeito da alta produtividade do verão anterior somado ao incremento da metanogênese pelo provável aporte de nutrientes trazidos pelo córrego na zona hiporreica, o que também justificaria os altos valores de emissão por parte dessas câmaras desde o início da estação (Jonsson *et al.*, 2001).

Em relação ao componente de fluxo por câmara, àquelas mais próximas a margem (câmaras 52, 57, 58 e 59) receberam maior contribuição do fluxo de ebulição. Ao observarmos cada fluxo (Tabela 8), percebe-se que os valores dos dois componentes de fluxo da câmara sem a influência do córrego (câmara 52) estão muito próximos quando comparados com os valores da câmara da extremidade oposta (câmara 59). Isso sugere a importância dos componentes da bacia de drenagem, como os córregos, na variabilidade das emissões de metano (Benoy *et al.*, 2007).

A área vegetada da zona litorânea é uma substancial fonte de metano, e a manutenção da mesma pelos córregos corrobora os altos valores de emissão em estudos de lagos boreais (Smith e Lewis, 1992; Juutinen *et al.*, 2003). A vegetação mantida pelo córrego, mesmo em períodos de baixo índice pluviométrico como ocorreu em nosso estudo, justifica altos valores de emissão das câmaras próximas a margem, principalmente quando as mesmas recebiam a influência do córrego.

As câmaras (Figura 18) que receberam a influência da margem relacionada ao córrego (câmaras 59, 58 e 57) apresentaram uma variabilidade espacial e temporal extremamente contundentes. Quando isoladas em uma visão temporal, as demais câmaras não variaram muito ao longo do tempo, com exceção da câmara 52 que, no final da estação obteve um incremento, possivelmente por sua posição próxima a margem.

Em uma visão espacial, as câmaras posicionadas em menores profundidades e que receberam maior influência da margem, sobretudo na presença de um córrego, obtiveram elevados valores de emissão. As câmaras de maiores valores de emissão (câmara 59 e 58) emitiram em conjunto cerca de oito vezes mais metano do que todas as demais câmaras juntas, demonstrando a íntima relação das emissões com os componentes da bacia de drenagem. Essa relação denota que, em se tratando de emissões de metano, a variabilidade espacial pode romper com os limites de seu domínio espacial e afetar a variabilidade temporal dos fluxos.

8. CONCLUSÃO

As emissões de metano para atmosfera não foram positivamente relacionadas com o baixo índice de pluviosidade acumulada ocorrido durante o estudo, e as baixas velocidades do vento durante o período de amostragem também não apresentaram correlação com o fluxo total de metano.

As emissões foram pouco afetadas pela temperatura do ar, mas apresentaram uma relação negativa com a pressão atmosférica e positiva com a umidade do ar.

As emissões de metano aumentaram com o decorrer do verão, e o fluxo de ebulição regeu as emissões durante os setenta dias de amostragem.

A variabilidade temporal em nosso estudo foi mais influenciada pelos fatores espaciais do que pelos fatores meteorológicos. Nosso estudo demonstrou que a variabilidade espacial em zona litorânea é extremamente importante, e que pode romper com os limites espaciais e suplantar a variabilidade temporal com altos valores de emissão.

A distância da margem em relação ao centro do transecto e sua ligação com maiores emissões ficou clara em nosso estudo; o que denota a importância do conhecimento da bacia de drenagem e outros componentes, como córregos e riachos, na diferenciação intra-lagunar e inter-lagunar das emissões de metano e sua resposta às crescentes transformações climáticas.

Em um cenário de prováveis mudanças climáticas, compreender a ação do mesmo na bacia de drenagem dos lagos boreais será útil no entendimento das emissões de metano. Nosso estudo demonstrou que cada lago pode responder aos fatores meteorológicos de forma singular. Os componentes da margem, como os córregos e as características da margem, influenciaram substancialmente nas emissões, e sua resposta às crescentes transformações climáticas podem afetar as emissões de metano, como ocorreu no passado.

9. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- Arvola, L., Kortelainen, P., Bergströmb, I., Kankaala, P., Ojala, A., Pajunen, H., Käki, T., Mäkelä, S., Rantakari, M. (1997). *Carbon pathways through boreal lakes: A multi-scale approach (CARBO)*. Understanding Global System, 97-106.
- Bastviken, D., Ejlertson, J., Sundh, I., Tranvik, L. (2003). *Methane as a source of carbon and energy for lake pelagic food webs*. Ecology, 84:969-981.
- Bastviken, D., Cole, J., Pace, M., Tranvik, L. (2004). *Methane emissions from lakes: Dependence of lake characteristics, two regional assessments, and a global estimate*. Global Biogeochemical Cycles, 18:1-12.
- Bastviken, D. *Methane*. (2009). Encyclopedia of Inland Waters. Elsevier, 2: 783-805.
- Bastviken, D., Santoro, A., Marotta, H., Pinho L., Calheiros, D., Crill, P., Prast, A. *Methane emissions from Pantanal, South America, during the Low Water Season: Toward More Comprehensive Sampling*. (2010). Environmental Science & Technology, 44: 5450-5455.
- Bastviken, D., Tranvik, L., Downing, J., Crill, P., Enrich-Prast, A. (2011). *Freshwater methane emissions offset the continental carbon sink*. Science, 331:50.
- Benoy, G, Cash, K., McCauley, E., Wrona, F. (2007). *Carbon dynamics in lakes of the boreal forest under a changing climate*. Environ. Rev., 15: 175-189.
- Bergamaschi, P., M. Braeunlich., T. Marik., Brenninkmeijer, C.A.M. (2000). *Measurements of the carbon and hydrogen isotopes of atmospheric methane at Izana, Tenerife: Seasonal cycles and synoptic-scale variations*. J. Geophys. Res., 105: 14531–14546.
- Caraco, N., Bauer, J., Cole, J., Petsch, S., Raymond, P. (2010). *Millennial-aged organic carbon subsidies to a modern river food web*. Ecology, 91: 2385-2393.

- Casper, P., Maberly, S., Hall, G., Finlay, B. (2000). *Fluxes of methane and carbon dioxide from a small productive lake to the atmosphere*. *Biogeochemistry*, 49:1-19.
- Cicerone, R.J., Oremland, R.S. (1988). *Biogeochemical Aspects of Atmospheric Methane*. *Global Biogeochemical Cycles*, 2: 299-327.
- Craig, H., Chou, C. (1982). *Methane: the record on polar ice cores*. *Geophys. Res. Lett.*, 9: 447-481.
- Dlugokencky, E., Bruhwiler, L, White, J., Emmons, L, Novelli, P., Montzka, S., Masarie, K., Lang, P., Crotwell, A., Miller, J., Gatti, L. (2009). *Observational constraints on recent increases in the atmospheric CH₄ burden*. *Geophys. Res. Lett.*, 36.
- Eiler, A., Beier, S., Sävström, C., Karlsson, J., Bertilsson, S. *High Ratio of Bacteriochlorophyll Biosynthesis Genes to Chlorophyll Biosynthesis Genes in Bacteria of Humic Lakes*. (2009). *Applied and Environmental Microbiology*, 75: 7221.
- Enrich-Prast, A., Bastviken, D. (2009). *Plankton of the Inland*. Elsevier, 1: 1-83.
- Fearnside, P. (2008). *Hidrelétricas como "fábricas de metano": o papel dos reservatórios em áreas de floresta tropical na emissão de gases de efeito estufa*. *Oecologia Brasiliensis*, 12: 100-115.
- Fendinger, N., Adams, D., Glotfelty, D. (1992). *The role of gas ebullition in the transport of organic contaminants from sediments*. *Sci. Total Environ.*, 112:189-201.
- Frankenberg, C., Meirink, J. F., van Weele, M., Platt, U., Wagner, T. (2005). *Assessing methane emission from global space-borne observation*. *Science*, 308: 1010–1014.
- Frankenberg, C., Meirink, J. F., Bergamaschi, P., Goede, A. P. H., Heimann, M., Körner, S., Platt, U., van Weele, M., Wagner, T. (2006). *Satellite cartography of atmospheric methane from SCIAMACHY on board EMVISAAT: Analysis of the years 2003 and 2004*. *J. Geophys. Res.*, 111:10.1029/2005JD006235.

- Frankenberg, C., Aben, I., Bergamaschi, P., Dlugokencky, E., van Hees, R., Houweling, S., van der Meer, P., Snel, R., Tol, P. (2011). *Global column-averaged methane mixing ratios from 2003 to 2009 as derived from SCIAMACHY: Trends and variability*. J. Geophys. Res., 116. D04302.
- Fung, I., John, J., Lerner, J., Matthews, E., Prather, M., Steele, L., Fraser, P. (1991). *Three-dimensional model synthesis of the global methane cycle*. Journal of Geophysical Research, 96: 13033-13165.
- Google Earth. (2013). *US Department of State Geographer – Google Image Landsat Data SIO, NOAA, US Navy, NGA and GEBCO*.
- Graedel, T., McRae, J. (1980). *On the possible increase of the atmospheric methane and carbon monoxide concentrations during the last decade*. Geophys. Res. Lett., 7: 977 – 979.
- Hasse, L. (1963). *On the cooling of the sea surface by evaporation and the heat exchange*. Tellus, 4:363-366.
- Hope, D., Kratz, T., Riera, J. (1996). *Relationship between PCO₂ and dissolved organic carbon in northern Wisconsin lakes*. J. Environ. Qual., 25:1495-1510.
- Huttunen, J., Alm, J., Liikanen, A., Juutinen, S., Larmola, T., Hammar, T., Silvola, J., Martikainen, P. (2003). *Fluxes of methane, carbon dioxide and nitrous oxide in boreal lakes and potential anthropogenic effects on the aquatic greenhouse gas emission*. Chemosphere, 52: 609-621.
- Huttunen, J., Alm, J., Saarijärvi, E., Lappalainen, K., Silvola, J., Martikainen, P. (2003). *Contribution of winter to the annual CH₄ emission from a eutrophied boreal lake*. Chemosphere, 50: 247-250.
- IPCC (Painel Intergovernamental sobre Mudanças Climáticas). (2007). *Climate Change: The Physical Science Basis. Working Group I to the Fourth Assessment Report of the Intergovernmental Panel on Climate Change*. Chapter 7. AR4, 1:499 - 588.

- IPCC (Painel Intergovernamental sobre Mudanças Climáticas). (2013). *Climate Change: The Physical Science Basis. Working Group I to the Fifth Assessment Report of the Intergovernmental Panel on Climate Change*. Chapter 6. AR5, 1:465 – 570.
- Jonsson, A., Meili, M., Bergström, A., Jansson, M. (2001). *Whole-lake mineralization of allochthonous and autochthonous organic carbon in a large humic lake (Örträsket, N. Sweden)*. *Limnol. Oceanogr.*, 46:1691-1700.
- Juutinen, S., Alm, J., Martikainen, P., Silvola, J. (2001). *Effects of spring flood and water level draw-down on methane dynamics in the littoral zone of boreal lakes*. *Freshwater Biology*, 46: 855-869.
- Juutinen, S., Alm, J., Larmola, T. (2003). *Major implication of the littoral zone from methane release from boreal lakes*. *Global Biogeochemical Cycles*, 17: 1117.
- Juutinen, S., Rantakari, M., Kortelainen, P., Huttunen, J., Larmola, T., Alm, J., Silvola, J., Martikainen, P. (2009). *Methane dynamics in different boreal lake types*. *Biogeosciences*, 6: 209-223.
- Kankaala, P., Bergström, I. (2004). *Emission and oxidation of methane in "Equisetum fluviatile" stands growing on organic sediment and sand bottoms*. *Biogeochemistry*, 67:21-37.
- Kankaala, P., Ojala, A., Käki, T. (2004). *Temporal and spatial variation in methane emissions from a flooded transgression shore of a boreal lake*. *Biogeochemistry*, 68: 297-311.
- Lassey, K.R., Lowe, D.C., Manning, M.R. (2000). *The trend in atmospheric methane $\delta^{13}\text{C}$ and implications for isotopic constraints on the global methane budget*. *Global Biogeochem. Cycles*, 14: 41–49.
- Lima, I. (2005). *Biogeochemical distinction of methane releases from two Amazon hydroreservoirs*. *Chemosphere*, 59: 1697-1702.

- Liss, P., Balls, P., Martinelli, F., Coantic, M. (1981). *The effect of evaporation and condensation on gas transfer across an air-water interface*. *Oceanologica Acta*, 4: 129-138.
- MacIntyre, S., Jonsson, A., Jansson, M., Aberg, J., Turney, D., Miller, S. (2010). *Buoyancy flux, turbulence and the gas transfer coefficient in a stratified lake*. *Geophysical Research Letters* 37: 1-5 (L24604).
- Madhav, V., Machavaram, R., Krishnamurthy, V. (1995). *Earth surface evaporative process: A case study from the Great Lakes region of the United States based on deuterium excess in precipitation*. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 59:4279-4283.
- Marotta, H., Duarte, C., Pinho, L., Enrich-Prast, A. (2010). *Rainfall leads to increased $p\text{CO}_2$ in Brazilian coastal lakes*. *Biogeosciences*, 7: 1607-1614.
- Marotta, H., Fontes, M., Petrucio, M. (2012). *Natural events of anoxia and low respiration index in oligotrophic lakes of the Atlantic Tropical Forest*. *Biogeosciences*, 9: 2879–2887.
- Marotta, H., Ricci, R., Sampaio, P., Mello, P., Enrich-Prast, A. (2012). *Variações de curto prazo do metabolismo e da $p\text{CO}_2$ na Lagoa Rodrigo de Freitas: elevado dinamismo em um ecossistema tropical urbano*. *Oecologia Australis*, 16: 391-407.
- Mattson, M., Likens, G. (1993). *Air pressure and methane fluxes*. *Nature*, 347: 718-719.
- Melton, J., Wania, R., Hodson, E., Poulter, B., Ringeval, B., Spahni, R., Bohn, T., Avis, C., Beerling, D., Chen, G., Eliseev, A., Denisov, S., Hopcroft, P., Lettenmaier, D., Riley, W., Singarayer, J., Subin, Z., Tian, H., Zürcher, S., Brovkin, V., Bodegom, P., Kleinen, T., Yu, Z., Kaplan, J. (2013). *Present state of global wetland extent and wetland methane modelling: Conclusions from a model intercomparison project (WETCHIMP)*. *Biogeosciences*, 10: 753-788.

- Mitchell, L., Brook, E., Sowers, T., McConnell, J., Taylor, K. (2011). *Multidecadal variability of atmospheric methane*. J. Geophys. Res. Biogeosciences, 166: 1000-1800.
- Moosavi, S., Crill, P. (1997). *Controls on CH₄ and CO₂ emissions along two moisture gradients in the Canadian Boreal zone*. J. Geophys. Res., 102: 261-277.
- Nisbet, E., Weiss, R. (2010). *Top-Down versus Bottom-Up*. Science, 328:1241- 1243.
- Peixoto, R., Silva, F., Marotta, H., Prast, A., Bastviken, D. (Submitted to PLOS ONE). *Within-lake spatial versus day-to-day variability of CH₄ emission in a tropical lake – towards optimized efforts for representative flux measurements*.
- Ragotzkie, R. (1978). *Heat budgets of lakes*. Springer, 1:1-18.
- Rasmussen, R., Khalil, M. (1981). *Atmospheric methane in the recent and ancient atmospheres: concentrations, trends and the interhemispheric gradient*. J. Geophys. Res, 89: 11599 – 11605.
- Rantakari, M., Kortelainen, P. (2005). *Interannual variation and climatic regulation of CO₂ emission from large boreal lakes*. Global Change Biology, 11; 1368-1380.
- Reeburgh, W. (2007). *Global Methane Biogeochemistry*. Treatise on Geochemistry. Elsevier, 1-32.
- Rigby, M., Prinn, R., Fraser, P., Simmonds, P., Langenfelds, R., Huang, J., Cunnold, D., Steele, L., Krummel, P., Weiss, R., O'Doherty, S., Salameh, P., Wang, H., Harth, C., Mühle, J., Porter, L. (2008). *Renewed growth of atmospheric methane*. Geophys. Res. Lett., 35.
- Roulet, N., Crill, P., Comer, T., Dove, A., Boubonniere, R. (1992). *Low boreal wetlands as a source of atmospheric methane*. J. Geophys. Res., 97:3739-3749.

- Sapart, C., Monteli, G., Prokopiou, M., van de Wal, R., Kaplan, J., Sperlich, P., Krumhardt, K., van der Veen, C., Houweling, S., Krol, M., Blunier, T., Sowers, T., Martinerie, P., Witrant, E., Dahl-Jensen, D., Röckmann, T. (2012). *Natural and anthropogenic variations in methane sources during the past two millennia*. *Nature*, 490: 85–88.
- Schindler, D., Bayley, S., Parker, B. (1996). *The effects of climatic warming on the properties of boreal lakes and streams at the Experimental Lakes Area, northwestern Ontario*. *Limnol. Oceanogr.*, 41: 1004-1017.
- Schindler, D., Curtis, J., Bayley, S., Parker, B., Beaty, K., Stainton, M. (1997). *Climate-induced changes in the dissolved organic carbon budgets of boreal lakes*. *Biogeochemistry*, 36:9-28.
- Scout, H., Hemley, R., Mao, H., Herschbach, D., Fried, L., Howard, W., Bastea, S. (2004). *Generation of methane in the Earth's mantle: In situ high pressure-temperature measurements of carbonate reduction*. *PNAS*, 39: 14023- 14026.
- Segers, R. (1998). *Methane production and methane consumption: a review of processes underlying wetland methane fluxes*. *Biogeochemistry*, 41:23-51.
- Shindell, D., Faluvegi, G., Kock, D., Schmidt, G., Unger, N., Bauer, S. (2009). *Improved attribution of climate forcing to emissions*. *Science*, 326:239-246.
- Simpson, I. J., F. S. Rowland, S. Meinardi, and D. R. Blake. (2006). *Influence of biomass burning during recent fluctuations in the slow growth of global tropospheric methane*. *Geophys. Res. Lett.* 33: L22808.
- SMHI. (2013). *Instituto de Meteorologia e Hidrologia da Suécia*. <http://www.smhi.se/en> em 13/11/2013. Página mantida pela SMHI.
- Smith, L., Lewis, W. (1992). *Seasonality of methane emissions from five lakes and associated wetlands of the Colorado Rockies*. *Global Biogeochem. Cycles*, 6:323-338.

- Sobek, S., Algesten, G., Bergström, A., Mats, J., Tranvik, L. (2003). *The catchment and climate regulation of pCO₂ in boreal lakes*. *Global Change Biology*, 9: 630-641.
- Sobek, S., Tranvik, L., Prairie, Y., Kortelainen, P., Cole, J. (2007). *Patterns and regulation of dissolved organic carbon: An analysis of 7,500 widely distributed lakes*. *Limnol. Oceanogr.*, 52: 1208-1219.
- Staeher, P., Jensen, K. (2007). *Temporal dynamics and regulation of lake metabolism*. *Limnology and Oceanography*, 52:108–120.
- Sussmann, R., Forster, F., Rettinger, M., Bousquet, P. (2012). *Renewed methane increase for five years (2007–2011) observed by solar FTIR spectrometry*. *Atmos. Chem. Phys.*, 112: 4885–4891.
- Tranvik, L.; Downing, J.; Cotner, J.; Loiselle, S., Striegl, R.; Ballatore, T.; Dillon, P.; Finlay, K.; Fortino, K.; Knoll, L.; Kortelainen, P.; Kutser, T.; Larsen, S.; Laurion, I.; Leech, D.; McCallister, S.; McKnight, D.; Melack, J.; Overholt, E.; Porter, J.; Prairie Y.; William, R.; Roland, F.; Sherman, B.; Schindler, D.; Sobek, S.; Tremblay, A.; Vanni, M.; Verschoor, A.; von Wachenfeldt, E. *Lakes and reservoirs as regulators of carbon cycling and climate*. (2009). *Limnology and Oceanography*, 54: 2298–2314.
- van der Werf, G. R., et al., (2010). *Global fire emissions and the contribution of deforestation, savanna, forest, agricultural, and peat fires (1997–2009)*. *Atmos. Chem. Phys.*, 10: 11707–11735.
- van Groenigen, K., Osenberg, C., Hungate, B. (2011). *Increased soil emissions of potent greenhouse gases under increased atmospheric CO₂*. *Nature*, 475: 214–216.
- Walter, K., Zimov, S., Chanton, J., Verbyla, D., Chapin III, F. (2006) *Methane bubbling from Siberian Thaw Lakes as a positive feedback to climate warming*. *Nature*, 443:71–75.

- Wanninkhof, R. (1992). *Relationship between wind-speed and gas exchange over the ocean*. Journal of Geophysical Research, 97:7373-7382.
- Weyhenmeyer, G., Karlsson, J. (2009). *Nonlinear response of dissolved organic carbon concentrations in boreal lakes to increasing temperatures*. Limnol. Oceanography, 54:2513-2519.
- Wetzel, R. (1992). *Gradient-dominant ecosystems: Sources and regulatory functions of dissolved organic matter in freshwater ecosystems*. Hydrobiology, 229:181-198.
- Wetzel, R. (2001). *Limnology Lake and River Ecosystems*. Academic Press.
- Wolfe, R. (2004). *Pistola di Volta*. ASM News, 70: 15 – 18.
- Xiao, Y., Jacob, D. J., Wang, J. S., Jennifer, A. L., Paul, I. P., Parvatha, S., Robert, M. Y., Glen, W. S., Donald R. B., David, G. S. (2004). *Constraints on Asian and European sources of methane from CH₄-C₂H₆-Co correlation in Asian outflow*. J. Geophys. Res., 109:10.
- Zheng, H., Zhao, X., Zhao, T., Chen, F., Xu, W., Duan, X., Wang, X., Ouyang, Z. (2011). *Spatial-temporal variations of methane emissions from the Ertan hydroelectric reservoir in southwest China*. Hydrological Processes, 25:1391-1396.