



UNIVERSIDADE DO ESTADO DA BAHIA – UNEB
DEPARTAMENTO DE CIÊNCIAS EXATAS E DA TERRA- CAMPUS I
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA APLICADA

MYLENA PAIVA DOS SANTOS

**UTILIZAÇÃO DE ISÓTOPOS ESTÁVEIS DE CARBONO EM CORAIS
DO ATLÂNTICO SUL TROPICAL: UMA AVALIAÇÃO DO IMPACTO DO
AUMENTO DE CO₂ ATMOSFÉRICO DE ORIGEM ANTRÓPICA EM
ECOSSISTEMAS MARINHOS.**

SALVADOR

2023

MYLENA PAIVA DOS SANTOS

**UTILIZAÇÃO DE ISÓTOPOS ESTÁVEIS DE CARBONO EM CORAIS DO
ATLÂNTICO SUL TROPICAL: UMA AVALIAÇÃO DO IMPACTO DO AUMENTO
DE CO₂ ATMOSFÉRICO DE ORIGEM ANTRÓPICA EM ECOSISTEMAS
MARINHOS.**

Dissertação apresentada ao
programa de Pós-Graduação em Química
Aplicada da Universidade do Estado da
Bahia, orientada pelo Prof. Dr. Natan
Silva Pereira como parte dos requisitos
para obtenção do título de Mestre em
Química. Área: Química Ambiental/
Geoquímica.

SALVADOR

2023

FICHA CATALOGRÁFICA
Biblioteca Professor **Edivaldo Machado Boaventura - UNEB – Campus I**
Bibliotecária: Célia Maria da Costa – CRB5/918

S237u Santos, Mylena Paiva dos

Utilização de isótopos estáveis de carbono em corais do Atlântico sul tropical: uma avaliação do impacto do aumento do CO₂ atmosférico de origem antrópica em ecossistema marinho / Mylena Paiva dos Santos. – Salvador, 2023.
83 f.: il.

Orientador: Natan Silva Pereira.

Dissertação (Mestrado Acadêmico). Universidade do Estado da Bahia. Departamento de Ciências Exatas e da Terra. Programa de Pós-Graduação em Química Aplicada – PGQA. Campus I. 2023.

Contém referências e anexos.

1. Ecologia marinha – Atlântico sul, Oceano, Região. 2. Mudanças climáticas. 3. Aquecimento global. 4. Isótopos estáveis. 5. Dióxido de carbono atmosférico – Aspectos ambientais. I. Pereira, Natan Silva. II. Universidade do Estado da Bahia. Departamento de Ciências da Vida. Campus I. IV. Título.

CDD: 547

MYLENA PAIVA DOS SANTOS

UTILIZAÇÃO DE ISÓTOPOS ESTÁVEIS DE CARBONO EM CORAIS DO
ATLÂNTICO SUL TROPICAL: UMA AVALIAÇÃO DO IMPACTO DO AUMENTO
DE CO₂ ATMOSFÉRICO DE ORIGEM ANTRÓPICA EM ECOSSISTEMAS
MARINHOS.

Dissertação apresentada ao
programa de Pós-Graduação em Química
Aplicada da Universidade do Estado da
Bahia, como parte dos requisitos para
obtenção do título de Mestre em
Química. Área: Química Ambiental/
Geoquímica.

APROVADA EM ____/____/____.

BANCA EXAMINADORA

PROF. DR. NATAN SILVA PEREIRA (ORIENTADOR)
UNIVERSIDADE DO ESTADO DA BAHIA

PROF. DR. MADSON DE GODOI PEREIRA (MEMBRO INTERNO)
UNIVERSIDADE DO ESTADO DA BAHIA

PROF. DR. RUY KENJI PAPA DE KIKUCHI (MEMBRO EXTERNO)
UNIVERSIDADE FEDERAL DA BAHIA

AGRADECIMENTOS

Agradeço a Deus por tudo, pelo privilégio de viver mais uma etapa acadêmica, pela sua fidelidade e seu cuidado durante toda a minha vida.

Ao meu querido orientador, Prof. Dr. Natan Pereira, grande pesquisador, professor e um exemplo de ser humano. Marcou a minha vida com muito conhecimento desse campo até então desconhecido por mim, muita generosidade. Faltam palavras para agradecer a Deus pela sua existência. Muito, Muito, Muito Obrigada!

Ao Prof. Dr. Cristiano Mazur Chiessi e Dr. Stefano Crivellari, por apoiarem esse projeto possibilitando a execução das análises isotópicas, por me receberem tão bem no Laboratório de Paleoceanografia e Paleoclimatologia da Escola Artes, Ciências e Humanidades da Universidade de São Paulo e por compartilhar comigo algo precioso, o conhecimento.

Ao meu amado esposo Ademário, obrigada por acreditar em mim, por permanecer ao meu lado sempre. A minha alegria, meu maior amor, minha filha Agnes, por ela eu sou mais forte.

Aos meus pais, amados, Adilson e Iracilda, sempre dispostos a investir em mim. Tudo que já conquistei e ainda vou conquistar eu devo a vocês. Muito obrigada por tudo. Ao meu querido irmão Álvaro e a sua família, muito obrigada pelo apoio e cuidado.

À minha sogra Marli, por inúmeras vezes auxiliar ficando com minha filha para que eu pudesse estudar, ir ao laboratório. Sempre disposta a me ajudar. Ao meu sogro Nascimento, pelo apoio sempre que necessário. Aos meus Cunhados e suas famílias muito obrigada pelo acolhimento.

À toda a minha querida família que é enorme, por sempre me apoiar e acreditar em mim. Por todo amor e cuidado.

As minhas amigas que tornaram as disciplinas mais leve e mais divertida, Carol, Jéssica e Fabrina, obrigada por compartilhar palavras de incentivo e coragem. Aos amigos que não abandonam desde a graduação e também no mestrado, Alex, Mônica e Thainá. Vocês são do céu.

A todos que contribuíram nessa linda jornada, muito Obrigada!

Ao Programa de Pós-Graduação em Química Aplicada PGQA, obrigada por existir e possibilitar essa experiência.

À FAPESB pela bolsa concedida.

Enfim, sinto-me grata, muito grata.

RESUMO

Exoesqueleto de corais contém importantes registros geoquímicos (*e.g.* isótopos estáveis de O e C) que podem ser utilizados como *proxies* para variáveis ambientais (*e.g.* temperatura da superfície do mar - TSM, salinidade, poluição). Assim, os corais funcionam com arquivos naturais, possibilitando reconstruções históricas em alta resolução (*i.e.* intervalo de meses ou semanas) de condições ambientais e climáticas de regiões tropicais. Isótopos estáveis de carbono ($\delta^{13}\text{C}$) têm sido utilizados como diferentes *proxies* dentre os quais se destaca a avaliação da mudança na composição isotópica do CO_2 atmosférico devido a queima de combustível fóssil, fenômeno conhecido como Efeito Suess. Os principais objetivos dessa proposta são: (i) acessar múltiplos registros de $\delta^{13}\text{C}$ com base em corais da costa do Brasil e da ilha oceânica do Atol das Rocas para elaboração de séries temporais e avaliação dos padrões de curto e longo prazo; (ii) investigar a influência do CO_2 de origem fóssil nas séries temporais de $\delta^{13}\text{C}$ nos corais avaliados. Nesta pesquisa foram utilizados registros de $\delta^{13}\text{C}$ de corais da espécie *Siderastrea stellata*, coletados nas regiões costeiras de Açúcar-RN, Maracajá-RN e na ilha oceânica do Atol das Rocas. Amostras em alta resolução (*i.e.* espaçamento entre 0,4 e 0,5 mm) para obtenção de carbonato de cálcio (aragonita) foram realizadas ao longo da parede do coralito dos corais e destinadas às análises de $\delta^{13}\text{C}$ e $\delta^{18}\text{O}$. Subamostras de carbonato de cálcio foram coletadas em diferentes pontos das lâminas de corais e datadas por U-Th, para determinação cronológica dos registros estudados. Os dados de U-Th revelaram que os registros de corais compreenderam dois intervalos de tempo, o mais antigo variou de 1647 a 1692 (pré-revolução industrial) e o mais recente variou de 1928 a 2018 (pós-revolução industrial). O $\delta^{13}\text{C}$ registrado nos corais avaliados neste estudo apresentaram tendências distintas entre o período anterior à revolução industrial, com tendência positiva de crescimento de 0.0224‰ por ano, enquanto os valores registrados pelos corais após a revolução industrial revelaram tendência de decréscimo no $\delta^{13}\text{C}$ de -0.0204‰ ao ano. O empobrecimento no $\delta^{13}\text{C}$ após a revolução industrial, ou Efeito Suess, representa uma ruptura no ciclo do carbono com o aumento do fluxo de CO_2 proveniente da queima de combustível fóssil para atmosfera, que iniciaram em meados do século XVIII.

Palavras-chaves: Arquivos naturais; mudanças climáticas; Isótopos estáveis;
Dióxido de carbono

ABSTRACT

Coral exoskeletons contain important geochemical records (e.g., stable isotopes of O and C) that can be used as proxies for environmental variables (e.g., sea surface temperature - SST, salinity, pollution). Thus, corals serve as natural archives, enabling high-resolution (i.e., monthly or weekly intervals) historical reconstructions of environmental and climatic conditions in tropical regions. Stable carbon isotopes ($\delta^{13}\text{C}$) have been used as different proxies, among which the assessment of changes in the isotopic composition of atmospheric CO_2 due to fossil fuel burning stands out, a phenomenon known as the Suess Effect. The main objectives of this proposal are: (i) to access multiple $\delta^{13}\text{C}$ records based on corals from the coast of Brazil and the oceanic island of Atol das Rocas to develop temporal series and evaluate short- and long-term patterns; (ii) to investigate the influence of fossil-derived CO_2 on the $\delta^{13}\text{C}$ temporal series in the assessed corals. In this research, $\delta^{13}\text{C}$ records from corals of the species *Siderastrea stellata*, collected in the coastal regions of Açú-RN, Maracajaú-RN, and the oceanic island of Atol das Rocas, were used. High-resolution samplings (i.e., spacing between 0.4 and 0.5 mm) for obtaining calcium carbonate (aragonite) were performed along the coralite wall and designated for $\delta^{13}\text{C}$ and $\delta^{18}\text{O}$ analyses. Subsamples of calcium carbonate were collected at different points on the coral's laminae and dated using U-Th for chronological determination of the studied records. The U-Th data revealed that the coral records comprised two time intervals, the oldest ranging from 1647 to 1692 (pre-industrial revolution) and the most recent ranging from 1928 to 2018 (post-industrial revolution). The $\delta^{13}\text{C}$ recorded in the corals evaluated in this study exhibited distinct trends between the pre-industrial revolution period, showing a positive growth trend of 0.0224‰ per year, while the values recorded by corals after the industrial revolution revealed a decreasing trend in $\delta^{13}\text{C}$ of -0.0204‰ per year. The depletion of $\delta^{13}\text{C}$ after the industrial revolution, or the Suess Effect, represents a disruption in the carbon cycle with the increased CO_2 flux from fossil fuel burning to the atmosphere, which began in the mid-18th century.

Keywords: Natural archives; climate change; Stable isotopes; Carbon dioxide.

LISTAS DE FIGURAS

- Figura 1-Colônia de *Siderastrea stellata* na piscina natural Falsa Barreta, no Atol das Rocas (PEREIRA, 2015) 20
- Figura 2- Anatomia básica de corais coloniais. Foto mostrando pólipos conectados pelo cenossarco (foto de *Montastraea cavernosa*, créditos: Laura Marangoni); representação esquemática da foto e esquema do tecido aboral, com destaque para o sítio de calcificação (adaptada). Fonte: Coral Vivo, (2016). 22
- Figura 3-Visão geral dos quatro principais fatores que impactam a geoquímica do fluido calcificante de coral (CF): (a) química da água do mar (preto); (b) transporte passivo de íons via difusão e vacúolos invaginados (azul); (c) transporte ativo por vias transcelulares como a bomba Ca-ATPase, ligada à DIC metabólica (mCO_2) e produção de ATP pela respiração e fotossíntese de zooxantelas, respectivamente (vermelho); e (d) Fracionamento de Rayleigh durante a calcificação (tan). Para os principais cátions e ânions, a notação é a seguinte: (a^*) concentração na água do mar a um pH de 8,1 (em mmol/kg, arredondado para um algarismo significativo; valores aproximam-se da estequiometria típica do oceano aberto, por exemplo, Millero , 1974); (b^*) como em (a^*), devido ao transporte passivo de íons 1:1, mas agora expresso como razões estequiométricas em relação a 1 mol de $CaCO_3$ (acredita-se que os íons entre colchetes desempenham um papel menor nas reações de carbonato de coral); (c^*) o impacto relativo da bomba Ca-ATPase na geoquímica do CF, quando conhecido (Marchitto et al., 2018; McCulloch et al., 2017); (d^*) impacto da calcificação na concentração de cátions principais cuja substituição de Ca^{2+} é usada para paleo proxy(s), com base na partição de cada um entre as fases fluida e aragonita . Arte do pólipo por E.V. junco. (THOMPSON, 2022) 24
- Figura 4-- Diagrama de energia potencial para interações entre átomos de hidrogênio. Em grandes distâncias interatômicas, os átomos são dissociados. Como os dois átomos (H e H, H e D, ou D e D) aproximam um do outro, eles são influenciados por uma força atrativa, e a energia potencial cai, atingindo um mínimo (o fundo do poço de energia potencial) na distância interatômica correspondente a uma molécula diatômica estável. Em distâncias interatômicas muito próximas, as forças repulsivas tornam-se maiores que as forças atrativas, e a energia potencial aumenta novamente. As linhas horizontais representam os níveis de energia vibracional mais baixos para as moléculas H_2 e D_2 . A energia do ponto zero (mostrado para H-H como a linha vertical grossa com seta dupla) é a diferença entre a energia nível no fundo do poço e o primeiro nível de energia vibracional permitido e é igual ao nível vibracional energia que uma molécula possui no zero absoluto. A energia necessária para dissociar o H_2 molecular, representada por finas linhas verticais com setas duplas, é menor do que o necessário para dissociar a molécula D_2 , porque D_2 tem uma energia de ponto zero mais baixa (HOEFS 2018). 28

Figura 5- O registro geológico dos valores de $\delta^{13}\text{C}$ permaneceu essencialmente constante ao longo de aproximadamente 3,5 bilhões de anos. Registro geológico $\delta^{13}\text{C}$ (esquerda) e valores $\delta^{13}\text{C}$ modernos de carbono inorgânico e biomassa de diversos táxons (à direita). Campos cinza claro representam o intervalo de medições geológicas $\delta^{13}\text{C}$ de Schidlowski. Campos cinza escuro representam intervalos de confiança de 95% para suavizar análises de geologia. Dados de $\delta^{13}\text{C}$ de Krissansen-Totton et al. e referências nele contidas. Valores modernos de $\delta^{13}\text{C}$ de Schidlowski. As barras são coloridas da seguinte forma: preto, reservatórios geológicos; verde escuro, plantas terrestres; luz verde, algas verdes; cerceta, cianobactérias; outros taxa, amarelo. Os níveis qualitativos de O_2 são indicados por tons de azul, com tons indicando níveis mais baixos de O_2 e tons mais escuros indicando níveis mais altos. Níveis de O_2 . O Grande Evento de Oxidação (GOE) e Evento de Oxidação Neoproterozóica (NOE) são indicados por barras azuis. O primeiro aparecimento potencial de cianobactérias é interpretado a partir dos mais antigos sedimentos oxidados conhecidos; de algas eucarióticas, de fósseis de algas interpretados mais antigos e datação por relógio molecular; de plantas terrestres, desde as mais antigas fósseis de pólen interpretados e datação por relógio molecular (GARCIA; CAVANAUGH; KACAR, 2021). 32

Figura 6- Modelo fisiológico para calcificação de corais. Ca^{2+} -ATPase adiciona Ca^{2+} e remove prótons do fluido calcificante, elevando seu pH. O CO_2 se difunde e reage com H_2O e OH^- para produzir CO_3^{2-} . Grande parte desse transporte de íons pode realmente ocorrer através das membranas dos vacúolos (vac) que transferem água do mar através das células do epitélio basal. A água do mar também pode atingir o espaço de calcificação por difusão através do esqueleto poroso e canais pericelulares (PC) entre as células epiteliais. Fonte: (COHEN; MCCONNAUGHEY, 2003) 35

Figura 7- Modelo cinético - Calcificação à base de CO_2 e algumas consequências para o oxigênio isótopos. O CO_2 se difunde através da membrana celular e reage com (H_2O e OH^-) para produzir (HCO_3^-), que precipita como CaCO_3 . Números adjacentes a espécies químicas estimam seus valores de d^{18}O em relação ao VPDB. O DIC também pode entrar no espaço de calcificação através transporte de fluidos. B d^{18}O estimado de DIC formado pela reação de CO_2 com (H_2O e OH^-), mostrado como uma barra vertical a 25°C . Equilíbrio dos valores de d^{18}O para CO_2 gasoso e aragonita em equilíbrio com água (a temperaturas de $0-30^\circ\text{C}$) são mostradas como linhas inclinadas. Os corais são representados em uma faixa sombreada que se estende desde o equilíbrio para aragonita para 5‰ empobrecido. Todos os valores são relativos ao VPDB. 36

Figura 8- Esquema simplificado do ciclo global do carbono. Os números pretos e as setas indicam a massa do reservatório em PgC e os fluxos de troca em PgC/ano antes da Era Industrial. As setas vermelhas e os números mostram as mudanças anuais do fluxo "antropogênico" calculadas durante o período de 2000-2009. Gráfico de AR5-Cap.6-Fig.6.1. 38

Figura 9- A história do CO_2 atmosférico de volta a 420 kyr atrás, conforme registrado pelo gás contido no núcleo de gelo Vostok da Antártida. A razão de deutério para hidrogênio em gelo (expresso

como o termo δD) fornece um registro da temperatura do ar sobre a Antártida, com valores de δD mais negativos correspondendo a condições mais frias. A história do mundo volume de gelo baseado em dados de isótopos de oxigênio de foraminíferos bentônicos de águas profundas núcleos de sedimentos é plotado como nível do mar relativo, de modo que as eras glaciais (picos no continente volume de gelo) aparecem como mínimos do nível do mar, com uma amplitude glacial/interglacial completa para mudança do nível do mar de cerca de 120. Durante os períodos glaciais de pico, a atmosfera CO_2 é 80-100 p.p.m.v. menor do que durante os períodos interglaciais de pico, com limites inferiores que são reproduzidos em cada um dos ciclos de 100-kyr. Registros de núcleo de gelo, incluindo o registro Vostok mostrado aqui, indicam que o CO_2 atmosférico estava entre os parâmetros iniciais para mudar no término dos máximos glaciais, aproximadamente no passo com o aquecimento do Hemisfério Sul e precedendo o declínio no Volume de gelo do hemisfério Norte (SIGMAN; BOYLE, 2000)	40
Figura 10- Série história de CO_2 atmosférico – Observatório de Mauna Loa.	41
Figura 11- Emissões de CO_2 em $GtCO_2/ano$ e os cenários RCPs (IPCC, 2014).	41
Figura 12- Emissões antropogênicas globais anuais de dióxido de carbono (CO_2) (gigatonelada de equivalente de CO_2 por ano, $GtCO_2/ano$) da queima de combustível fóssil, produção de cimento e queima e outros usos da terra (FOLU), 1750–2011. (IPCC, 2014).....	43
Figura 13- O dióxido de carbono se dissolve e reage com água do mar, formando três formas inorgânicas dissolvidas de carbono: dióxido de carbono dissolvido, CO_2^* , bicarbonato, HCO_3^- , e carbonato CO_3^{2-} íons, que juntos formam dissolvidos carbono inorgânico, DIC. Para os dias atuais, a maior parte do carbono inorgânico dissolvido está na forma de íons bicarbonato. A troca atmosfera-oceano de dióxido de carbono depende da diferença na concentração dissolvida de dióxido de carbono em o oceano e a atmosfera, CO_2^{at} , que está relacionado com a solubilidade, K_0 , e a pressão parcial de dióxido de carbono, pCO_2^{at} . (WILLIAMS; FOLLOWS, 2011)	44
Figura 14- Conjuntos de dados históricos compilados para $\Delta^{14}CO_2$ (superior) e $\delta^{13}CO_2$ (inferior) de Graven et al. (2017). Valores médios anuais de $\Delta^{14}C$ são fornecidos para três bandas zonais representando o Hemisfério Norte (30–90°N), os Trópicos (30°S a 30°N) e o Hemisfério Sul (30–90°S). Média anual, valores médios globais são fornecidos para $\delta^{13}C$	47
Figura 15- Diagrama do ^{13}C no ciclo global do carbono mostrando as piscinas interagindo com o CO_2 atmosférico na escala de tempo do Período Industrial. Típico intervalos de $\delta^{13}C$ são mostrados para cada piscina (Andres et al., 2000; Bowling et al., 2008; Graven et al., 2017; Olsen et al., 2019). Média global $\delta^{13}CO_2$ foi de –8,4‰ em 2015 e –6,6‰ em 1850. Processos envolvendo fracionamento significativo são mostrados em <i>itálico</i> ; processos sem fracionamento significativo são mostrados em texto normal (GRAVEN; KEELING; ROGELJ, 2020)	48
Figura 16- Localização geográfica dos recifes onde foram coletados os registros de corais na região costeira do Rio Grande do Norte (Açu e Maracajaú) e na ilha oceânica do Atol das Rocas.	51

Figura 17- Placas das colônias de <i>S. Stellata</i> (a 18ACS-1 (Coral Sub-fossil) e b 18ACS-2 (Coral Atual, coletado vivo)) e suas respectivas radiografias digitalizadas exibindo a localização dos transectos onde as análises isotópicas foram realizadas (linhas vermelha e azul) e locais onde foram coletadas as amostras para datação U-Th (barras em laranja).	53
Figura 18- Sistema interno do dispositivo Kiel IV Carbonate. Fonte: Thermo.com	54
Figura 19- Séries temporais de $\delta^{18}\text{O}$ (painéis A e B) e $\delta^{13}\text{C}$ (painéis C e D) para a colônia 18ACS1.	59
Figura 20- Séries temporais de $\delta^{18}\text{O}$ (painéis A e B) e $\delta^{13}\text{C}$ (painéis C e D) para a colônia 18ACS2.	60
Figura 21- (a) Variações temporais de coral $\delta^{13}\text{C}$ (linhas azuis) e concentração atmosférica de CO_2 (círculos vermelhos com linhas, plotados em escala invertida no eixo y) [Keeling et al., 2001] e (b) $\delta^{13}\text{C}$ em CO_2 atmosférico (vermelho círculos com linhas) [Francey et al., 1999] durante o MWP, LIA e CWP. (DENG et al., 2017)	64
Figura 22- Compilação das séries temporais de $\delta^{13}\text{C}$ obtidos de Corais nas regiões de Açú, Maracjá e Atol das Rocas.	66
Figura 23- Comparação dos registros naturais (Corais de Açú e Testemunho de Gelo Antártica) e dados do NOAA	71

LISTA TABELAS

Tabela 1- Principais Proxies utilizadas em corais.	24
Tabela 2- Datação U/Th 18ACS1	56
Tabela 3- Estatística Básica para os isótopos $d^{13}C$ e $d^{18}C$ das colônias 18ACS1 e 18ACS2	58
Tabela 4- Comparação do $\delta^{13}C$ dos corais do Atlântico Sul e outras regiões, adaptado Pereira et al., (2018).	65

SUMÁRIO

1.INTRODUÇÃO	17
2. REFERENCIAL TEÓRICO	18
2.1. Reconstrução ambiental e climática a partir de arquivo natural	19
2.1.1 Arquivos naturais com base em corais: biologia e ecologia dos corais do grupo Scleractinia	20
1.1.1. Biodiversidade da costa brasileira.....	22
1.1.2. Taxa de Crescimento dos corais e suas implicações para reconstruções ambientais.....	23
1.1.3. Principais proxies utilizados em corais	25
1.2. Isótopos estáveis e suas aplicações	27
1.2.1. Fracionamento isotópico	29
1.2.2. Isótopos estáveis de C	30
1.2.3. Isótopos estáveis de O	32
1.2.4. Isótopos estáveis de C e O em corais	34
1.3. Dióxido de carbono na atmosfera	38
1.3.1. Variabilidade de CO ₂ ao longo da história	39
1.3.2. Principais fontes naturais	41
1.3.3. Principais fontes antrópicas.....	42
1.3.4. Fluxo de CO ₂ entre oceano e atmosfera	43
1.3.5. Assinatura isotópica do CO ₂ atmosférico.....	46
1.3.6. Efeito Suess.....	47
1.3.7. Efeito Suess registrado em arquivos naturais.....	49
3. METODOLOGIA	51
3.1. Coleta e preparo de amostra.....	51
3.2. Radiografia.....	52
3.3. Microamostragem de carbonato para análises isotópicas	53

3.4. Análises –de Isótopos Estáveis de C e O	53
3.5. Datação por U/Th e modelo de idade	55
3.6. Análise Estatística	56
3.6.1. Modelo de Idade	56
4. Resultados.....	57
4.1. Datação por U/Th e modelo de idade	57
4.2. Análise Estatística	58
4.2.1. Modelo de Idade	58
4.3. Isótopo estáveis de Oxigênio ($\delta^{18}\text{O}$) de Carbono ($\delta^{13}\text{C}$).....	58
5. Discussão	61
5.1. Isótopos estáveis dos corais de Açu.....	61
5.1.1. Assinatura do $\delta^{18}\text{O}$ e $\delta^{13}\text{C}$ no Período Pré-Industrial	61
5.1.2. Assinatura do $\delta^{13}\text{C}$ e $\delta^{18}\text{O}$ na Pós-Industrial.....	64
5.2.1. Principais forçantes do $\delta^{13}\text{C}$ em corais	67
5.2.1.1 Irradiação Solar.....	67
5.2.1.2 Heterotrofia.....	68
5.2.1.3 Efeito Suess Oceânico	68
6. Conclusão.....	71
Bibliografia	73

1.INTRODUÇÃO

Os níveis atuais (2022) de dióxido de carbono atmosférico (CO_2) de aproximadamente 419 ppm são quase 50% maiores do que as concentrações pré-industriais (DONEY et al., 2020), e a rápida taxa de crescimento não tem precedentes nos últimos 55 milhões de anos do registro geológico (GINGERICH, 2019). A fonte desse excesso de CO_2 é claramente estabelecida como sendo de origem humana, refletindo uma mistura de combustíveis fósseis antropogênicos, emissões industriais e de uso/mudança de solo (LE QUÉRÉ, et al. 2018).

Segundo Gruber, et al. (2019), desde pelo menos o final da década de 1950, evidências indicam que os oceanos absorvem aproximadamente um quarto do total das emissões antropogênicas de CO_2 . Também é bem entendido que o CO_2 adicional no oceano resulta em uma mudança total na química ácido-base da água do mar para condições mais ácidas, de pH mais baixo e estados de saturação mais baixos para minerais de carbonato usados em muitas conchas e esqueletos de organismos marinhos (ZEEBE, 2001).

As consequências ambientais e climáticas frente ao crescimento acelerado nas concentrações de CO_2 atmosférico apresentam profundas implicações para uma série de processos (e.g. biogeoquímicos, ecológicos e climáticos) que comprometem o estado atual de funcionamento da biosfera marinha e terrestre. Compreender e documentar essas mudanças apresentam caráter urgente frente às novas projeções do último relatório do Painel Intergovernamental sobre Mudança Climática (IPCC 2022). Assim, o monitoramento contínuo das concentrações de CO_2 atmosférico é essencial para observações de padrões de curto, médio e longo prazo. Entretanto, nossos registros instrumentais são escassos, cujos registros de monitoramento contínuo iniciaram na década de 1950 (KEELING, 1960).

Uma alternativa para preencher essas lacunas temporais e espaciais é a utilização de uma abordagem indireta, por meio de dados geoquímicos registrados de forma ordenada e sequencial em arquivos naturais como testemunhos de corais. (GROTTOLI, 2001).

Os corais do grupo Scleractinia aparecem como importantes candidatos para investigações climatológicas em ambientes marinhos tropicais. Os corais podem viver centenas de anos em ambientes marinhos tropicais e durante esse período, informações

geoquímicas são incorporadas em seus exoesqueletos (SCHRAG; LINSLEY, 2002). Dentre os importantes registros geoquímicos armazenados nos corais, destacam-se as razões isotópicas de carbono ($\delta^{13}\text{C}$) e oxigênio ($\delta^{18}\text{O}$) (SWART, 1983). É observado a relação inversamente proporcional entre o $\delta^{18}\text{O}$ do coral e a temperatura da água do mar, ou seja, o aumento da temperatura resulta no empobrecimento do $\delta^{18}\text{O}$ e a diminuição da temperatura levaria a valores mais enriquecidos no $\delta^{18}\text{O}$ (EAKIN; GROTTOLI, 2006; SWART et al., 1996).

É conhecido pela literatura que o $\delta^{13}\text{C}$ dos corais é controlado por mecanismos fisiológicos (WEBER; WOODHEAD, 1970), efeitos cinéticos (McCONNAUGHEY, 1989) e pH (ADKINS et al., 2003). Adicionalmente, é influenciado por modificações na taxa de crescimento, insolação e outros fatores que interferem na relação simbiótica entre corais e zooxantelas (DASSIÉ; LEMLEY; LINSLEY, 2013; SWART et al., 2010), causando assim uma variação anual no $\delta^{13}\text{C}$ do esqueleto do coral.

Tendências de longo prazo para diminuição do $\delta^{13}\text{C}$ dos corais tem sido bem documentadas e relacionadas ao aumento do $^{12}\text{CO}_2$ antropogênico nos oceanos conhecido como Efeito Suess (OLSEN et al., 2006) isso ocorre porque, mudanças na composição isotópica do CO_2 atmosférico afeta diretamente a composição isotópica do carbono inorgânico dissolvido (CID) dos oceanos, através da interação na interface do sistema oceano-atmosfera (REVELLE; SUESS, 1957). Tais mudanças isotópicas podem ser registradas por arquivos naturais, dentre eles, os corais são fortes candidatos para a avaliação das condições ambientais pelas características de formação do exoesqueleto e sua interação com a água do mar.

Dessa forma, este trabalho teve como objetivo utilizar registros de $\delta^{13}\text{C}$ em corais do Atlântico Sul Tropical para avaliar mudanças na composição isotópica do CO_2 atmosférico devido a queima de combustível fóssil ao longo dos últimos séculos. Para isso foram utilizados múltiplos registros de $\delta^{13}\text{C}$ com base em corais de regiões costeiras do estado do Rio Grande do Norte e da ilha oceânica do Atol das Rocas para elaboração de séries temporais e avaliação dos padrões de curto e longo prazo; Estimar a contribuição do CO_2 de origem fóssil registrados nos corais.

2. REFERENCIAL TEÓRICO

2.1.Reconstrução ambiental e climática a partir de arquivo natural

Com o avanço da sociedade, em suas diversas áreas, notou-se a necessidade de não só entender sobre a história passada e seus principais acontecimentos, mas também sobre a nossa história climática e ambiental, a fim de avaliarmos e nos posicionarmos corretamente com relação às medidas que devem ser adotadas no presente. A fim de garantir o equilíbrio e manutenção das condições climáticas e ambientais naturais do sistema Terra.

O monitoramento de dados climáticos e ambientais por instrumentos iniciou-se de forma sistemática a partir dos anos 1950, sendo expandida com a utilização de dados de satélites a partir dos anos 1970 (GROTTOLI 2001). Reconstruções para além de 1950 são escassas em quantidade e em número de parâmetros. Assim, para expandirmos nosso conhecimento sobre as condições climáticas e ambientais para além do período de registros instrumentais, é necessário a utilização de arquivos naturais, como, anéis de árvores, testemunhos de gelo, testemunhos de sedimentos e testemunhos de corais, os mesmos conseguem armazenar informações ambientais (por meio de *proxies*) do contexto em que cresceram. O grau de detalhe ou a resolução temporal (i.e. resolução mensal, anual ou secular) das condições ambientais revelado pelos *proxies* dependerá da velocidade da taxa de formação ou acumulação do arquivo natural, no qual, quanto mais rápido for à formação/deposição, maior será a resolução do registro (JOHN et al., 2012).

Os *proxies* são evidências indiretas sobre as condições ambientais do passado (e.g. dados geoquímicos), registrado de forma ordenada e sequencial num período específico (JOHN et al., 2012) que podem ser mensurados a partir dos arquivos naturais. Esses registros correspondem às assinaturas isotópicas, elementos traço e menores obtidos dos arquivos naturais, cujas oscilações são governadas por parâmetros ambientais como mudanças na temperatura, salinidade, cobertura de nuvens, descarga do rio, ressurgência, circulação oceânica e outras características oceânicas (GROTTOLI; EAKIN, 2007).

Dentre os arquivos naturais citados em reconstruções ambientais e climáticas, os corais do grupo Scleractinia (figura 1) aparecem como importantes candidatos para investigações climatológicas em ambientes marinhos tropicais. Esses organismos podem viver centenas de anos, fornecendo um valioso banco de dados com informações geoquímicas sobre a região onde crescem (Schrag and Linsley 2002).



Figura 1–Colônia de *Siderastrea stellata* na piscina natural Falsa Barreta, no Atol das Rocas (PEREIRA, 2015)

Corais são ótimos arquivos naturais, cujos proxies incorporados ao seu exoesqueleto registram condições ambientais em águas tropicais como temperatura, salinidade, precipitação e pH. (DRUFFEL, 1997; GROTTOLI, 2001). Por exemplo, os pesquisadores KILBOURNE, et al. (2004) observaram variações de salinidade relacionadas ao El Niño–Oscilação Sul registradas na geoquímica do esqueleto de um coral *Porites* de Espiritu Santo, Vanuatu; KUBOTA, K. et al. verificaram nas ilhas de Chichijima e Kikajima o declínio rápido no pH do fluido de calcificação de coral devido a incorporação de CO₂ antropogênico; PEREIRA, et al. (2018), fizeram um link para o efeito Suess no Oceano Atlântico Sul tropical através registro de isótopos estáveis de carbono na espécie de coral *Siderastrea stellata*.

2.1.1 Arquivos naturais com base em corais: biologia e ecologia dos corais do grupo Scleractinia

Os corais da ordem Scleractinia são animais marinhos do filo Cnidaria e classe Anthozoa. Os corais dessa ordem podem ser solitários ou constituir colônias e podem formar ecossistemas recifais de grandes dimensões com uma grande biodiversidade e

produtividade. Os corais em sua maioria são constituídos por pólipos interligados a uma camada de tecido endodérmico (GROTTOLI, 2001).

Esses pólipos são compostos por tentáculos, uma abertura oral e uma cavidade gastrovascular, são compostos por três camadas de tecido: a epiderme, a mesoglêia e a gastroderme. Na gastroderme, estão localizadas as zooxantelas, algas simbióticas que vivem em associação com os corais (Fig. 2). Os corais depositam um exoesqueleto de aragonita (CaCO_3) abaixo da epiderme basal.

O carbonato de cálcio depositado incorpora importantes informações sobre o ambiente em que o coral está inserido durante o seu crescimento (GOREAU, 1977; BARNES & LOUGH, 1996, 1999; CARRICART-GANIVET *et al.* 2007). Os pesquisadores observam que o crescimento dos corais ocorre por extensão axial e espessamento do esqueleto. Rápida extensão com lento espessamento reduz sua densidade, enquanto a lenta extensão com rápido espessamento aumenta a densidade do esqueleto (SUN *et al.*, 2008), formando assim bandamentos.

Em águas oligotróficas o crescimento de corais é favorecido, uma vez que parte do nutriente requerido pelos corais é suprida pelo produto da fotossíntese realizado pelas zooxantelas, permitindo que o esqueleto dos corais cresça mais rápido do que a taxa de erosão por ação da onda e organismos escavadores. Entretanto, a dependência da fotossíntese por parte dessas algas significa que os corais hermatípicos estão restritos a águas rasas tropicais e subtropicais (SWART, 1983).

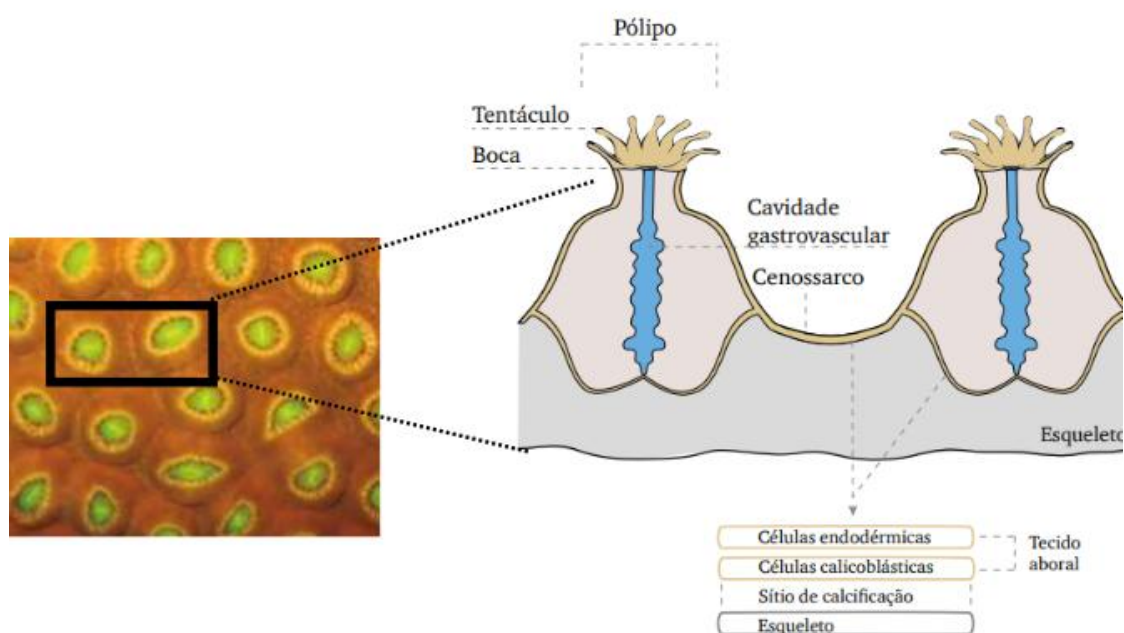


Figura 2- Anatomia básica de corais coloniais. Foto mostrando pólipos conectados pelo cenossarco (foto de *Montastraea cavernosa*, créditos: Laura Marangoni); representação esquemática da foto e esquema do tecido aboral, com destaque para o sítio de calcificação (adaptada). Fonte: Coral Vivo, (2016).

A principal espécie estudada nesse trabalho é a *Siderastrea stellata* Verrill, 1868, a qual tem ampla distribuição na costa do Brasil, ocorrendo em todos os recifes do país desde o norte do Maranhão a Cabo Frio, RJ (LINS-DE-BARROS; PIRES, 2007). Possui uma importante capacidade de adaptação aos estresses ambientais, permitindo o crescimento e desenvolvimento de colônia em locais com grande incidência solar e sujeito a outras alterações físicas e químicas (WEST and SALM 2003; POGGIO et al. 2009).

1.1.1. Biodiversidade da costa brasileira

O Brasil possui os únicos recifes verdadeiros do Atlântico Sul; porém, sua diversidade é baixa, contando apenas com 18 espécies de corais (LEÃO et al. 2003). Entretanto, as características do sistema fazem com que mesmo os recifes brasileiros apresentem uma altíssima diversidade biológica, possuindo uma fauna distinta, com alto grau de endemismo. Além disso, os recifes brasileiros são caracterizados por ocorrerem em águas com alto grau de turbidez, quando comparados aos recifes de outras regiões do planeta (ZILBERBERG, C. et al., 2016).

Grandes comunidades coralíneas foram registradas no Brasil desde o Parcel de Manuel Luís (MA) (cerca de 01°S) até os recifes de Viçosa, na área de Abrolhos (BA) (cerca de 18°S), e também em ilhas oceânicas, como Atol das Rocas (RN), Fernando de Noronha (PE) e Ilha da Trindade (ES), assim como em bolsões para o Sul até o Estado de Santa Catarina (LEÃO et al. 2016).

Segundo Leão, Kikuchi e Testa (2003), as espécies endêmicas de corais do Brasil podem ser categorizadas em dois grupos, classificados pela origem de seu endemismo: espécies relacionadas à fauna coralínea do Caribe e espécies remanescentes do Terciário. Espécies relacionadas com corais do Caribe tiveram sua ligação com a região cortada durante o soerguimento dos Andes e a inversão do curso do Rio Amazonas para o Oceano Atlântico, que agora atuaria como um filtro para a dispersão de larvas dos corais, devido à sua baixa salinidade (CORDEIRO et al., 2015; CORTÉS, 2003; FROST, 1977).

Espécies remanescentes do Terciário persistiram durante a recessão do nível do mar no Pleistoceno devido a refúgios criados pelas montanhas marinhas de Abrolhos e a cadeia de montanhas Vitória-Trindade (LEÃO, 1983). Esses dois fenômenos são os responsáveis pela fauna brasileira possuir altos índices de endemismo e, conseqüentemente, importância mundial, mesmo com baixa diversidade se comparada a outras áreas como o Caribe e os arquipélagos do sudeste Asiático.

1.1.2. Taxa de Crescimento dos corais e suas implicações para reconstruções ambientais

Os corais escleractínicos são caracterizados por biomineralizarem exoesqueletos maciços de carbonato de cálcio (CaCO_3) através do processo de calcificação.. Os corais suprem o sítio de calcificação com cálcio (Ca^{2+}), por transporte ativo através de vias transcelulares, como a Bomba Ca-ATPase, a qual simultaneamente transporta ativamente íons de Ca^{2+} e eliminam os prótons (H^+) e o transporte passivo de bicarbonato (HCO_3^-), obtidos a partir da água do mar (Fig. 3). A supersaturação de cálcio permite que o coral precipite biologicamente seu exoesqueleto de aragonita (Equação Calcificação) (GATTUSO; ALLEMAND; FRANKIGNOULLE, 1999).



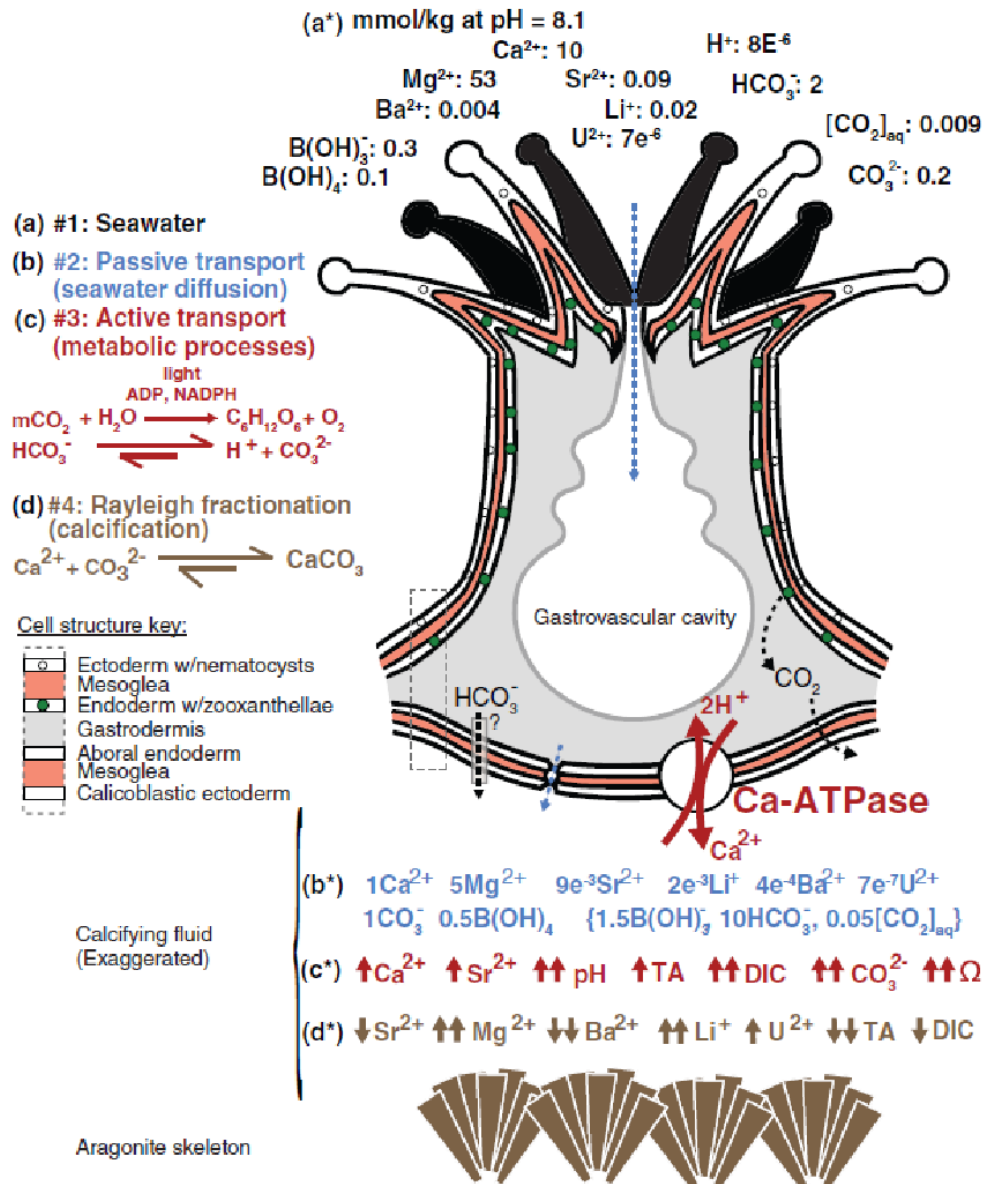


Figura 3-Visão geral dos quatro principais fatores que impactam a geoquímica do fluido calcificante de coral (CF): (a) química da água do mar (preto); (b) transporte passivo de íons via difusão e vacúolos invaginados (azul); (c) transporte ativo por vias transcelulares como a bomba Ca-ATPase, ligada à DIC metabólica (mCO₂) e produção de ATP pela respiração e fotossíntese de zooxantelas, respectivamente (vermelho); e (d) Fracionamento de Rayleigh durante a calcificação (tan). Para os principais cátions e ânions, a notação é a seguinte: (a*) concentração na água do mar a um pH de 8,1 (em mmol/kg, arredondado para um algarismo significativo; valores aproximam-se da estequiometria típica do oceano aberto, por exemplo, Millero , 1974); (b*) como em (a*), devido ao transporte passivo de íons 1:1, mas agora expresso como razões estequiométricas em relação a 1 mol de CaCO₃ (acredita-se que os íons entre colchetes desempenham um papel menor nas reações de carbonato de coral); (c*) o impacto relativo da bomba Ca-ATPase na geoquímica do CF, quando conhecido (Marchitto et al., 2018; McCulloch et al., 2017); (d*) impacto da calcificação na concentração de cátions principais cuja substituição de Ca²⁺ é usada para paleo proxy(s), com base na partição de cada um entre as fases fluida e aragonita . Arte do pólo por E.V. junco. (THOMPSON, 2022)

Segundo Osinga et al. (2011), os corais possuem três principais processos fisiológicos (fotossíntese, alimentação heterotrófica e calcificação), para o crescimento de corais pode-se identificar os seguintes requisitos básicos: luz, dióxido de carbono

(CO₂) e nutrientes inorgânicos (necessários para fotossíntese); alimentos orgânicos (necessários para síntese de tecidos orgânicos e síntese de matriz orgânica); e íons cálcio e carbonato (Ca²⁺ e CO₃²⁻, necessário para formação do esqueleto). Fatores como, o movimento da água (fluxo) é um fator importante que facilita o metabolismo dos corais. O fluxo aumenta a troca de gases (O₂, CO₂) e compostos dissolvidos (nutrientes, resíduos metabólicos) entre o coral e seu ambiente. Assim, o fluxo insuficiente pode levar ao esgotamento de recursos (induzindo, assim, a limitação de recursos) e/ou acúmulo de substâncias inibidoras.

Como já citado no tópico 2.1.1, os corais, ao longo do seu crescimento e das condições ambientais e fisiológicas irão possuir alta e baixa densidade do esqueleto. Variações cíclicas das densidades produzem padrões de bandamentos na estrutura do esqueleto dos corais, os quais são evidentes através de radiografia de raios-X (KNUTSON et al. 1972; BUDDEMEIER et al. 1974). Corais geralmente acrescentam um bandamento de alta e um de baixa densidade anualmente (KNUTSON *et al.* 1972, DODGE e THOMPSON 1974, HUDSON *et al.* 1976, WELLINGTON e GLYNN 1983). Dessa forma, os bandamentos formados pelos corais servem de registro de eventos ocorridos no ambiente.

O padrão anual dos bandamentos de corais pode variar de um bandamento estreito e denso seguido de um bandamento mais espesso e menos denso a um bandamento estreito e menos denso seguido de um bandamento espesso e mais denso (BARNES & LOUGH, 1993). A formação de bandamentos permite estabelecer uma cronologia (importante para sua aplicação como arquivo natural) e a quantificação e da taxa de crescimento anual de colônias de corais massivas, onde os dados recuperados são: densidade do esqueleto, taxa de extensão linear e taxa de calcificação, esse último representa o produto da taxa de extensão linear e densidade do esqueleto (CHALKER et al. 1985).

1.1.3. Principais proxies utilizados em corais

Os esqueletos de coral contêm uma riqueza de informações ambientais. Através dos níveis esqueléticos de estrôncio, magnésio, urânio e assinaturas isotópicas de

oxigênio ($\delta^{18}\text{O}$), pode-se inferir as variações na temperatura com uma precisão melhor do que 1°C . As descargas dos rios, a ressurgência oceânica e outras condições hidrográficas deixam suas marcas em vários traços de metais, ^{14}C , ácidos húmicos e partículas de argila incorporadas ao esqueleto. O $\delta^{13}\text{C}$ esquelético às vezes reflete nebulosidade, por exemplo (GROTTOLI; EAKIN, 2007).

Esses indicadores ambientais tornam-se úteis principalmente quando o esqueleto está em camadas com excelente controle cronológico. A química do esqueleto depende de como os corais extraem materiais da água do mar e incorporam em seus esqueletos. Na maioria das vezes é observado que o esqueleto de coral se assemelha ao conjunto que pode ser esperado da precipitação de aragonita inorgânica da água do mar. Na Tabela 1, podem-se identificar as principais proxies, suas relações com o ambiente e alguns dos pesquisadores que contribuíram para esse entendimento.

Tabela 1- Principais Proxies utilizadas em corais.

Proxy	Variabilidade Ambiental	Referências
Isótopos		
$\delta^{13}\text{C}$	Luminosidade(Cobertura de nuvens), nutrientes/atividade das zoo	Quinn et al., 1993; Dunbar et al., 1994; Swart et al., 1996a, 1998; Evans et al., 1999; Cole et al., 2000; LeBec et al., 2000
$\delta^{18}\text{O}$	Temperatura da água do mar, salinidade da água do mar	Cole and Fairbanks, 1990; Felis et al., 1998; Boisseau et al., 1999; Grottoli and Wellington, 1999
$\Delta^{14}\text{C}$	Ventilação Oceânica, Circulação das massas de água	Druffel and Griffin, 1993; Guilderson and Schrag, 1998b; Grottoli et al., 2003; Grumet et al., 2004
$\delta^{11}\text{B}$	pH	Hemming and Hanson, 1992; Honisch et al., 2004
Elementos Traços		
Sr/Ca	Temperatura da água do mar	McCulloch et al., 1994; Alibert and McCulloch, 1997; Linsley et al., 2000a,b; Hendy et al., 2002
U/Ca	Temperatura da água do mar	Min et al., 1995; Hendy et al., 2002
Mg/Ca	Temperatura da água do mar	Mitsuguchi et al., 1996; Fallon et al., 1999; Wei et al., 2000
Mn/Ca	Anomalias do vento, Ressurgência	Shen et al., 1991, 1992b; Delaney et al., 1993

Cd/Ca	Ressurgência, Contaminação	Shen et al., 1987, Linn et al., 1990; Shen et al., 1992a; Delaney et al., 1993; Reuer et al., 2003
Ba/Ca	Ressurgência, vazão do rio	Lea et al., 1989; Shen et al., 1992a; McCulloch et al., 2003
Pb/Ca	Queima de Gasolina, Poluição	Fallon et al., 2002; Medina-Elizalde et al., 2002; Desenfant et al., 2003
Esqueleto		
Bandas de Crescimento Esquelético	Luz (mudanças sazonais), estresse, movimento da água, sedimentação, temperatura da superfície do mar	Dodge and Thomson, 1974; Dodge and Vaisnys, 1975; Hudson et al., 1976; Dodge and Lang, 1983; Hudson et al., 1989; Scoffin et al., 1989; Eakin et al., 1993, 1994; Lough, 2004
Luminescência	Vazão do rio, produtividade oceânica	Isdale, 1984; Tudhope et al., 1995, 1996; Lough et al., 2002; Nyberg, 2002

1.2. Isótopos estáveis e suas aplicações

Os isótopos podem ser descritos como átomos que apesar de terem o mesmo número de elétrons e prótons, possuem massas e número de nêutrons diferentes (THOMSON, 1913). O termo "isótopos" é de origem grega e significa "lugares iguais" e indicam que os isótopos ocupam o mesmo lugar na tabela periódica. Existem dois tipos fundamentais de isótopos: os estáveis e instáveis (ou radiogênicos). Existem cerca de 300 isótopos estáveis e cerca de 1200 instáveis conhecidos. Isótopos radiogênicos apresentam processos de decaimento radioativo por meio de reações nucleares espontâneas, as quais podem emitir radiações do tipo α , β e/ou γ (HOEFS 2018). Os isótopos estáveis são nuclídeos estáveis, logo não apresentam decaimentos radioativos.

Nos isótopos estáveis, a diferença nas propriedades químicas e físicas que ocorrem nas variações de massas de um elemento é chamada de efeitos isotópicos (HOEFS 2018). A estrutura eletrônica de um elemento essencialmente determina o seu comportamento químico, enquanto o núcleo determina o seu comportamento físico. Uma vez que todos os isótopos de um dado elemento têm o mesmo número e arranjo de elétrons, assim um comportamento similar no comportamento químico é esperado. Entretanto, algumas diferenças nas propriedades físico-químicas existem devido a

diferença nas massas, como por exemplo, a adição de um nêutron diminui a taxa de reação química de um átomo.

As diferenças nas propriedades físico-químicas dos isótopos são resultados dos efeitos da mecânica quântica. De acordo com a teoria da mecânica quântica, a energia de uma molécula está restrita a certos níveis de energia, no qual o menor nível não está no mínimo da curva de energia, mas acima dele em $\frac{1}{2} h\nu$, onde h é a constante de Plank e ν é a frequência que os átomos vibram entre eles dentro de uma molécula. A vibração (ν) está associada com sua frequência fundamental, a qual depende da massa do isótopo. Assim, moléculas com a mesma fórmula química que tem diferentes isótopos terão diferentes energias de ponto zero, logo moléculas com isótopos mais pesados terão uma energia de ponto zero menor do que as moléculas com isótopos mais leves, porque tem baixa frequência vibracional. Isso significa que as ligações formadas por isótopos leves são mais fracas do que as ligações dos isótopos mais pesados, logo, em uma reação química, moléculas contendo isótopos mais leves irão, em geral, reagir ligeiramente mais rápido do que aquelas contendo isótopos mais pesados (Fig. 4).

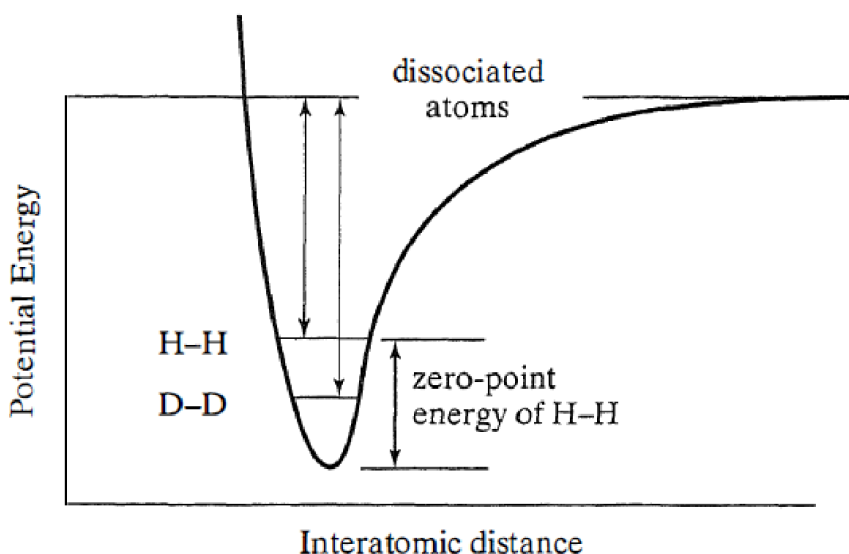


Figura 4-- Diagrama de energia potencial para interações entre átomos de hidrogênio. Em grandes distâncias interatômicas, os átomos são dissociados. Como os dois átomos (H e H, H e D, ou D e D) aproximam um do outro, eles são influenciados por uma força atrativa, e a energia potencial cai, atingindo um mínimo (o fundo do poço de energia potencial) na distância interatômica correspondente a uma molécula diatômica estável. Em distâncias interatômicas muito próximas, as forças repulsivas tornam-se maiores que as forças atrativas, e a energia potencial aumenta novamente. As linhas horizontais representam os níveis de energia vibracional mais baixos para as moléculas H_2 e D_2 . A energia do ponto zero (mostrado para H-H como a linha vertical grossa com seta dupla) é a diferença entre a energia nível no fundo do poço e o primeiro nível de energia vibracional permitido e é igual ao nível vibracional energia que uma molécula possui no zero absoluto. A energia necessária para dissociar o H_2 molecular, representada por finas linhas verticais com setas duplas, é menor do que o necessário para dissociar a molécula D_2 , porque D_2 tem uma energia de ponto zero mais baixa (HOEFS 2018).

Nier, em 1950, conduziu os seus estudos no primeiro espectrômetro de massa dedicado à medida das razões isotópicas do Carbono, Nitrogênio e Oxigênio. Estudos posteriores revelaram que as abundâncias médias observadas na natureza apresentam desvios sistemáticos das abundâncias médias naturais devido ao fracionamento isotópico resultante dos processos físicos, químicos e bioquímicos (NIER, 1950). Os dois principais mecanismos de fracionamento isotópico são o efeito isotópico cinético e o efeito isotópico termodinâmico (GALIMOV, 1985).

A utilização de isótopos estáveis como traçadores naturais de origem e processos nos mais variados setores vem ganhando força nos últimos anos, com aplicações em campos tão distintos como a ecologia (QUINBY, CREIGHTON, FLAHERTY, 2020; WIGGENHAUSER, et al., 2022), ciência forense (PALMA, et al., 2020), agronomia (UHLIG, et al., 2022), geologia (LI, et al., 2021; GALILI, et al., 2019), caracterização geográfica e autenticação de produtos alimentícios (WADOOD, et al., 2020; CHOI, et al., 2020), entre outros.

1.2.1. Fracionamento isotópico

As abundâncias isotópicas dos elementos sofrem variações na natureza devido aos processos de fracionamento como foi demonstrado por Urey (1947); Urey; Brickwedde; Murphy, (1932). Craig (1961) publicou sua descoberta que os isótopos do hidrogênio e do oxigênio são fracionados por processos meteorológicos previsíveis.

O fracionamento isotópico é a discriminação isotópica no que se refere ao enriquecimento ou empobrecimento de um isótopo relativamente a outro (LOPES, 2001). Essa variação ocorre em razão da abundância dos isótopos originados por processos físicos, químicos e biológicos (MARTINELLI et al., 1988).

Os principais fenômenos que produzem o fracionamento isotópico são: as reações de trocas de isótopos, os processos cinéticos, a difusão, outros fatores como pressão, composição química e estrutura cristalina (HOEFS 2004). Dentre esses os mais comuns são, o efeito cinético que se refere a diferenças nas taxas de reação de isótopos distintos. Em uma reação, o isótopo mais leve forma ligações atômicas mais fracas do que o isótopo mais pesado. Dessa forma, o isótopo leve é mais reativo, concentrando-se nos produtos da reação, enquanto o isótopo pesado concentra-se nos

reagentes (COPLEN et al. 2002). Exemplos clássicos são os processos físicos de evaporação e condensação, que geram produtos isotopicamente mais leves (com menor razão isotópica) do que os materiais iniciais. O fracionamento isotópico é mais evidente em elementos leves, tais como o hidrogênio ($^2\text{H}/^1\text{H}$), uma vez que os seus isótopos mostram diferenças de massa proporcionalmente maiores do que os elementos mais pesados ($^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$).

O efeito isotópico termodinâmico reflete a mudança na energia livre do sistema quando um átomo em um composto é substituído pelo seu isótopo (GALIMOV, 1985). Um composto que possui um isótopo mais pesado apresenta uma menor reserva de energia livre, em comparação ao mesmo composto com um isótopo mais leve. Este efeito está relacionado a diferenças nas propriedades físico-químicas das amostras analisadas, evidentes em processos onde não há quebra ou formação de ligações químicas, por exemplo, durante mudanças de fase da água (sólido – líquido – vapor). Este fracionamento isotópico ocorre como resultado das diferenças da pressão de vapor das moléculas de água, que é menor para as moléculas $^1\text{H}^1\text{H}^{18}\text{O}$ e $^2\text{H}^1\text{H}^{16}\text{O}$ do que para a molécula $^1\text{H}^1\text{H}^{16}\text{O}$ (RODRIGUES; FAUTH, 2013).

Conforme White (2005), fracionamentos originados por efeitos de equilíbrio decorrem de movimentos rotacionais, translacionais e vibracionais das moléculas presentes em gases e líquidos e de átomos presentes em cristais, porque a energia associada a estes movimentos depende da massa. Os sistemas tendem a ajustar-se de modo a minimizar energia. Desta forma, os isótopos serão distribuídos de forma a minimizar a energia vibracional, rotacional e translacional de um sistema. Destes três tipos de energia, a vibracional é a mais importante e a que mais contribui para o fracionamento isotópico, além de ser o único modo de movimento disponível para átomos em sólidos.

1.2.2. Isótopos estáveis de C

Os isótopos de carbono comuns na natureza são ^{12}C , ^{13}C e ^{14}C . O isótopo radioativo ^{14}C é formado na atmosfera pelo choque entre nêutrons de alta energia (raios cósmicos) e ^{14}N do ar. O ^{14}C está presente apenas em concentrações de traço nos reservatórios naturais de carbono. Os isótopos ^{12}C e ^{13}C são estáveis, apresentando

uma abundância relativa de aproximadamente 99% e 1% (GRAVEN; KEELING; ROGELJ, 2020).

A abundância relativa entre os isótopos estáveis do carbono é representada pela notação δ (expressa em per mil, ‰), que quantifica a razão $^{13}\text{C} / ^{12}\text{C}$ em relação a um padrão internacional de referência com valor conhecido, no caso o Vienna Pee Dee Belemnite (VPDB). O VPDB é uma referência virtual calibrada em relação à composição isotópica de um fóssil carbonático marinho do período Cretáceo da espécie *Belemnitella americana*. Assim, a abundância do isótopo ^{13}C em relação ao ^{12}C de uma amostra é dada por:

$$\delta^{13}\text{C} = \left(\frac{\left(\frac{^{13}\text{C}}{^{12}\text{C}}_{\text{AMOSTRA}} - \frac{^{13}\text{C}}{^{12}\text{C}}_{\text{PADRÃO}} \right)}{\frac{^{13}\text{C}}{^{12}\text{C}}_{\text{PADRÃO}}} \right) \times 1000 (\text{‰}) \text{Eq. (1)}$$

Portanto, valores maiores de $\delta^{13}\text{C}$ indicam maior abundância relativa do isótopo ^{13}C na amostra analisada em relação ao padrão VPDB, e vice-versa. Os isótopos de carbono irão variar devido aos processos de fracionamentos dos diferentes compartimentos. Em plantas, durante o processo de fotossíntese ocorre a discriminação isotópica com relação ao $^{13}\text{CO}_2$ (SMITH & EPSTEIN 1971). Esta discriminação isotópica deve-se às propriedades bioquímicas das enzimas que fixam o carbono atmosférico e o converte em matéria orgânica, e ao processo de difusão que controla a entrada de CO_2 nas folhas. Dessa forma, a extensão dessa discriminação é variável pela existência de três tipos diferentes de ciclos fotossintéticos (C_3 , C_4 e CAM) entre as plantas terrestres (BOUTTON 1996).

No solo, a matéria orgânica das camadas superficiais possui um valor de $\delta^{13}\text{C}$ característico da vegetação de cobertura. Alguns resultados mostram que o valor do $\delta^{13}\text{C}$ em solos cobertos por plantas C_3 está entre -20‰ e -32‰. Em contraste, se a paisagem for aberta, com possibilidades de desenvolvimento de gramínea tropical (ciclo fotossintético C_4), o $\delta^{13}\text{C}$ estará entre -9‰ e -17‰ (GUILLET et al. 1988). Nos oceanos a distribuição do $\delta^{13}\text{C}_{\text{CID}}$ é controlada (i) pelo balanço fotossíntese/respiração, (ii) por mudanças na área de formação e circulação das massas de águas e (iii) por trocas gasosas oceano-atmosfera (KROOPNICK 1985, SARMIENTO et al. 1988, MULITZA et al. 1999).

A interação oceano-atmosfera também afeta o $\delta^{13}\text{C}_{\text{CID}}$. Durante as trocas entre esses dois reservatórios ocorrem o fracionamento isotópico do carbono, pois o ^{13}C é mais solúvel que o ^{12}C . A intensidade do fracionamento depende principalmente da temperatura da superfície do mar, mas também é afetada pela taxa de troca de CO_2 e pelo tempo de residência das águas na interface oceano-atmosfera (LYNCH-STIEGLITZ et al. 1995, MULITZA et al. 1999). A figura 5 retrata essas variações dos registros de $\delta^{13}\text{C}$ ao longo dos períodos geológicos e valores $\delta^{13}\text{C}$ modernos de carbono inorgânico e biomassa de diversos táxons (direita), a diferença existente entre os valores é resultado do fracionamento isotópico.

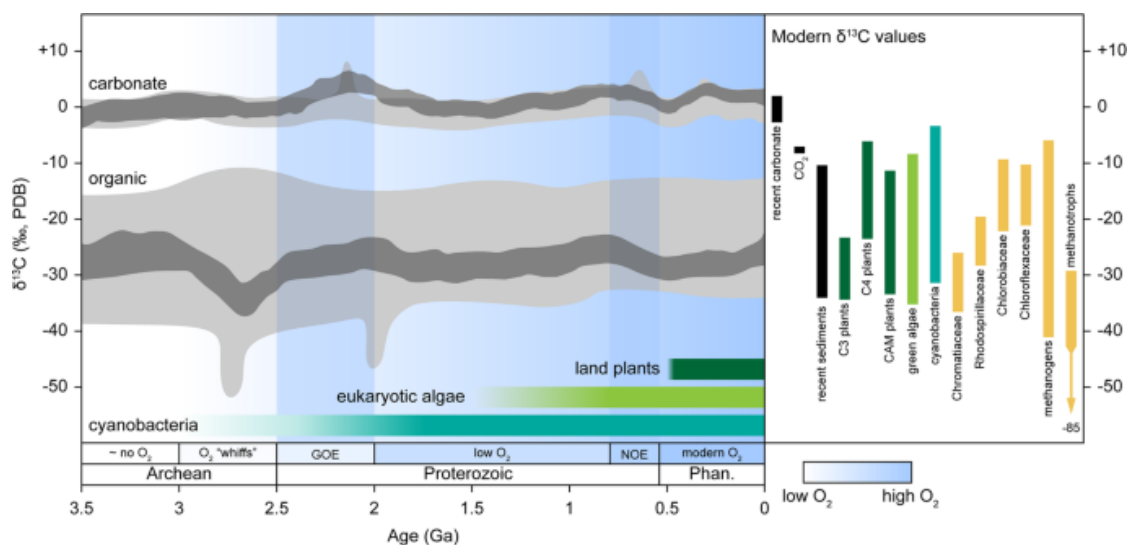


Figura 5- O registro geológico dos valores de $\delta^{13}\text{C}$ permaneceu essencialmente constante ao longo de aproximadamente 3,5 bilhões de anos. Registro geológico $\delta^{13}\text{C}$ (esquerda) e valores $\delta^{13}\text{C}$ modernos de carbono inorgânico e biomassa de diversos táxons (à direita). Campos cinza claro representam o intervalo de medições geológicas $\delta^{13}\text{C}$ de Schidlowski. Campos cinza escuro representam intervalos de confiança de 95% para suavizar análises de geologia. Dados de $\delta^{13}\text{C}$ de Krissansen-Totton et al. e referências nele contidas. Valores modernos de $\delta^{13}\text{C}$ de Schidlowski. As barras são coloridas da seguinte forma: preto, reservatórios geológicos; verde escuro, plantas terrestres; luz verde, algas verdes; cerceta, cianobactérias; outros taxa, amarelo. Os níveis qualitativos de O_2 são indicados por tons de azul, com tons indicando níveis mais baixos de O_2 e tons mais escuros indicando níveis mais altos de O_2 . O Grande Evento de Oxidação (GOE) e Evento de Oxidação Neoproterozóica (NOE) são indicados por barras azuis. O primeiro aparecimento potencial de cianobactérias é interpretado a partir dos mais antigos sedimentos oxidados conhecidos; de algas eucarióticas, de fósseis de algas interpretados mais antigos e datação por relógio molecular; de plantas terrestres, desde as mais antigas fósseis de pólen interpretados e datação por relógio molecular (GARCIA; CAVANAUGH; KACAR, 2021).

1.2.3. Isótopos estáveis de O

O oxigênio possui três isótopos estáveis, com as seguintes abundâncias: ^{16}O : 99.7630 % (8 prótons e 8 nêutrons) ^{17}O : 0.0375 % (8 prótons e 9 nêutrons) ^{18}O : 0.1995 % (8 prótons e 10 nêutrons). As três principais fontes no ecossistema, de captar oxigênio pelos seres vivos são: gás oxigênio (O_2), dióxido de carbono (CO_2) e água (H_2O). O valor da razão $\delta^{18}\text{O}$ apresenta diversas possibilidades de fracionamento, como as reações de troca de equilíbrio; os processos cinéticos como fotossíntese e a respiração; e as diferenças de pressão de vapor. A mais atuante é a que ocorre entre a água líquida e o vapor de água. Devido à grande abundância e a elevada diferença de massas, a razão $^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$ é normalmente determinada, podendo variar em cerca de 10 ‰. As águas meteóricas (incluindo vapor, chuva, nuvem) apresentam uma ampla variação, com valores entre -40 e 10 ‰, enquanto as águas oceânicas possuem valor de $\delta^{18}\text{O}$ em torno de 0 ‰ (variável entre 0 e 2 ‰) (HOEFS 2004).

Quando a água do mar evapora ocorre um processo de fracionamento natural e mais moléculas de água com ^{16}O são evaporadas (por serem leves), enriquecendo a água atmosférica, nuvens e chuvas com o ^{16}O . Em um ambiente não glacial o balanço de ^{18}O para ^{16}O é mantido porque a água da chuva caindo sobre o continente, rapidamente retorna para os oceanos pelos rios. Em contraste, durante o período glacial o balanço de ^{18}O para ^{16}O é o contrário porque a mistura atmosférica não retorna rapidamente para o oceano, mas cai como neve e é estocada nas calotas de gelo. Como consequência, durante o período glacial o oceano é enriquecido em ^{18}O . As nuvens tendem a evaporar em baixas latitudes e moverem-se em direção aos pólos, onde o H_2^{16}O é estocado nas calotas polares (RODRIGUES; FAUTH, 2013).

O Cretáceo foi um período reconhecidamente quente, onde não havia calotas de gelo. Assim, os valores de razão $\delta^{18}\text{O}$ obtidos de registros naturais deverão indicar variações de temperaturas entre águas quentes e amenas. Maslin; Swann (2006), sugerem que os valores de razão $\delta^{18}\text{O}$ obtidos das águas de fundo dos oceanos do Cretáceo apresentavam temperaturas entre 10 e 15 °C, radicalmente diferente dos dias atuais (4 e -1 °C). O conteúdo de sal na água também afeta o fracionamento isotópico. Existe uma excelente correlação entre estimativas de paleotemperatura da água e estimativas da salinidade em cada bacia oceânica, sendo que altas salinidades estão relacionadas com altas temperaturas, e vice-versa. Isto ocorre porque altas temperaturas favorecem a evaporação, enquanto o vapor da atmosfera condensa em regiões frias (Wefer et al. 1999).

1.2.4. Isótopos estáveis de C e O em corais

Os corais formam seu esqueleto sob a influência do meio em que estão inseridos, logo a composição química e isotópica do esqueleto varia conforme os elementos presentes na água do mar e os processos fisiológicos dos corais (i.e. efeito vital). Em 1965, Keith e Weber, publicaram os primeiros estudos sobre a variação isotópica e de elementos menores em corais. Após a descoberta de que corais escleractínios contém bandamentos depositados anualmente (KNUTSON; BUDDEMEIER; SMITH, 1972); intensificou-se os estudos, uma vez que foi possível a determinação temporal de variações geoquímicas (SWART; GROTTOLOI, 2003).

Os isótopos estáveis de carbono e oxigênio em corais não são incorporados na razão esperada. Existe uma diferença no modo como os elementos alcançam o sítio de calcificação, grande parte dos elementos traço são incorporados por transporte de fluidos (difusão), enquanto C e O (em grande parte como CO_2 e que pode ser alterado por atividades fisiológicas do coral), se difundem pela membrana celular e reage no centro de calcificação formando HCO_3^- ou CO_3^{2-} para reagir com Ca^{2+} e precipitar CaCO_3 , como ilustra a figura 6 (COHEN; MCCONNAUGHEY, 2003).

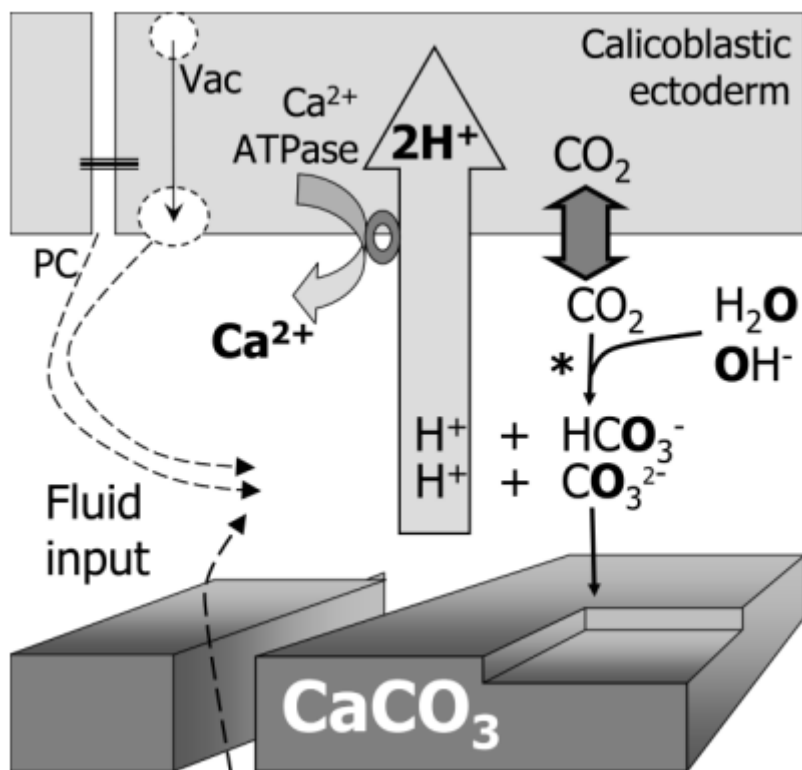


Figura 6- Modelo fisiológico para calcificação de corais. Ca^{2+} -ATPase adiciona Ca^{2+} e remove prótons do fluido calcificante, elevando seu pH. O CO_2 se difunde e reage com H_2O e OH^- para produzir CO_3^{2-} . Grande parte desse transporte de íons pode realmente ocorrer através das membranas dos vacúolos (vac) que transferem água do mar através das células do epitélio basal. A água do mar também pode atingir o espaço de calcificação por difusão através do esqueleto poroso e canais pericelulares (PC) entre as células epiteliais. Fonte: (COHEN; MCCONNAUGHEY, 2003)

A composição isotópica de oxigênio no esqueleto de corais hermatípicos é significativamente diferente da encontrada em CaCO_3 precipitado em equilíbrio com a água do mar, observando-se que o esqueleto do coral é enriquecido em ^{16}O em relação ao CaCO_3 inorgânico (KEITH; WEBER, 1965; WEBER; WOODHEAD, 1970). Weber; Woodhead, (1972), observaram que mesmo não formando o exoesqueleto em equilíbrio isotópico com a água do mar, a razão de $^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$ dos esqueletos de corais varia em função da temperatura.

O carbonato secretado pelos corais é derivado de duas fontes: uma inorgânica, na forma de HCO_3^- dissolvido na água do mar e a outra fonte na forma de CO_2 produzido pelos processos metabólicos do animal. Devido ao fracionamento isotópico do oxigênio durante a respiração do coral, o carbonato do esqueleto derivado do CO_2 metabólico terá valores menores de ^{18}O do que o carbonato derivado de íons de carbonato dissolvido na água do mar (WEBER; WOODHEAD, 1970)

O desequilíbrio isotópico em carbonatos formado por corais percebido por Epstein et al. (1951) pode ser atribuído à variação nas proporções relativas de CO_2 metabólico e bicarbonato HCO_3^- usado pelo coral durante a calcificação.

O modelo cinético de incorporação de $\delta^{18}\text{O}$ foi atualizado por McConnaughey (2003) postulando que carbonatos biogênicos precipitam em grandes proporções o CO_2 molecular (Figura 7). A calcificação do esqueleto dos corais ocorre dentro de uma fina solução alcalina separada do fluido celular por uma membrana permeável à CO_2 , mas impermeável a HCO_3^- . As moléculas de CO_2 passam pela membrana por difusão e reagem com H_2O ou OH^- produzindo HCO_3^- , o qual se precipita com Ca^{2+} . Assim, o HCO_3^- (carbono inorgânico dissolvido – CID) obtém dois átomos de oxigênio do CO_2 e um terceiro da molécula de H_2O ou OH^- , criando um recipiente de isótopos de oxigênio. (MCCONNAUGHEY, 2003)

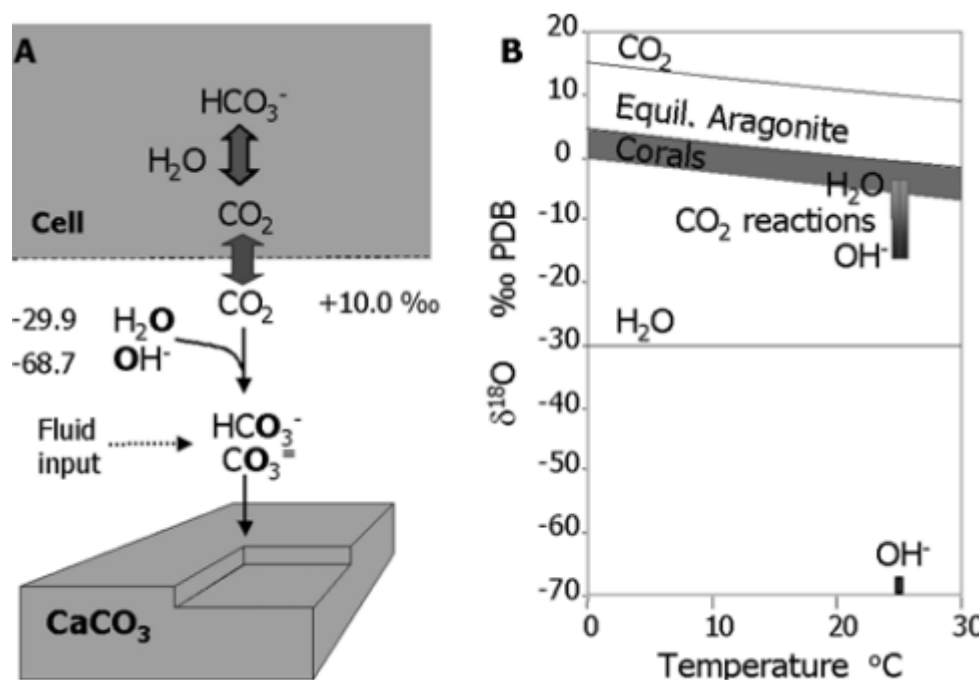


Figura 7- Modelo cinético - Calcificação à base de CO_2 e algumas consequências para o oxigênio isótopos. O CO_2 se difunde através da membrana celular e reage com (H_2O e OH^-) para produzir (HCO_3^-), que precipita como CaCO_3 . Números adjacentes a espécies químicas estimam seus valores de $\delta^{18}\text{O}$ em relação ao VPDB. O DIC também pode entrar no espaço de calcificação através transporte de fluidos. B $\delta^{18}\text{O}$ estimado de DIC formado pela reação de CO_2 com (H_2O e OH^-), mostrado como uma barra vertical a 25°C . Equilíbrio dos valores de $\delta^{18}\text{O}$ para CO_2 gasoso e aragonita em equilíbrio com água (a temperaturas de $0-30^\circ\text{C}$) são mostradas como linhas inclinadas. Os corais são representados em uma faixa sombreada que se estende desde o equilíbrio para aragonita para 5‰ empobrecido. Todos os valores são relativos ao VPDB Fonte: (COHEN; MCCONNAUGHEY, 2003)

As razões isotópicas de oxigênio e carbono são extensivamente usadas como proxies para fatores ambientais e fisiológicos em corais hermatípicos (e.g. WEBER e WOODHEAD 1970, 1972). Por décadas, isótopos de oxigênio de esqueletos de corais têm sido usados para reconstruções climáticas (DUNBAR et al. 1994, GAGAN et al. 1994, KUHNERT et al. 1999, WEI et al. 2000, CORRÈGE 2006, MOSES e SWART 2006, HEREID et al. 2012, CHEN et al. 2013, entre outros).

Dependendo das condições locais, $\delta^{18}\text{O}$ em corais reflete a temperatura da superfície do mar (SST) (DUNBAR et al. 1994, FAIRBANKS e DODGE 1979, MCCONNAUGHEY 1989, PÄTZOLD 1984, WEBER e WOODHEAD 1970, 1972, WEFER e BERGER 1991) e salinidade da superfície do mar (SSS) (COLE e FAIRBANKS 1990, LINSLEY et al. 1994). Com o aumento da temperatura, aumenta a evaporação, o que faz aumentar a concentração de sais da superfície do mar, e por ser um isótopo mais leve o ^{16}O se desloca para atmosfera sob forma de vapor, o que aumenta a concentração de $\delta^{18}\text{O}$.

O sinal do $\delta^{18}\text{O}$ em corais pode ser usado como um proxy para distúrbios climáticos como o El Niño Oscilação Sul (ENSO). As reconstruções ENSO baseadas em corais do Pacífico foram usadas por pesquisadores para entender a variabilidade do ENOS no tempo moderno e pré-histórico (COBB et al. 2003, 2013, DUNBAR et al. 1994, HEREID et al. 2012, 2013).

Corais Escleractínios geralmente exibem baixos valores de $\delta^{13}\text{C}$ depositados na aragonita em comparação com a água do mar, esses valores são resultado de fracionamento cinético e metabólico. Segundo MCconnaughey (1989), o fracionamento cinético ocorre durante a hidratação e hidroxilação do CO_2 . Segundo os autores MCconnaughey (1989b) e Swart (1983), o fracionamento metabólico produz mudanças adicionais na razão de $\delta^{13}\text{C}$ no esqueleto do coral, o que reflete as mudanças na respiração e fotossíntese.

Para explicar a diferença entre os valores de $\delta^{13}\text{C}$ em esqueleto de corais e os encontrados em aragonita inorgânica precipitada sobre as mesmas condições ambientais é utilizado o modelo básico proposto por Goreau (1963) sugere que a calcificação de CaCO_3 em corais ocorre numa piscina de carbono inorgânico interna. A mesma é composta por carbono oriundo da água do mar e da respiração e modificada pelo fracionamento durante a captação de CO_2 pelo processo de fotossíntese (SWART et al., 1996).

Weber; Woodhead (1970), propuseram o modelo considerando que a fotossíntese preferencialmente fixa ^{12}C em vez de ^{13}C se a atividade fotossintética aumenta, o fracionamento aumenta e a razão de $^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$ aumenta. Segundo Goreau (1977), uma relação positiva da variação sazonal da insolação e valores de $\delta^{13}\text{C}$ de esqueleto de corais parece ser resultado do fracionamento do CO_2 durante a incorporação pela fotossíntese das zooxantelas presente na maioria dos corais hermatípicos.

Swart et al., (1996), realizaram um experimento no qual as taxas de fotossíntese e de respiração foram aferidas, foi constatado uma relação inversa entre o $\delta^{13}\text{C}$ e a taxa de fotossíntese, sugerindo que o aumento da taxa de fotossíntese leva a valores empobrecidos em $\delta^{13}\text{C}$. Reynaud-Vaganay et al., (2001) propuseram uma revisão no modelo original de Goreau (1977), sugerindo que durante períodos de baixa luminosidade, as zooxantelas preferencialmente fixa ^{12}C do carbono inorgânico dissolvido (CID), assim o produto da fotossíntese é enriquecido em ^{12}C . Em períodos

de alta luminosidade, as zooxantelas utilizam ambos ^{12}C e ^{13}C , sendo os produtos catabolizados pelos corais enriquecidos em $\delta^{13}\text{C}$.

1.3. Dióxido de carbono na atmosfera

Os quatro maiores reservatórios de carbono são a atmosfera (750 Pg), os oceanos (39.000 Pg), as reservas de combustível fóssil (5.000 a 10.000 Pg) e os ecossistemas terrestres (2.100 Pg), incluindo a biota e os solos (HOUGHTON & WOODWELL, 1989; WATSON et al., 1990). A figura 8 demonstra esses e outros reservatórios e suas interações, quando comparada com os oceanos profundos e os ecossistemas terrestres a reserva atmosférica é pequena dessa forma fica sujeita a grandes mudanças devido às atividades antrópicas.

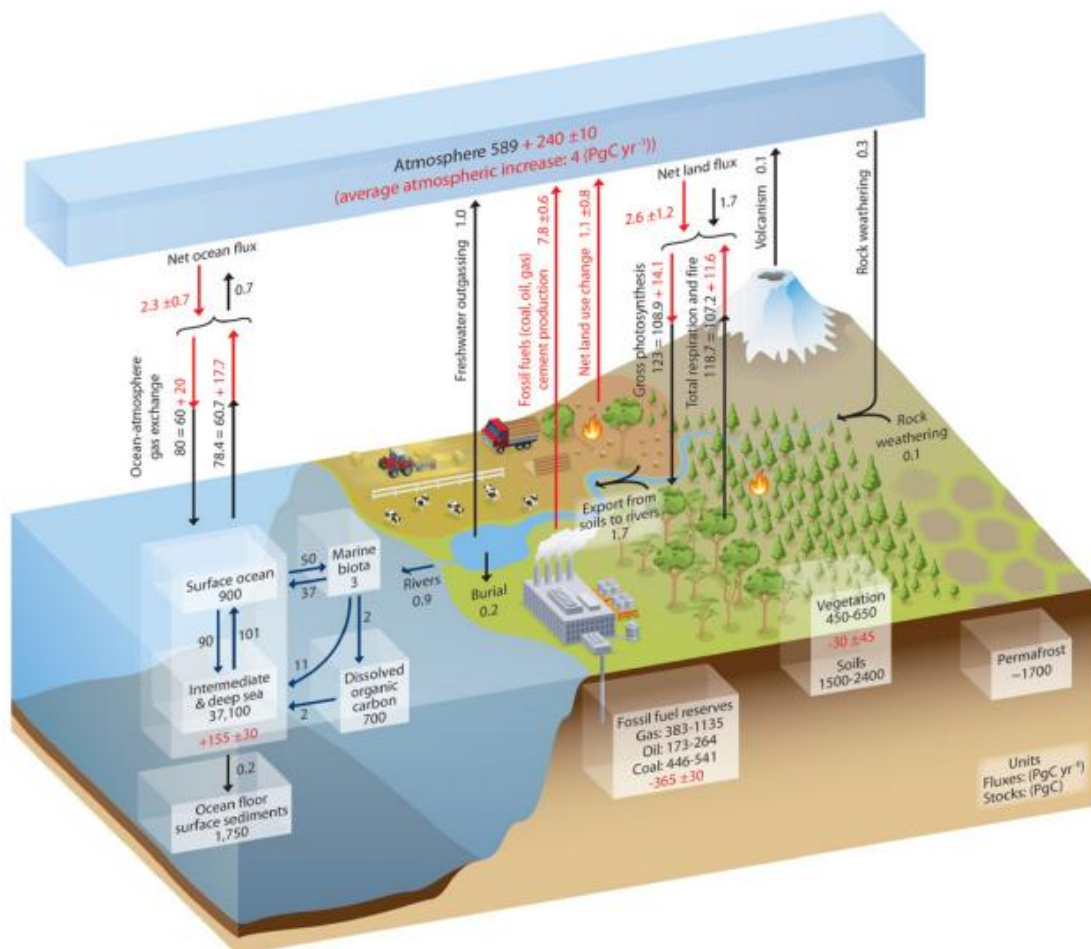


Figura 8- Esquema simplificado do ciclo global do carbono. Os números pretos e as setas indicam a massa do reservatório em PgC e os fluxos de troca em PgC/ano antes da Era Industrial. As setas vermelhas e os números mostram as mudanças anuais do fluxo "antropogênico" calculadas durante o período de 2000-2009. Gráfico de AR5-Cap.6-Fig.6.1 (IPCC).

O carbono na atmosfera ocorre quase inteiramente como dióxido de carbono (CO_2), podendo citar outros gases como monóxido de carbono (CO), o metano (CH_4) que contém esse elemento. O CO_2 é quimicamente estável e tem um tempo de residência média na atmosfera de aproximadamente cinco anos, antes de entrar nos oceanos ou na biota terrestre (HOUGHTON & SKOLE, 1990).

A concentração média semanal desse gás observada pelo Mauna Loa no ano de 2021 foi de 414,80 ppm superior ao valor semanal de 10 anos atrás de 393.55 ppm. Observa-se o contínuo crescimento da concentração de CO_2 na atmosfera.

1.3.1. Variabilidade de CO_2 ao longo da história

A variabilidade na concentração de CO_2 da atmosfera está associada aos ciclos glaciais/interglaciais (Figura 9). Durante intervalos interglaciais, como o Holoceno (aproximadamente os últimos 10.000 anos), a pressão parcial atmosférica de CO_2 (pCO_2) normalmente está próximo a 280 partes por milhão em volume (p.p.m.v.). Durante os picos de períodos glaciais, como o Último Máximo Glacial, cerca de 18.000 anos atrás, o pCO_2 atmosférico foi de 180-200 p.p.m.v., ou aproximadamente 80-100 p.p.m.v. mais baixo. O CO_2 é um gás de efeito estufa, mudanças de concentração desse gás desempenham um papel significativo na energia do período glacial/interglacial e nas mudanças climáticas. (SIGMAN; BOYLE, 2000)

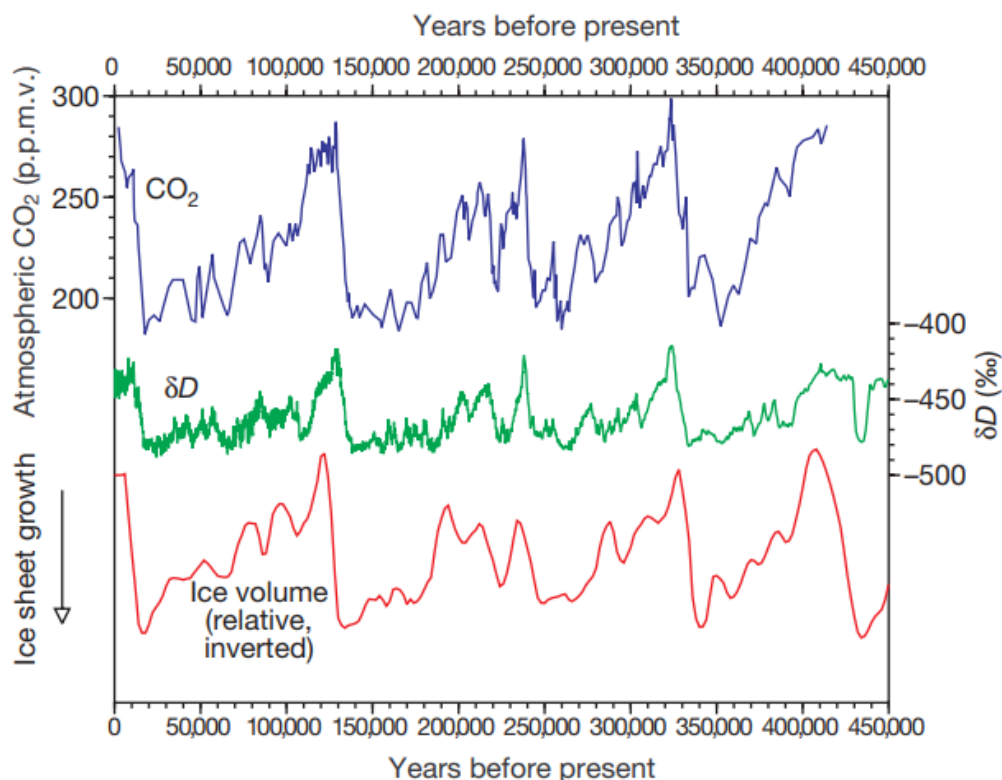


Figura 9- A história do CO₂ atmosférico de volta a 420 kyr atrás, conforme registrado pelo gás contido no núcleo de gelo Vostok da Antártida. (SIGMAN; BOYLE, 2000)

A partir do início dos anos 1950, o aumento na concentração de CO₂ na atmosfera foi intensificado. Em 1958, Charles Keeling instalou no alto do vulcão Mauna Loa o primeiro equipamento para medir as concentrações de CO₂ na atmosfera. Isto possibilitou o registro de uma série histórica de dados sobre a variabilidade do CO₂ na atmosfera. A série de Keeling mostra que a concentração de CO₂ na atmosfera, na média mensal, chegou a 399,76 partes por milhão (ppm) em maio de 2013 e só ultrapassou a barreira de 400 ppm no ano seguinte.

Em 2015, a marca das 400 ppm foi ultrapassada em 8 dos 12 meses. Na média anual, 2015 foi o primeiro ano a ultrapassar a barreira simbólica e marcou a cifra de 400,83 ppm. Mas foi o ano de 2016 que tornou permanente a marca de 400 ppm em todos os meses e em todas as semanas. A média anual de 2016 foi de 404,21 ppm.

A National Oceanic & Atmospheric Administration – NOAA – (Administração Oceânica e Atmosférica dos Estados Unidos) apresenta dados recentes sobre o crescimento médio anual da concentração de CO₂ atmosférico (figura 10), cuja concentração no mês de agosto de 2022, apresentou uma média de 417,19 ppm, superior ao mesmo mês do ano anterior que teve uma média de 414.47.

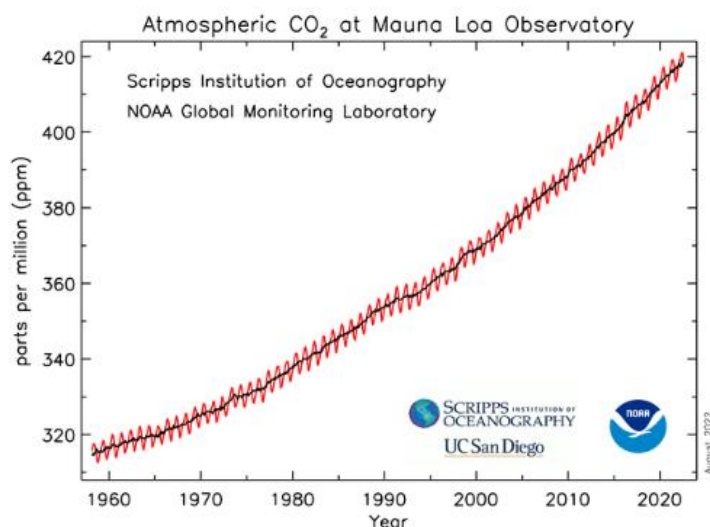


Figura 10- Série história de CO₂ atmosférico – Observatório de Mauna Loa(NOAA, 2022).

O aumento médio anual estava abaixo de 1 ppm na década de 1960, chegou a 2 ppm na década passada e está em 2,41 ppm ao ano no período 2010-2016. Neste ritmo, a concentração de CO₂ na atmosfera pode chegar a 720-1000 ppm no final do século XXI conforme o RCP8.5, quando o nível considerado minimamente seguro seria 350 ppm. No relatório do Painel Intergovenamental sobre Mudanças Climáticas(IPCC) de 2014, o grupo WGIII usou vários cenários RCPs para mostrar as emissões de CO₂ até o ano de 2100 (figura 11).

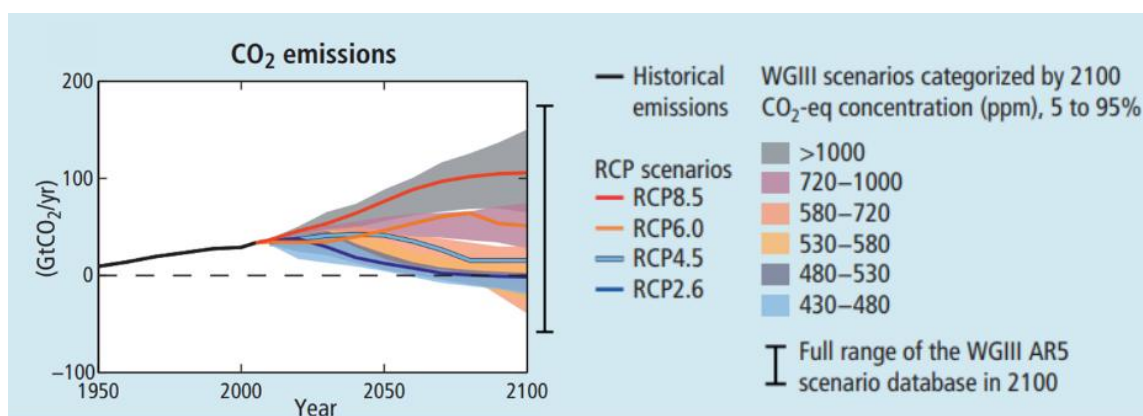


Figura 11- Emissões de CO₂ em GtCO₂/ano e os cenários RCPs (IPCC, 2014).

1.3.2. Principais fontes naturais

O CO₂ tem um papel importante na transferência do carbono entre os diferentes compartimentos, atmosfera, oceanos, rochas sedimentares (Figura 8). Essa transferência de carbono se dá muitas vezes na forma de CO₂, como é o caso da fotossíntese. Nesse processo (reação fotossíntese) o CO₂ é utilizado como fonte de carbono para as plantas, onde acontece a síntese de carboidratos a partir de água e CO₂, na presença de luz. Esse processo é vital na manutenção da vida, pois é onde se inicia a produção da energia química que é distribuída para todos os seres vivos.



A vegetação remove CO₂ da atmosfera através fotossíntese durante o dia e libera uma fração através da respiração durante a noite, com absorção adicional de solos e atividade subterrânea. Fontes naturais de dióxido de carbono atmosférico incluem a decomposição de organismos, respiração de plantas e animais, atividade vulcânica e alguns processos oceânicos(GIRARD, 2013). A liberação metabólica de CO₂ pela respiração humana é um componente importante e crescente que colabora para o aumento das emissões de CO₂ (PRAIRIEE DUARTE 2007; WEST et al. 2009).

1.3.3. Principais fontes antrópicas

As principais fontes antrópicas do dióxido de carbono são provenientes da queima de combustíveis fósseis (carvão mineral, petróleo, gás natural, turfa), queimadas e desmatamentos, que destroem reservatórios naturais e sumidouros, que têm a propriedade de absorver o CO₂ do ar. A figura 12 demonstra o quanto é expressiva a contribuição antropogênica ao longo dos anos.

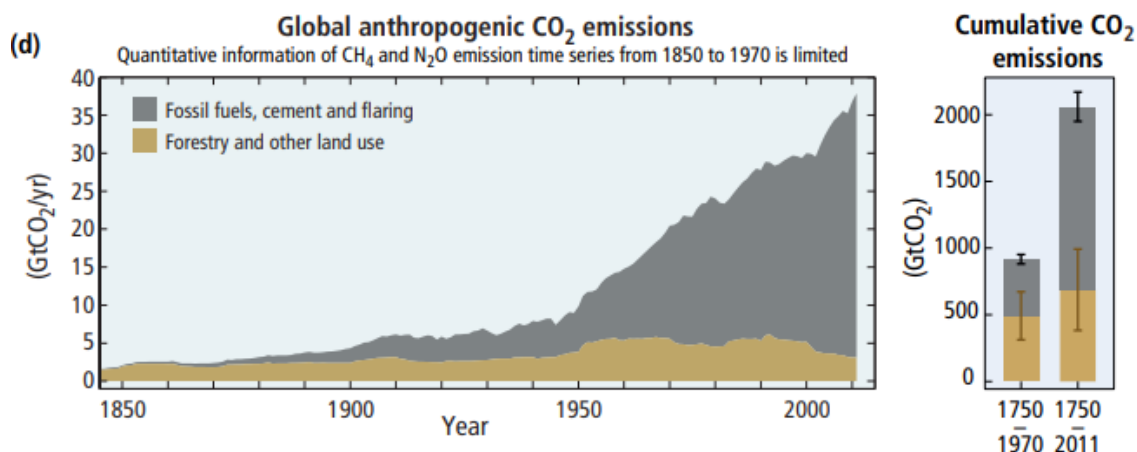


Figura 12- Emissões antropogênicas globais anuais de dióxido de carbono (CO₂) (gigatonelada de equivalente de CO₂ por ano, GtCO₂/ano) da queima de combustível fóssil, produção de cimento e queima e outros usos da terra (FOLU), 1750–2011. (IPCC, 2014).

1.3.4. Fluxo de CO₂ entre oceano e atmosfera

Os oceanos contêm um reservatório de carbono que comporta aproximadamente 60 vezes o carbono presente na atmosfera. O dióxido de carbono se dissolve e reage na água do mar formando dióxido de carbono dissolvido, CO₂^{*}, íons bicarbonato, HCO₃⁻ e íons carbonato, CO₃²⁻, que coletivamente são referidos como carbono inorgânico dissolvido, CID:

$$\text{CID} = [\text{CO}_2^*] + [\text{HCO}_3^-] + [\text{CO}_3^{2-}],$$

Enquanto o carbono é trocado entre a esfera da atmosfera e o oceano na forma de dióxido de carbono, a maior parte do dióxido de carbono é transferida para íons bicarbonato e carbonato dentro do oceano, tal que tipicamente 90% do CID é composto de íons bicarbonato, cerca de 9% como íons carbonato, e apenas um pequeno restante, até 1%, como dióxido de carbono dissolvido (Figura 13)(WILLIAMS; FOLLOWS, 2011).

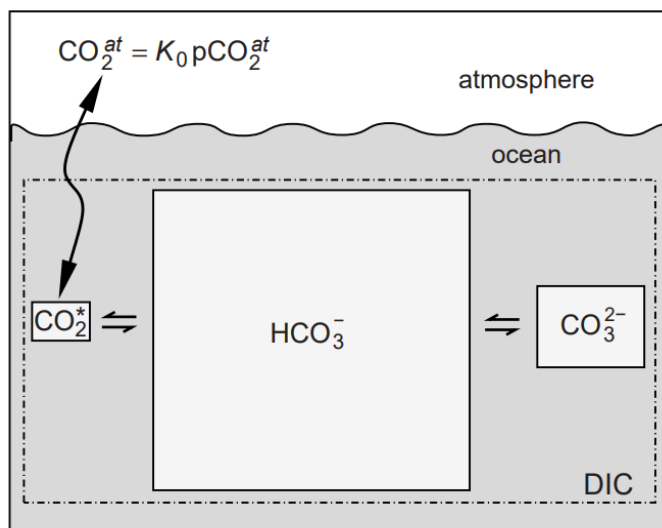


Figura 13- O dióxido de carbono se dissolve e reage com água do mar, formando três formas inorgânicas dissolvidas de carbono: dióxido de carbono dissolvido, CO_2^* , bicarbonato, HCO_3^- , e carbonato CO_3^{2-} íons, que juntos formam carbono inorgânico dissolvido, DIC. Para os dias atuais, a maior parte do carbono inorgânico dissolvido está na forma de íons bicarbonato. A troca atmosfera-oceano de dióxido de carbono depende da diferença na concentração dissolvida de dióxido de carbono em o oceano e a atmosfera, CO_2^{at} , que está relacionado com a solubilidade, K_0 , e a pressão parcial de dióxido de carbono, $p\text{CO}_2^{\text{at}}$. (WILLIAMS; FOLLOWS, 2011)

Existem dois processos de transporte vertical de carbono, um biológico (bomba biológica) e o outro físico (Bomba de solubilidade). A bomba biológica consiste na fixação do carbono inorgânico dissolvido em carbono orgânico, após é transferido na cadeia trófica e pode ser transportado para o fundo como fluxos de agregados de carbono orgânico particulado. A bomba de solubilidade transporta o carbono inorgânico dissolvido, entre oceano e atmosfera e entre diferentes massas de água. Esses dois processos são interconectados no ciclo do carbono através da fixação fotossintética e da remineralização da matéria orgânica (HOFMANN et al., 2011).

O transporte vertical do carbono orgânico particulado inicia-se pela formação de agregados orgânicos, provenientes da produção primária e secundária. Esses agregados são exportados para baixo da zona eufótica pelos processos de misturas, advecção, difusão, afundamento passivo e transporte ativo (excreção de zooplankton) (BURD et al., 2010).

Segundo Fennel (2010), a exportação de ambas as espécies de carbono para o oceano profundo ocorre devido a uma sequência de processos físicos, inicialmente para aumentar a produção primária em superfície ou aumentar o fluxo de carbono inorgânico dissolvido para o oceano, em um segundo plano favorece o afundamento e aprisionamento desses elementos abaixo da camada de mistura.

As concentrações de carbono inorgânico dissolvido (bomba de solubilidade) aumentam com a profundidade. Em águas mais frias e com maiores pressões a solubilidade aumenta. Além disso, há o transporte físico de massas de águas frias ricas em carbono da superfície para o fundo. A atividade biológica transfere o carbono orgânico, o que leva a um aumento na concentração do carbono inorgânico dissolvido em águas profundas, através da decomposição pela oxidação da matéria orgânica durante a sedimentação (WILLIAMS; FOLLOWS, 2011)

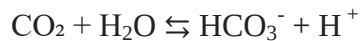
Um exemplo da interação oceano-atmosfera está relacionado com as emissões antrópicas de CO₂ advindas da queima de combustíveis fósseis, que são ricos em ¹²C. Essas emissões promovem uma diminuição no $\delta^{13}\text{C}$ do CO₂ atmosférico, que por sua vez, ao interagir com o oceano, transmite esse sinal para as águas superficiais (especialmente em locais de formação de massas de água) no curto prazo, e para o oceano profundo no longo prazo (EIDE et al., 2017).

1.3.4.1. Acidificação dos oceanos

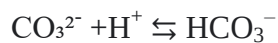
A diminuição contínua do pH do oceano devido à absorção de CO₂ antropogênico é a principal causa da acidificação dos oceanos. Segundo Hönisch et al. (2009), durante o período de 1750 a 2000, os oceanos absorveram aproximadamente um terço do CO₂ antropogênico; esta absorção causou uma diminuição do pH da superfície dos oceanos em 0,1 unidades que passou a ser 8,1. O pH da superfície dos oceanos provavelmente não esteve abaixo de 8,1 durante os últimos 2 milhões de anos, conforme o IPCC (2014), essa diminuição correspondeu a 26% no aumento da acidez da superfície do oceano. Se as emissões de CO₂ continuarem sem nenhuma restrição, o pH da superfície do oceano poderá diminuir em aproximadamente 0,7 unidades até o ano 2300 (ZEEBE et al. 2008).

Outros agravantes também cooperam com a acidificação dos oceanos, a exemplo, a combustão de combustíveis fósseis e agricultura resultam na deposição atmosférica de 0,8 Tmol/ano de enxofre reativo e 2,7 Tmol/ano de nitrogênio para o oceano costeiro e aberto perto das principais regiões de origem no Norte América, Europa e Sul e Leste da Ásia. A entrada na atmosfera desses produtos de dissociação de ácidos fortes (HNO₃ e H₂SO₄) e bases (NH₃) alteram a alcalinidade da água do mar, o pH e o armazenamento de carbono inorgânico. (DONEY et al., 2007)

A química ácido-base da água do mar é composta também pela presença do dióxido de carbono aquoso [$\text{CO}_{2(\text{aq})}$], a adição de CO_2 de fontes naturais e antropogênicas causa acidificação e mudanças na especiação de íons dissolvidos. O sistema de carbono inorgânico desempenha um papel central na química da água do mar, normalmente o pH da água do mar é 8,1, quando o CO_2 é adicionado à água do mar ele reage com a água para formar bicarbonato (HCO_3^-) e íons de hidrogênio (H^+), conforme a reação abaixo.



A liberação de H^+ aumenta a acidez, diminui o pH, e diminui a concentração de íons carbonato (CO_3^{2-}) da água do mar através da reação:



Os impactos da acidificação dependerão das respostas do organismo a várias mudanças químicas simultâneas, aumentando $\text{CO}_{2(\text{aq})}$, HCO_3^- , e H^+ e diminuição CO_3^{2-} (HURD et al., 2019). As reações ácido-base do carbono inorgânico e a solubilidade do mineral carbonato são controladas por relações termodinâmicas de equilíbrio bem caracterizadas em função da temperatura, salinidade e pressão. Em escala global, a acidificação da superfície do oceano está ocorrendo devido ao rápido aumento do CO_2 atmosférico, impulsionadas principalmente pela combustão de combustíveis fósseis (DONEY et al., 2020).

1.3.5. Assinatura isotópica do CO_2 atmosférico

As diferenças nas assinaturas isotópicas dos vários compostos do ciclo global do carbono podem ser usadas para medir o tamanho dos fluxos (anuais) e discriminar os vários processos. Especialmente a troca oceano-atmosfera de CO_2 pode ser discriminado da troca terrestre, bem como da entrada de combustível fóssil.

De 1850 a 2015, o $\delta^{13}\text{CO}_2$ atmosférico diminuiu 1,8‰, com 1,5‰ dessa queda ocorrendo desde 1950 (Figura 14) (GRAVEN et al., 2017; RUBINO et al., 2013). Graven et al. (2017) fazem uma compilação mostrando uma mudança menor no $\delta^{13}\text{CO}_2$ ao longo do Período Industrial, 1850 a 2015, do que em estimativas anteriores. No entanto os valores permanecem com uma tendência para valores mais negativos.

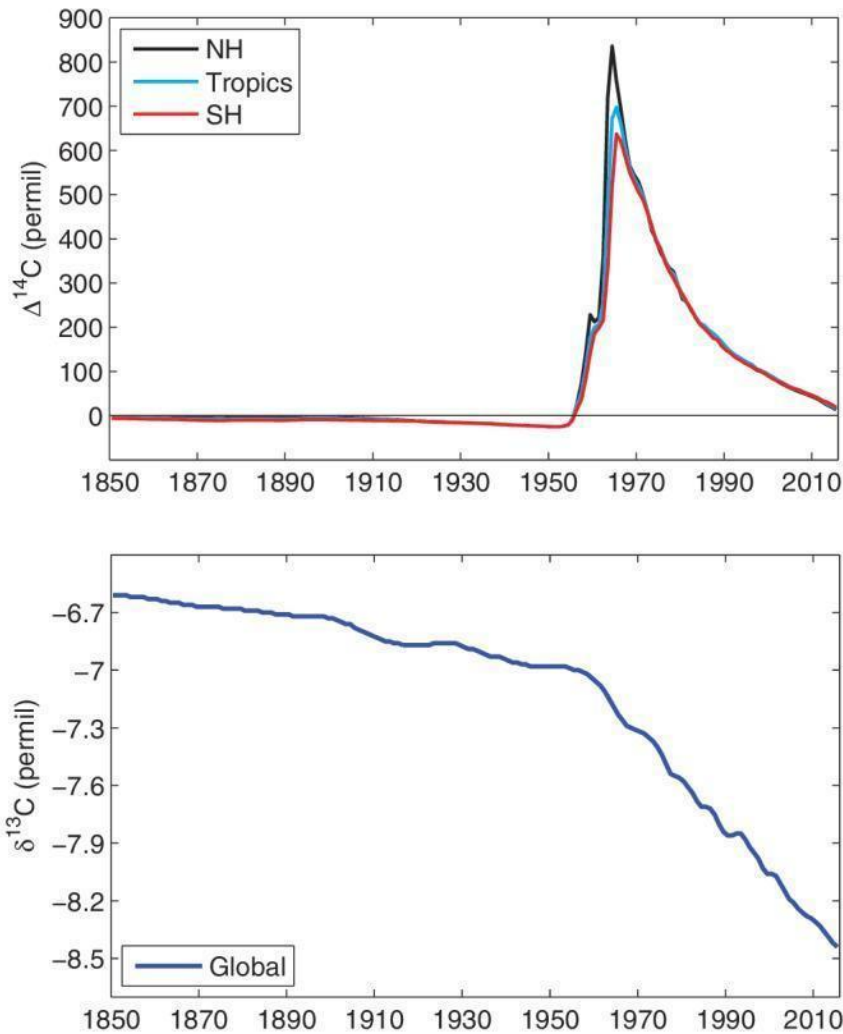


Figura 14- Conjuntos de dados históricos compilados para $\Delta^{14}\text{CO}_2$ (superior) e $\delta^{13}\text{CO}_2$ (inferior) de Graven et al. (2017). Valores médios anuais de $\Delta^{14}\text{C}$ são fornecidos para três bandas zonais representando o Hemisfério Norte (30–90°N), os Trópicos (30°S a 30°N) e o Hemisfério Sul (30–90°S). Média anual, valores médios globais são fornecidos para $\delta^{13}\text{C}$.

A quantidade relativa de ^{14}C e ^{13}C atmosférico no CO_2 diminuiu devido à adição de carbono fóssil empobrecido em ^{14}C e ^{13}C , enquanto os testes de bombas nucleares aumentaram ^{14}C na atmosfera nas décadas de 1950 e 1960. As medições de $\Delta^{14}\text{CO}_2$ e $\delta^{13}\text{CO}_2$ têm sido usadas para fazer contribuições inestimáveis para o nosso conhecimento de mistura atmosférica, trocas gasosas ar-oceano, função da planta e emissões de combustíveis fósseis. À medida que a queima de combustível fóssil continua a crescer, o Efeito Suess no ^{14}C e ^{13}C no CO_2 continua (GRAVEN; KEELING; ROGELJ, 2020).

1.3.6. Efeito Suess

O ^{14}C é um isótopo radioativo de carbono que é produzido naturalmente na atmosfera e é absorvido pelos organismos vivos através da fotossíntese. Quando esses organismos morrem, o ^{14}C começa a se decompor em ^{12}C . Como os combustíveis fósseis são carbono que foram soterrados há milhões de anos, logo não contêm ^{14}C em grandes concentrações, sendo ricos em ^{12}C . O efeito Suess é um termo que passou a significar a diminuição de ^{14}C no CO_2 atmosférico devido à mistura de CO_2 produzida pela combustão de combustíveis fósseis (REVELLE, R e SUESS, 1957).

O efeito Suess também compreende as mudanças na razão isotópica de $^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$ em qualquer reservatório do ciclo do carbono devido a atividades antrópicas. Observando os quatro reservatórios (atmosfera, oceanos, biosfera e solos) do ciclo do carbono foi criado um modelo que leva em consideração o fracionamento isotópico e o decaimento radioativo (KEELING, 1979).

A interação oceano-atmosfera também afeta o $\delta^{13}\text{C}_{\text{CID}}$. Durante as trocas entre esses dois reservatórios ocorrem o fracionamento isotópico do carbono, pois o ^{13}C é mais solúvel que o ^{12}C . A intensidade do fracionamento depende principalmente da temperatura da superfície do mar, mas também é afetada pela taxa de troca de CO_2 e pelo tempo de residência das águas na interface oceano-atmosfera (LYNCH-STIEGLITZ et al. 1995, MULITZA et al. 1999).

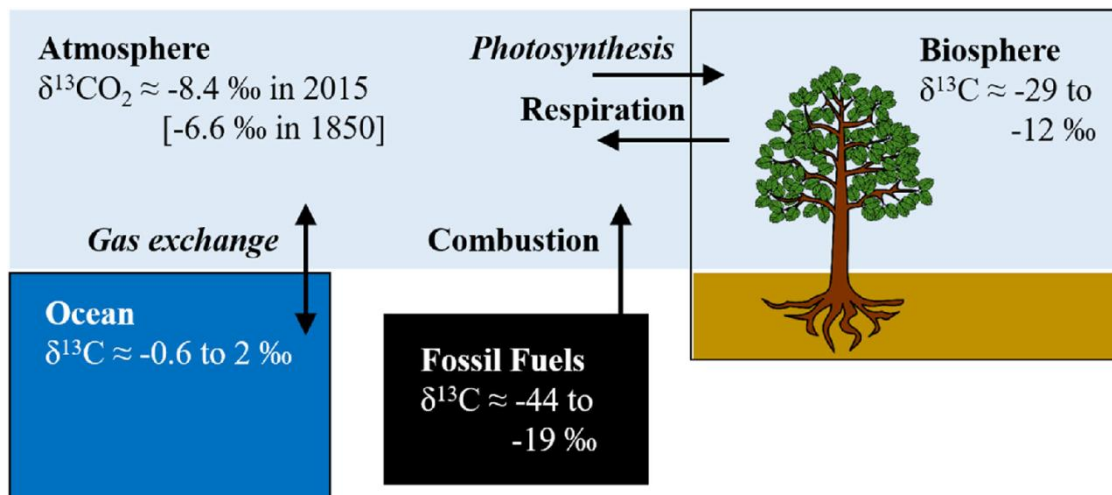


Figura 15- Diagrama do ^{13}C no ciclo global do carbono mostrando as piscinas interagindo com o CO_2 atmosférico na escala de tempo do Período Industrial. Típicos intervalos de $\delta^{13}\text{C}$ são mostrados para cada piscina (Andres et al., 2000; Bowling et al., 2008; Graven et al., 2017; Olsen et al., 2019). Média global $\delta^{13}\text{C}_{\text{CO}_2}$ foi de $-8,4\text{‰}$ em 2015 e $-6,6\text{‰}$ em 1850. Processos envolvendo fracionamento significativo são mostrados em itálico; processos sem fracionamento significativo são mostrados em texto normal (GRAVEN; KEELING; ROGELJ, 2020).

Revelle e Suess (1957), concluíram que a maior parte do CO₂ liberado pela combustão artificial de combustível desde o início da revolução industrial deve ter sido absorvida pelos oceanos. A partir dos seus estudos uma comparando as relações $^{14}\text{C}/^{12}\text{C}$ e $^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$ em madeira e em material marinho, e de uma ligeira diminuição da concentração de ^{14}C em plantas terrestres, chegando a conclusão que o tempo de vida médio de uma molécula de CO₂ na atmosfera antes de ser dissolvido no mar é da ordem de 10 anos.

1.3.7. Efeito Suess registrado em arquivos naturais

Em 1953, o Dr. Hans Suess, trabalhando para o U.S. Geological Survey, investigou variações no teor de ^{14}C da madeira de idade conhecida. Suess detectou uma diminuição de 3,4% na razão ^{14}C do carbono da madeira durante os 50 anos anteriores para duas árvores do leste dos Estados Unidos (Suess, 53).

Dois anos depois, Suess propôs que a diminuição, e diminuições semelhantes que ele encontrou para várias árvores adicionais, se deviam à queima de carvão industrial causando uma diminuição no $^{14}\text{C}/^{12}\text{C}$ do CO₂ atmosférico que, por sua vez, causava uma diminuição proporcional no carbono incorporado nos anéis de árvore. (Suess, 1955).

As diminuições isotópicas em árvores do leste dos Estados Unidos podem ser devidas a efeitos industriais locais, mas diminuições em árvores de áreas remotas como o Alasca sugerem um efeito global. Pazdur et al. (2007), realizou um estudo dos registros de valores de $\delta^{13}\text{C}$ e $\Delta^{14}\text{C}$ em anéis anuais de pinheiros e carvalhos de diferentes locais ao redor do mundo foram obtidos com uma resolução temporal de 1 ano.

Estudos de ^{14}C na Eslováquia e na Europa Central em anéis de crescimento de árvore amostrada (abeto europeu, *Picea abies*) cobrem o período de 1911 a 2016. A primeira parte dos dados (1911–1952) representa os níveis naturais de radiocarbono influenciados pelo efeito Suess. O período seguinte apresenta um aumento nos níveis de radiocarbono devido aos testes de armas nucleares atmosféricas ($\Delta^{14}\text{C}$ máximo de 850‰ em 1964), e depois uma diminuição gradual caracterizada por uma tendência exponencial com constante de tempo de $14,3 \pm 0,5$ anos (KONTUL et al., 2020).

Medições de ar preso em núcleos de gelo mostram que o valor pré-industrial de $\delta^{13}\text{C}$ era de cerca de -6,4‰ (BAUSKA et al., 2015). A partir de 2014, o valor médio foi de cerca de -8,4‰ (KEELING et al., 2017). Uma característica importante do registro do núcleo de gelo é a diminuição do CO_2 e o aumento do $\delta^{13}\text{C}$, durante o período da “Pequena Idade do Gelo” (aproximadamente 1550-1800). Essa diminuição observada no CO_2 é consistente com o efeito da diminuição da temperatura tanto nas trocas terrestres quanto oceânicas, porém o aumento em $\delta^{13}\text{C}$ favorece uma resposta terrestre ao resfriamento (TRUDINGER et al., 2016).

O Efeito Suess é registrado em corais por diversos pesquisadores (e.g. DRUFFEL; BENAVIDES, 1986, PEREIRA et al. 2018). Os valores de $\delta^{13}\text{C}$ de carbonatos biogênicos marinhos podem ser usados para indicar a evolução de $\delta^{13}\text{C}$ no CID da água do mar (Bohm et al., 1996; Graniero et al., 2017), e é bem aceito que a tendência de declínio de longo prazo nos valores de coral $\delta^{13}\text{C}$ nos últimos 200 anos reflete o aumento na transferência de CO_2 antropogênico (LIU et al., 2021) enriquecido com ^{12}C da atmosfera para a superfície oceanos (ou seja, o chamado efeito Suess) (AL-ROUSAN; FELIS, 2013; DASSIÉ; LEMLEY; LINSLEY, 2013; DENG et al., 2017; PEREIRA et al., 2018; SWART et al., 2010).

O primeiro artigo a fazer essa observação em esqueletos de corais (NOZAKI et al., 1978) observou uma diminuição aproximada de 0,4‰ no $\delta^{13}\text{C}$ de 1900 a 1950, aproximadamente a mesma quantidade que havia sido observada em anéis de árvores (DAMON et al., 1978).

Em 2018, Pereira et al., mostrou o $\delta^{13}\text{C}$ em uma tendência decenal consistente para valores negativos, com uma taxa decrescente variando de -0,0208 a -0,0243‰ semelhante às taxas esperadas do Efeito Suess, em corais do Atol das Rocas. Essas tendências também são muito semelhantes às estimativas globais para mudanças na composição isotópica de carbono do CID da superfície do mar, sugerindo que os registros baseados em corais $\delta^{13}\text{C}$ do Atol das Rocas apresentados nesse estudo são diretamente influenciados pela assinatura $\delta^{13}\text{C}$ do CID regional.

3. METODOLOGIA

As colônias utilizadas nessa pesquisa foram coletadas nas regiões de Maracajaú-RN (5°21' S, 35°14' W), Açú-RN (4°45' S, 36°40' W) e na ilha oceânica do Atol das Rocas-RN (3°51' S, 33°49' W) (Figura 16). Esse material encontrava-se armazenado no laboratório de Química Ambiental do Prédio do Programa de Pós-Graduação em Química Aplicada da Universidade do Estado da Bahia. Todas as coletas foram previamente autorizadas pelo Instituto Chico Mendes de Conservação da Biodiversidade, via licença SISBIO. Para essa pesquisa, foram gerados novos dados para a região de Açú-RN. Os dados de Maracajaú e Atol das Rocas foram obtidos das publicações de Pereira et al 2022 e Pereira et al 2018, respectivamente. Assim, a sequência da metodologia analítica apresentada aqui se refere às análises dos corais coletados em Açú-RN. Detalhes das metodologias analítica para obtenção dos dados dos corais para as regiões de Maracajaú e do Atol das Rocas estão detalhadas nos trabalhos de Pereira et al 2022 e Pereira et al 2018. Vale ressaltar que as metodologias são bastante semelhantes, com variações somente nos instrumentos analíticos para análises por espectrometria de massas de razão isotópica (IRMS).



Figura 16- Localização geográfica dos recifes onde foram coletados os registros de corais na região costeira do Rio Grande do Norte (Açú e Maracajaú) e na ilha oceânica do Atol das Rocas.

3.1. Coleta e preparo de amostra

Duas colônias de corais da espécie *S. stellata* foram coletadas em 03 de março de 2015 na região dos Recifes de Açú a cerca de 25 m de profundidade. Para a coleta foram realizados mergulhos autônomos e foram utilizadas uma marreta e uma

talhadeira para retirada das colônias. Posteriormente as colônias foram transportadas e armazenadas no Laboratório de Química Analítica e Ambiental do Departamento de Ciências Exatas e da Terra da UNEB, onde foram etiquetadas com os respectivos códigos de referência: 18ACS1 e 18ACS2. A colônia 18ACS1 apresentava-se em estado de sub-fóssil, enquanto a colônia 18ACS2 foi coletada viva.

Os testemunhos de corais foram lavados com água corrente, secados e posteriormente enxaguados com água destilada e secos à temperatura ambiente. Cada testemunho recebeu um código de referência. Lâminas com espessura média de 5 mm foram obtidas através de cortes longitudinais paralelos ao eixo de crescimento máximo de cada colônia utilizando uma serra de mesa lubrificada com água e posteriormente lavados com água deionizada e secadas à temperatura ambiente.

3.2. Radiografia

Os raios-X são radiações eletromagnéticas de alta frequência, com comprimentos de onda na faixa de aproximadamente 10^{-8} m até 10^{-13} m. A geração raios X mais comum é a aceleração de elétrons de alta energia bombardeando um alvo de metal. Cada lâmina foi radiografada seguindo as seguintes configurações: aceleração de voltagem de 50 KV e amperagem de 320 mA, com tempo de exposição de 3,2 segundos e distância entre o equipamento e a lâmina do coral de 108 cm. As radiografias geradas foram digitalizadas e utilizadas para identificação dos bandamentos de baixa e alta densidade através do software gratuito CoralXDS 3.0 (HELMLE et al. 2002), no qual estimou-se a idade e taxa de crescimento dos corais.

Os bandamentos formados na estrutura do exoesqueleto do coral são originados das variações cíclicas anuais, com as radiografias a visualização fica mais evidente dos bandamentos de alta e baixa densidade (BUDDEMEIER; MARAGOS; KNUTSON, 1974). Dessa forma é possível identificar um padrão por período anual de alta e baixa densidade que serve como um calendário que possibilita a verificação dos registros (proxies) vinculados a um período específico no tempo.

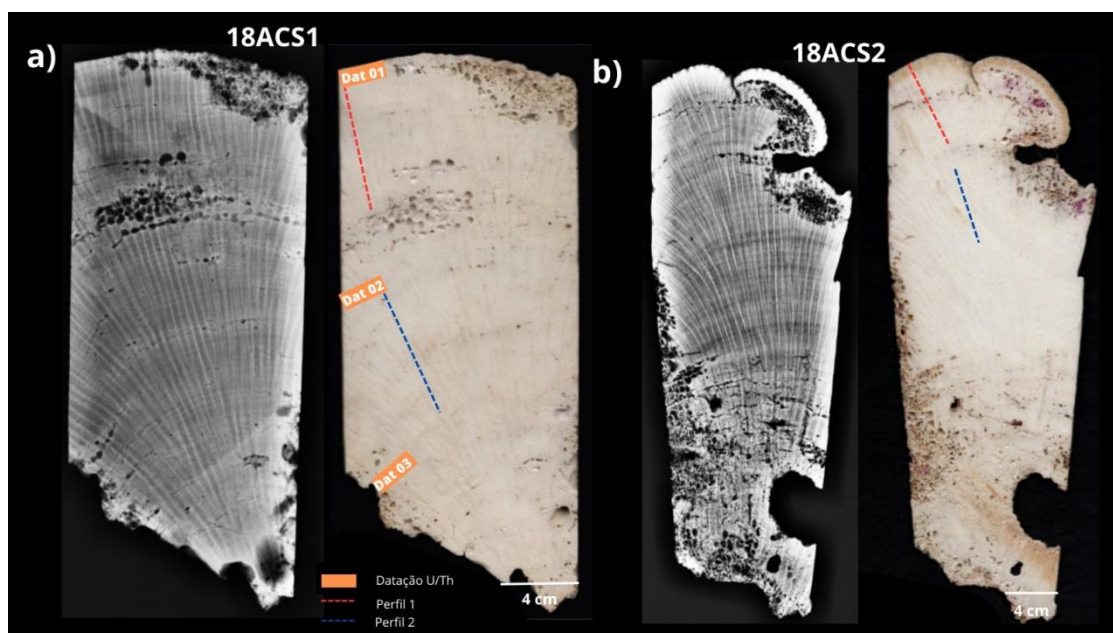


Figura 17- Placas das colônias de *S. Stellata* (a 18ACS-1 (Coral Sub-fossil) e b 18ACS-2 (Coral Atual, coletado vivo)) e suas respectivas radiografias digitalizadas exibindo a localização dos transectos onde as análises isotópicas foram realizadas (linhas vermelha e azul) e locais onde foram coletadas as amostras para datação U-Th (barras em laranja).

3.3. Microamostragem de carbonato para análises isotópicas

Para as análises geoquímicas foram selecionadas as lâminas que apresentaram as estruturas dos coralitos crescendo paralelamente ao corte. Amostras de carbonato de cálcio (aragonita) de coral foram obtidas ao longo de uma parede de coralito exposto na lâmina do coral por meio de moagem progressiva com profundidade de até 1 mm e com intervalos entre amostras (resolução) de 0,4 mm, utilizando um micro fresadora Proxxon MF 70 acoplado a uma mesa de precisão (X-Y), utilizando uma broca diamantada de 1,0 mm de diâmetro (Figura 17). Entre cada coleta de amostra, a broca e a lâmina de coral foram limpas com o auxílio de um compressor de ar e um pincel, para evitar contaminação cruzada durante a coleta de amostras.

3.4. Análises –de Isótopos Estáveis de C e O

A espectrometria de massas de razão isotópica (*Isotope Ratio Mass Spectrometer* - IRMS) consiste na análise da razão entre isótopos pesados e leves de um elemento em amostras. De maneira geral o IRMS consiste em um sistema de entrada de amostras, onde as amostras serão transformadas em gás, purificadas e

ionizadas; segue um analisador elementar magnético setorizado, um detector de íons e um sistema de aquisição de dados computadorizado.

Para medições isotópicas altamente sensíveis e ultra precisas em um fluxo de trabalho automatizado e de alto rendimento foi utilizado espectrômetro de massa de razão isotópica Thermo™ MAT253 (IRMS) acoplado a um dispositivo de preparação de carbonato Thermo™ Kiel IV.

As análises das amostras para determinação do $\delta^{13}\text{C}$ e $\delta^{18}\text{O}$ foram realizadas no Laboratório de Paleoceanografia e Paleoclimatologia da Faculdade de Ciências e Humanidades da Universidade de São Paulo, Brasil.

O dispositivo Kiel IV Carbonate (Figura 18) inicia com uma reação ácida com ácido fosfórico, a finalidade da reação é a produção e purificação de dióxido de carbono (CO_2). O CO_2 produzido é a molécula carreadora dos isótopos de carbono e oxigênio que constitui o meio de análise para o espectrômetro de massa.

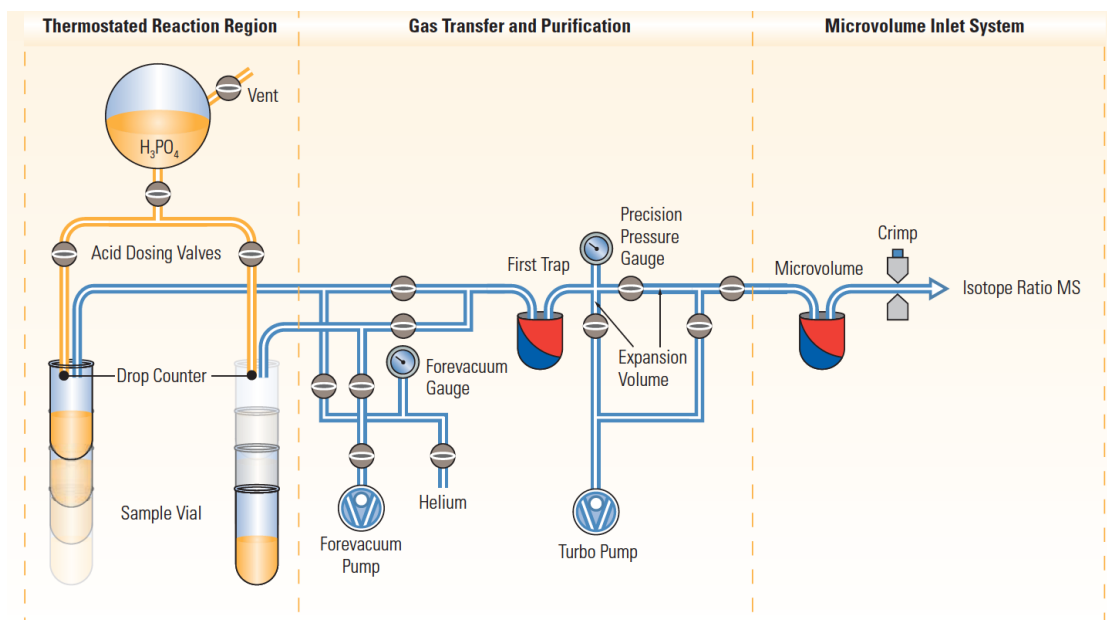


Figura 18- Sistema interno do dispositivo Kiel IV Carbonate. Fonte: Thermo.com

As amostras de carbonato com massas variando de 20 a 100 μg foram inseridas no carregador de amostras Kiel IV. Esta faixa de massa corresponde à produção de pressão de CO_2 no compartimento de microvolume antes da entrada no analisador de 800 a 1200 bar. Com esses intervalos operacionais nas pressões de CO_2 ,

as intensidades de sinal são garantidas para cair acima do limite inferior aceitável de 1500 mV para o coletor de íons posicionado para capturar a massa atômica de $Z=44$.

Em seguida, as amostras de carbonato foram dissolvidas em 0,3 ml de ácido fosfórico a 105%. O tempo de reação para a digestão do material é de 350 segundos. O CO_2 produzido durante a digestão ácida é capturado na primeira armadilha fria ajustada para -200°C . Os voláteis são bombeados para o descarte, e a temperatura na primeira armadilha fria sobe para -90°C para a liberação do CO_2 , enquanto a água e outros compostos são mantidos em estado sólido. A segunda armadilha é ajustada para -200°C , onde o gás é transferido por 50 segundos para um segundo ciclo de purificação de CO_2 . A amostra de CO_2 armazenada no microvolume é alimentada diretamente na fonte de íons do espectrômetro de massa.

As medições foram calibradas contra medições repetidas de NBS19. O SHP2L, por sua vez, é calibrado em relação ao material de referência internacional NBS19 de acordo com Crivellari et al. (2021) e os valores são ancorados na escala Vienna Pee Dee Belemnite (VPDB). A precisão analítica foi melhor que 0,030‰ para $\delta^{13}\text{C}$ e 0,063‰ para $\delta^{18}\text{O}$ (± 1 s, $n = 30$).

3.5. Datação por U/Th e modelo de idade

O método de datação U/Th é muito utilizado para estudos geocronológicos para datar sedimentos pelágicos ricos em urânio, foraminíferos, carbonatos secundários (espeleotemas) e travertino, rochas ígneas, em especial rochas vulcânicas, e minerais ferromagnesianos. O método é utilizado também para datação de corais fósseis e se mostrou uma ferramenta poderosa para estudar o passado climático e mudanças ambientais.

O desenvolvimento do método de datação U-Th possibilitou a redução significativa dos erros analíticos bem como da quantidade de amostra a ser analisada (EDWARDS, 1986/87). As datações de corais apresentam erros baixos e com excelente concordância com a idade histórica dos corais, possibilitando, inclusive, a calibração da escala de tempo do método radiocarbono (Lin, 1996; Scholz, 2004).

As datas da série U permitem o cálculo das taxas médias de crescimento dividindo o intervalo de tempo registrado (anos) pelo comprimento total (mm) do

registro dos corais. A taxa de crescimento também foi determinada para as várias subseções agrupadas por amostras de data ^{230}Th em cada registro de coral, dividindo o período de registro (anos) pela extensão (mm) de cada um desses registros.

A idade da colônia 18ACS1 foi determinada por datação U-Th através de um espectrômetro de massa multi-coletor por plasma acoplado indutivamente (MC-ICP-MS) realizado no *Institute of Global Environmental Change*, (IGEC), da Universidade Jiaotong de Xian, China. Para isto foram retiradas amostras em três pontos ao longo do eixo de crescimento de cada colônia. Na colônia 18ACS1 as amostras foram denominadas S1-A, S1-B e S1-C contendo 112, 111,3 e 145 mg respectivamente.

3.6. Análise Estatística

3.6.1. Modelo de Idade

Para a construção do modelo de idade das séries temporais para as colônias de Açú, foram utilizadas datações absolutas de U-Th para a colônia sub-fóssil 18ACS1, obtidas em segmentos onde os perfis de amostragem para as análises isotópicas foram realizados (Fig. 18) e contagem dos ciclos isotópicos de oxigênio (ambas as colônias 18ACS1 e 18ACS2).

Na colônia 18ACS1, os valores da datação de U-Th foram utilizados como ponto de amarração e extrapolados para o restante da série temporal utilizando como base os ciclos isotópicos de oxigênio, no qual foi assumido que cada ciclo isotópico observado, representava um ano de crescimento do coral. Uma vez que a colônia 18ACS2 foi coletada viva no ano de 2015, foi feita a contagem regressiva dos ciclos isotópicos a partir do topo da colônia, utilizando o ano de coleta como idade de partida. Para conversão da distância das séries temporais em escala de tempo, utilizamos o software QAnalySeries (KOTOV, PAELIKE, 2018).

Foi utilizado para construção de um modelo de idade para cada perfil da colônia, comparando o número de ciclos de $\delta^{18}\text{O}$ com os dados de HadiSST. É possível supor que os ciclos consecutivos mínimos ou máximos representam um único ano e registros geoquímicos convertidos de profundidade no núcleo de coral para uma escala de tempo, emparelhando mais alto (e mais baixo) $\delta^{18}\text{O}$ com mínimo (e máximo) dados HadiSST para a região.

4. Resultados

4.1. Datação por U/Th e modelo de idade

A datação U-Th das 3 amostras da colônia fóssil 18ACS1 aferiram idades absolutas de 327 ± 110 , 359 ± 28 e 401 ± 32 para as amostras S1-A, S1-B e S1-C respectivamente. E para colônia mais recente 18ACS2 aferiram idades absolutas de -5 ± 25 , 0 ± 23 e 7 ± 16 para as amostras S2-A, S2-B e S2-C respectivamente. Os resultados obtidos para a datação por U/Th tiveram como base as constantes de decaimento U: $\lambda_{238} = 1,55125 \times 10^{-10}$ (Jaffey et al., 1971) e $\lambda_{234} = 2,82206 \times 10^{-6}$ (Cheng et al., 2013). Constante de decaimento Th: $\lambda_{230} = 9,1705 \times 10^{-6}$ (Cheng et al., 2013).

Foi adotado para este estudo com base na interpolação dos ciclos de Oxigênio e temperatura a idade de 1647-1692 para a colônia fóssil 18ACS1 com base na datação por U/Th utilizando os pontos 18ACS1-DAT01 e 18ACS1-DAT02, conforme dados apresentados na tabela 2. E como a colônia mais recente 18ACS2 foi coletada viva em 2015 estimou-se a idade de acordo com a taxa de crescimento que resultou nos anos de 1986-2015.

Tabela 2- Dados da datação por U/Th das subamostras coletadas na colônia 18ACS1.

Amostra	^{238}U	^{232}Th	$^{230}\text{Th}/^{232}\text{Th}$	$\delta^{234}\text{U}^*$	$^{230}\text{Th}/^{238}\text{U}$	^{230}Th Age(yr)	^{230}Th Age(yr)	$\delta^{234}\text{U}^{**}$	^{230}Th Age(yr BP) ***	Idade Estimada
Número	(ppb)	(ppt)	(atomic $\times 10^{-6}$)	Medido	Ativo	Não corrigida	Corrigido	Corrigido	Corrigido	
18ACS1-DAT01	3051,3 $\pm$ 9,4	18551 $\pm$ 374	14 $\pm$ 0	145,9 $\pm$ 2,9	0,0050 $\pm$ 0,0001	481 $\pm$ 8	327 $\pm$ 110	146 $\pm$ 3	258 $\pm$ 110	1692
18ACS1-DAT02	3148,9 $\pm$ 12,3	4442 $\pm$ 90	48 $\pm$ 2	146,0 $\pm$ 3,8	0,0041 $\pm$ 0,0001	395 $\pm$ 11	359 $\pm$ 28	146 $\pm$ 4	290 $\pm$ 28	1660
18ACS1-DAT03	2905,0 $\pm$ 9,6	3549 $\pm$ 73	61 $\pm$ 3	142,8 $\pm$ 2,9	0,0045 $\pm$ 0,0002	432 $\pm$ 23	401 $\pm$ 32	143 $\pm$ 3	332 $\pm$ 32	1618

* $\delta^{234}\text{U} = ([^{234}\text{U}/^{238}\text{U}]_{\text{ativo}} - 1) \times 1000$. ** O $\delta^{234}\text{U}_{\text{inicial}}$ foi calculado com base na idade ^{230}Th (T), ou seja, $\delta^{234}\text{U}_{\text{inicial}} = \delta^{234}\text{U}_{\text{medido}} \times e^{\lambda_{234} \times T}$. As idades ^{230}Th corrigidas assumem a razão atômica inicial $^{230}\text{Th}/^{232}\text{Th}$ de $4,4 \pm 2,2 \times 10^{-6}$. Os erros são arbitrariamente assumidos como 50%. ***B.P. significa “Antes do Presente”, onde o “Presente” é definido como o ano de 1950 d.C.

4.2. Análise Estatística

4.2.1. Modelo de Idade

O eixo distância (mm) da série temporal de todas as colônias foi convertido em tempo por meio do software QAnalySeries, que é utilizado como uma ferramenta de análise de séries temporais (Kotov S., Pälike H. (2018)). Foram utilizados o ciclo de temperatura para fazer a correlação estratigráficas com o $\delta^{18}\text{O}$ (‰, VPDB), incluindo interpolação, amostragem integral, suavização, filtragem.

4.3. Isótopos estáveis de Oxigênio ($\delta^{18}\text{O}$) de Carbono ($\delta^{13}\text{C}$)

O $\delta^{18}\text{O}$ para as 197 amostras da colônia 18ACS1 (Figura 19 A e B) apresentaram valor mínimo de -3,734‰ e máximo de -2,540‰, média de -3,266‰ com um desvio padrão de $\pm 0,215\%$. Observou-se um leve enriquecimento em ^{18}O do período de 1647 -1660 para o período de 1670 -1692 da colônia, com suas médias, -3,417‰ e -3,125‰, respectivamente (Fig. 19 A e B).

Os valores de $\delta^{13}\text{C}$ nos corais foram estabelecidos para as colônias de *S. stellata* de Açu. Para a colônia 18ACS1, mais antiga, foram analisadas 197 amostras (Tabela 3), apresentando um mínimo de $\delta^{13}\text{C}$ -0,993‰ e máximo de 1,044‰, média de 0,086‰ com um desvio padrão de $\pm 0,435\%$. O ano mais empobrecido corresponde a 1650, podendo-se avaliar que, durante o período (1647-1660) da colônia 18ACS1, o $\delta^{13}\text{C}$ apresenta valores mais negativos com média de -0,230‰ (figura 19 C). O perfil (1670 -1692) apresentou maior enriquecimento do $\delta^{13}\text{C}$, possuindo predominantemente valores mais positivos de $\delta^{13}\text{C}$, média de 0,382‰ (figura 19 D).

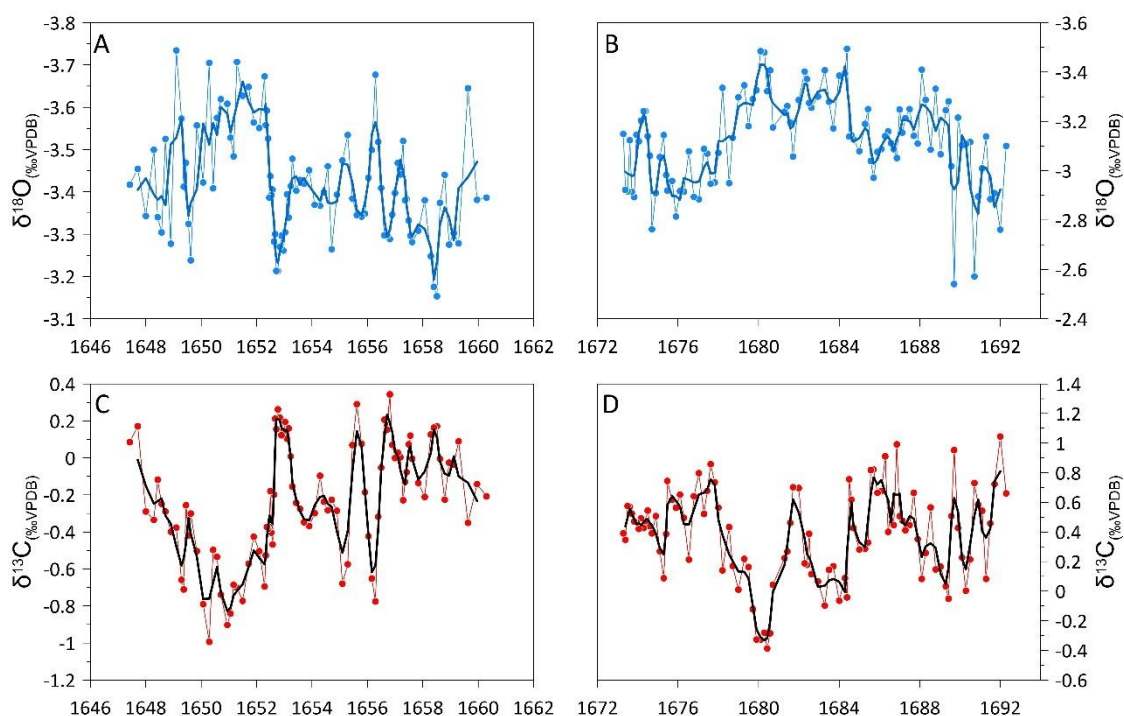


Figura 19- Séries temporais de $\delta^{18}\text{O}$ (painéis A e B) e $\delta^{13}\text{C}$ (painéis C e D) para a colônia 18ACS1.

O $\delta^{18}\text{O}$ para a colônia 18ACS2 (Figura 20 A e B) apresentou valores mínimo e máximo de -4,241‰ e -3,320‰, respectivamente, com média de -3,737‰ com um desvio padrão de $\pm 0,160\%$. Observa-se que há uma variação sutil de aumento $\delta^{18}\text{O}$, com médias entre os períodos de 1986-1999 e 2002-2015 de -3,725‰ e -3,750‰ respectivamente (Figura 20 A e B).

Para a colônia 18ACS2 foram analisadas 173 amostras (tabela 3), apresentando um mínimo de $\delta^{13}\text{C}$ -3,310‰ e máximo de -0,932‰, média de -1,806‰ com um desvio padrão de $\pm 0,424\%$. O ano com valor de $\delta^{13}\text{C}$ mais empobrecido corresponde a 2012, podendo-se avaliar que, durante o período de 2002-2015 (Fig. 20D), a colônia 18ACS2 apresentou valores mais negativos, média -1,994‰ (figura 20). Para o período de 1986-1999, a colônia 18ACS2 apresentou uma média -1,592‰ menos negativa de $\delta^{13}\text{C}$ que o período anterior (Fig. 20 C).

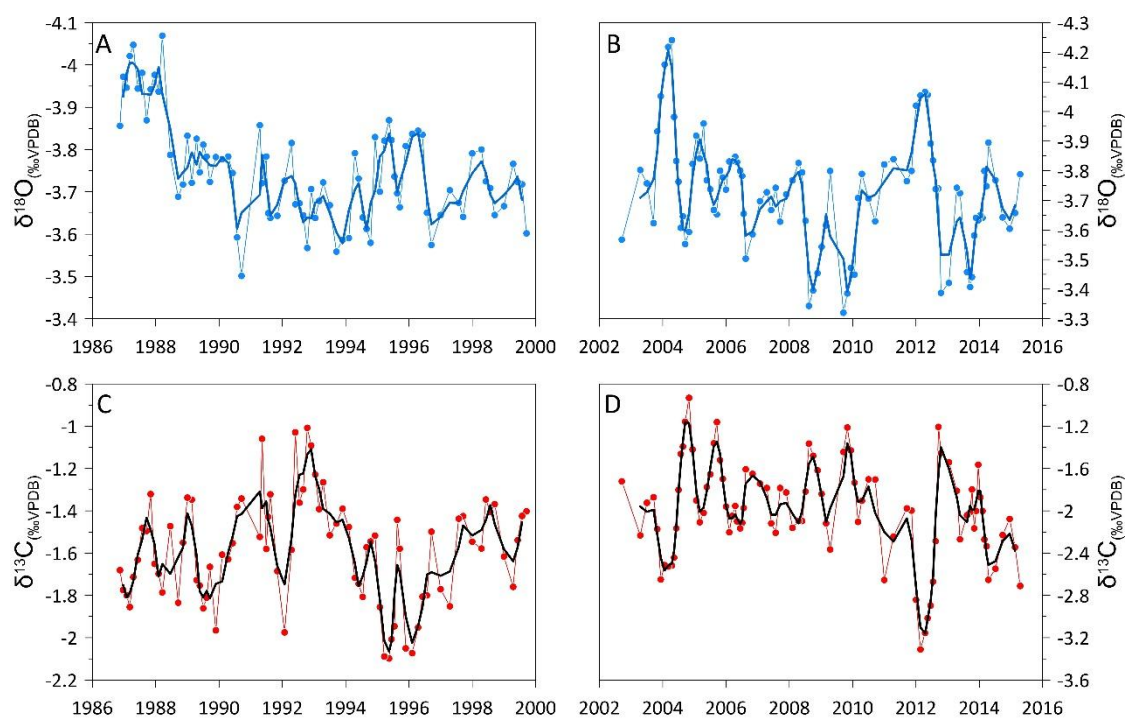


Figura 20- Séries temporais de $\delta^{18}\text{O}$ (painéis A e B) e $\delta^{13}\text{C}$ (painéis C e D) para a colônia 18ACS2.

Tabela 3- Estatística Básica para os isótopos $\delta^{18}\text{O}$ e $\delta^{13}\text{C}$ das colônias 18ACS1 e 18ACS2

	Colônia 18ACS2		Colônia 18ACS1	
Estatística Básica	$\delta^{13}\text{C}$ (‰, VPDB)	$\delta^{18}\text{O}$ (‰, VPDB)	$\delta^{13}\text{C}$ (‰, VPDB)	$\delta^{18}\text{O}$ (‰, VPDB)
Tamanho da Amostra	173	173	197	197
Mínimo	-3,310074674	-4,24095	-0,993437443	-3,73413
Máximo	-0,932446993	-3,32029	1,044243471	-2,54058
Amplitude	2,37762768	0,92066	2,037680913	1,19355
Média	-1,806184883	-3,737116185	0,08677919	-3,266239898
Desvio Padrão	0,424439081	0,160503056	0,435294778	0,215721128

Variância	0,180148533	0,025761231	0,189481544	0,046535605
Média Perfil 1	-1,994541546	-3,725431196	0,382151071	-3,125451569
Média Perfil 2	-1,592248919	-3,750388025	-0,230356936	-3,417402105

5. Discussão

5.1. Isótopos estáveis dos corais de Açu

Neste trabalho foi observada alterações na série temporal do $\delta^{13}\text{C}$ e $\delta^{18}\text{O}$ da espécie *Siderastrea Stellata*, marcada por tendência distintas ao longo do tempo. O período em que os registros de corais cresceram é interessante, marcado por dois períodos distintos pré e pós revolução industrial, a qual teve profundo impacto no estilo de vida e consumo pela sociedade, com efeitos significativos para o meio ambiente em suas diversas esferas.

5.1.1. Assinatura do $\delta^{18}\text{O}$ e $\delta^{13}\text{C}$ no Período Pré-Industrial

O registro do coral 18ACS1, pré-industrial, corresponde ao período que foi marcado na Europa e em outras regiões como a Pequena Era do Gelo (LIA, da expressão em inglês *Little Ice Age*), um período de resfriamento climático que ocorreu aproximadamente entre os séculos XVI e XIX, afetando principalmente o hemisfério norte. As causas desse fenômeno são complexas e ainda não totalmente compreendidas, mas acredita-se que várias forçantes naturais possam ter contribuído para esse evento.

Entre os principais fatores que provavelmente causaram a LIA, podemos citar atividade solar reduzida, atividade vulcânica intensa, mudanças nas correntes oceânicas, além de variações na órbita e inclinação da Terra (CROWLEY et al., 2008; MEYER; WAGNER, 2009). Meyer e Wagner, 2019, apresentam uma simulação de modelo climático do último milênio a fim de investigar a influência de parâmetros de forças externas, como gases solares, vulcânicos e de efeito estufa no clima local no sul da América do Sul.

Investigando os mecanismos de condução de mudanças hidrológicas durante a LIA, as mudanças na circulação atmosférica em larga escala das Oestes do Hemisfério Sul (SHWs) sobre o sul da América do Sul se encaixam no padrão espacial indicado por diferentes proxies com condições mais úmidas e temperaturas mais baixas no sudeste da América do Sul, acompanhadas de condições mais secas e quentes ao norte (MEYER, WAGNER, 2009).

A tendência observada para os valores de $\delta^{18}\text{O}$ obtidos do coral (18ACS1), pré-Industrial (1647-1692), é uma média crescente para valores positivos, indicando baixa precipitação e resfriamento, com base nas informações sobre a dinâmica do fracionamento isotópico do oxigênio, que reflete, principalmente a temperatura superficial da água do mar (DUNBAR et al., 1994; FAIRBANKS; DODGE, 1979; MCCONNAUGHEY, 1989a) e a salinidade (COLE; FAIRBANKS, 1990; LINSLEY et al., 1994). Isto significa que o ^{16}O se movimenta para a atmosfera e se mantém por mais tempo nesse reservatório devido a baixa precipitação, levando ao enriquecimento $\delta^{18}\text{O}$ no exoesqueleto do coral.

Novello et al., 2012, apresentaram dados isotópicos de oxigênio para estalagmites da região nordeste do Brasil. Os pesquisadores observaram que as proporções de isótopos de oxigênio estão em níveis acima de -2,5‰, que é equivalente aos valores que representam os períodos mais secos registrados nos últimos 3.000 anos na região durante a Anomalia Climática do Medieval (MCA) e LIA. Sendo assim, quando interpretado em termos de umidade ou condições de seca, o registro de Novello et al 2012 sugere que a região está atualmente passando por condições de seca sem precedentes nos últimos 3 milênios, exceto para alguns momentos do período LIA.

Esses períodos entre 890-1154 d.C. e 1538-1803 d.C., são definidos para o registro das estalagmites da região nordeste por aumentos abruptos em valores $\delta^{18}\text{O}$ de cerca de 1,5 a 2,2‰, respectivamente, em apenas alguns anos. Esses eventos em escala centenária são marcados pelo domínio da seca, condições ocasionalmente interrompidas por chuvas de curta duração e eventos com duração de escala decenal centrada em torno de 1147, 1280 e 1330 d.C. O pico de seca da LIA ocorreu em 1715 d.C. e é seguido por um período úmido centrado em 1803 d.C. (NOVELLO et al., 2012).

Excluindo a possibilidade de interferência antrópica no registro e a tendência positiva na ordem de $0,0204\text{‰.ano}^{-1}$ observadas no $\delta^{13}\text{C}$ do coral 18ACS1 (figura 22) durante o período Pré-Industrial, diferentes forçantes que influenciam o $\delta^{13}\text{C}$ em corais poderiam explicar seu registro isotópico, como: a influência da disponibilidade de fontes alimentares, atividade fotossintética e fracionamento isotópico; irradiação solar; profundidade da água; variação da temperatura e na dinâmica das correntes oceânicas, mudança na composição química dos oceanos e no $\delta^{13}\text{C}$ de DIC na água do mar (Weber and Woodhead, 1970; 1971; Swart, 1983; McConnaughey, 1989a; Grottoli, 1999,2000; Grottoli and Wellington, 1999; Omata et al., 2008;DASSIÉ; LEMLEY; LINSLEY, 2013; DENG et al., 2017).

Para o período Pré industrial, Deng et al., 2017 associa a variação do $\delta^{13}\text{C}$ e sua tendência de valores positivos a irradiação solar total (TSI), indicando que durante o Período Quente Medieval e a Pequena Idade do Gelo, forçantes naturais, como a irradiação solar, controlava o registro isotópico em corais. Com base em seu registro (figura 21) é possível perceber que variações $\delta^{13}\text{C}$ do coral apresentado no artigo não correspondem exatamente às variações na concentração atmosférica de CO_2 ou $\delta^{13}\text{C}$ do CO_2 atmosférico durante o MWP e LIA, assim como o nosso registro de coral (figura 23). Esta observação sugere que o TSI controla o $\delta^{13}\text{C}$ do coral, afetando a atividade fotossintética das zooxantelas endossimbióticas em escalas de tempo centenárias.

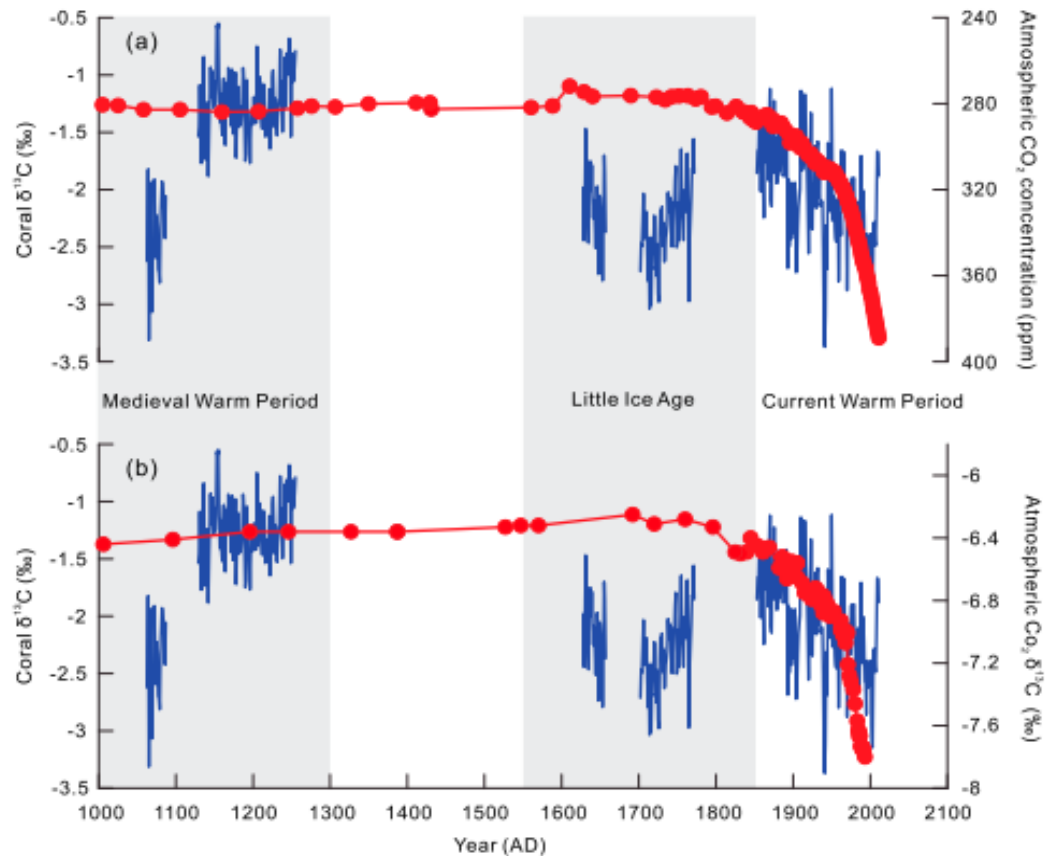


Figura 21- (a) Variações temporais de coral $\delta^{13}\text{C}$ (linhas azuis) e concentração atmosférica de CO_2 (círculos vermelhos com linhas, plotados em escala invertida no eixo y) [Keeling et al., 2001] e (b) $\delta^{13}\text{C}$ em CO_2 atmosférico (vermelho círculos com linhas) [Francey et al., 1999] durante o MWP, LIA e CWP. (DENG et al., 2017)

As tendências positivas da colônia 18ACS1 indicam um enriquecimento no $\delta^{13}\text{C}$ ao longo do tempo, o que poderia ser explicado pelos diversos fatores supracitados, porém, uma das melhores explicações para a tendência observada no coral 18ACS1 pode ser o aumento da disponibilidade de luz ou irradiação solar, com consequente aumento na taxa de fotossíntese das zooxantelas, o que levaria a um enriquecimento do sítio de calcificação do coral, segundo o modelo de Goreau, (1977). Tal cenário recebe suporte científico com os trabalhos de Meyer, Wagner, (2009) e Novello et al (2012), que apontam para o aumento da aridez na região, levando a uma maior disponibilidade de luz (i.e. menor, cobertura de nuvens), menor aporte de sedimentos por descargas de rios (i.e., maior transparência em águas rasas), o que teria impacto direto no potencial fotossintético das simbioses do coral 18ACS1.

5.1.2. Assinatura do $\delta^{13}\text{C}$ e $\delta^{18}\text{O}$ na Era Pós-Industrial

Para o nosso registro pós-industrial (18ACS2, 1986-2015), tanto a tendência dos valores de $\delta^{13}\text{C}$ e de $\delta^{18}\text{O}$ diminuíram em comparação com o registro 18ACS1. O Período Pós-Industrial sofre com a influência antrópica de forma significativa devido à revolução industrial e o aumento das emissões de CO_2 , provenientes da queima de combustíveis fósseis. Este aumento, associado às mudanças no uso da terra, reduz a proporção de $^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$ no CO_2 atmosférico ($\delta^{13}\text{CO}_2$), influenciador do clima e meio ambiente (GRAVEN; KEELING; ROGELJ, 2020).

Com o aumento do CO_2 na atmosfera há um aumento da concentração de CO_2 na água do mar. Isso afeta a razão isotópica de carbono na água do mar e, por sua vez, nos corais. A acidificação dos oceanos pode afetar a taxa de crescimento dos corais, bem como a composição isotópica de seus esqueletos de carbonato de cálcio (CaCO_3) (DONE et al., 2009).

Os trabalhos de Swart et al., (1996b) e Pereira et al., (2017) irão relacionar as tendências $\delta^{18}\text{O}$ à variação da temperatura e a salinidade da água do mar como fatores que influenciam essa razão isotópica. Para Pereira et al., 2017, várias possibilidades podem afetar o registro de $\delta^{18}\text{O}$ do coral, como efeitos vitais e fracionamento cinético devido à taxa de crescimento.

Ao observar as figuras 21 de Deng et al (2017) e os dados desse trabalho, comparamos o $\delta^{13}\text{C}$ do coral com o $\delta^{13}\text{C}$ CO_2 atmosférico, sendo possível perceber que, no após e no período Pós-Industrial, a tendência dos valores de $\delta^{13}\text{C}$ se vincula a fatores antropogênicos com o declínio dos valores $\delta^{13}\text{C}$ atmosférico e dos registros de corais. Para Deng et al., (2017), houve uma dissociação do esqueleto de coral $\delta^{13}\text{C}$ e irradiação solar total (TSI) durante o período quente atual, período em que o clima e o ambiente se vincularam a fatores antropogênicos. Para os pesquisadores, a correlação entre o coral $\delta^{13}\text{C}$ e o CO_2 atmosférico sugere que o efeito Suess oceânico, causado pela adição de $^{12}\text{CO}_2$ antropogênico à superfície do oceano, o que interferiu na relação do coral $\delta^{13}\text{C}$ e TSI. A diminuição do isótopo $\delta^{13}\text{C}$ em corais nos últimos anos pode ser atribuída a uma série de fatores, incluindo mudanças na atmosfera e no oceano, dentre esses é possível fazer algumas referências.

5.2. Múltiplos registros de corais no Atlântico Sul

A compilação dos diferentes registros de $\delta^{13}\text{C}$ para as regiões de Açú (este trabalho), Maracajaú (Pereira et al 2022) e do Atol das Rocas (Pereira et al 2018) mostra o caráter regional da variação do $\delta^{13}\text{C}$ nos corais ao longo do tempo (Figura 22).

A tendência do $\delta^{13}\text{C}$ mudou de positiva, com uma taxa de crescimento de $0,0204\% \cdot \text{ano}^{-1}$ no período Pré-Industrial (coral 18ACS1), para tendência negativas com taxas decrescentes observadas nos registros de Açú ($-0.0238\% \cdot \text{ano}^{-1}$), Atol das Rocas ($-0.0208\% \cdot \text{ano}^{-1}$), Maracajaú ($-0.0192\% \cdot \text{ano}^{-1}$) no período pós-industrial (ver Tabela 4). Os valores do $\delta^{13}\text{C}$ nos corais do período Pós-Industrial são semelhantes a valores obtidos por observações diretas do $\delta^{13}\text{C}$ do CO_2 atmosférico ao longo de 1960–1990 ($-0,023$ a $-0,029\% \cdot \text{ano}^{-1}$) (Keeling et al., 2010).

Esses registros também indicaram que a irradiação solar continua sendo um fator de influência. O coral de Açú foi coletado com maior profundidade cerca de 25 metros com relação a Rocas (7 metros de profundidade) e Maracajaú (5 metros de profundidade para maré baixa), esse fator pode influenciar em seus menores valores para $\delta^{13}\text{C}$ devido a receber menor índice de irradiação solar.

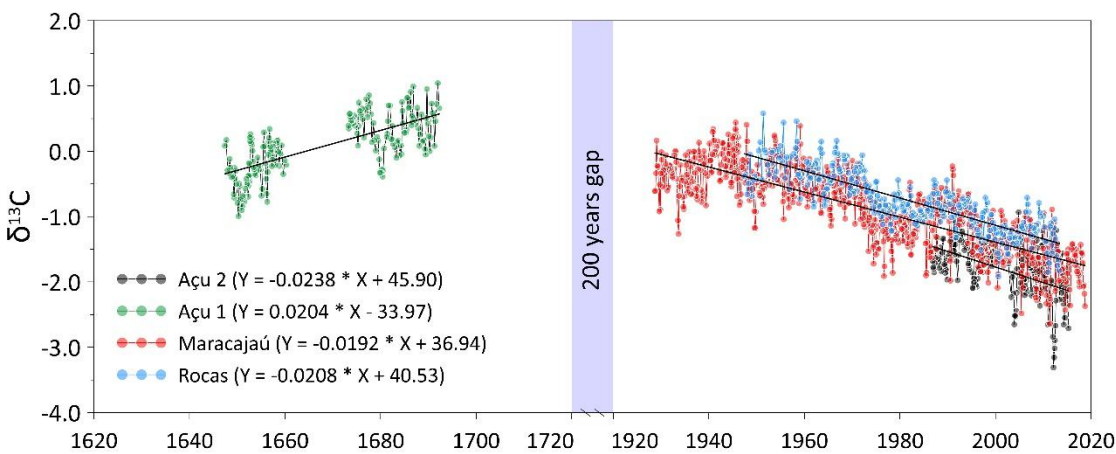


Figura 22- Compilação das séries temporais de $\delta^{13}\text{C}$ obtidos de Corais nas regiões de Açú, Maracajaú e Atol das Rocas.

Tabela 4- Comparação do $\delta^{13}\text{C}$ dos corais do Atlântico Sul e outras regiões, adaptado Pereira et al., (2018).

Data Set	Location	Coral	Period	$\delta^{13}\text{C}(\% \text{ VPDB})$				Decreasing
				Average	Max	Min	Range	
12SFB-1	South Atlantic (Rocas Atoll)	S. stellata	1988–2001	$-0.53(\pm 0.26)$	0.13	-1.19	1.32	-0.0243
13SS-1	South Atlantic(Rocas Atoll)	S. stellata	1948–2013	$-0.76(\pm 0.55)$	0.58	-2.76	3.34	-0.0208
13SS-2	South Atlantic(Rocas Atoll)	S. stellata	1956–2013	$-0.75(\pm 0.47)$	0.51	-2.06	2.57	-0.0214

Sample X	South Atlantic(Maracajaú)		1928-2015	-0.89(±0.61)	0.44	-2.64	3.08	-0.0192
18ACS1	South Atlantic(Açu)	S. stellata	1647-1689	0.09(±0.43)	1.04	-0,99	2.04	0.0204
18ACS2	South Atlantic(Açu)	S. stellata	1986-2015	-1.81(±0.42)	-0.93	-3.31	2.38	-0.0238
SS01G (Braga, 2019)	Tinharé-Boipeba	S, stellata	1971-2012	0,13 (±0,99)	2,6	-2,53	5,13	-0.010
SS02D (Braga, 2019)	Tinharé-Boipeba	S, stellata	1990-2012 -	1,69 (±0,55)	0,35	-2,77	3,12	-0.034
SS03D (Braga, 2019)	Tinharé-Boipeba	S, stellata	1980-2012	0,22 (±0,46)	2,18	-2,27	4,45	-0.009
Dassié et al. (2013)	Fiji	Porites Sp.	1781-1997	-1.54(±0.46)	-0.07	-3.28	3.21	-0.0052
Dassié et al., (2013)	Fiji	Porites Sp.	1960–1990	–	–	–	–	–0,014
Swart et al., (2013)	Fiji	Multiplo s	1960–1999	–	–	–	–	–0,0066
Swart et al., (2013)	Fiji	Multiplo s	1900–1990	–	–	–	–	–0,0027
Wei et al., (2009)	GBR	Porites sp,	1950–2004	–	–	–	–	–0,028
Swart et al., (2013)	Atlântico Norte	Multiplo s	1960–1990	–	–	–	–	–0,019
Al-Rousan e Felis (2013)	Golfo de Aqaba	Porites	1974–2004	–	–	–	–	–0,029
CO ₂ Ilha de Ascensão	Atlântico Sul	–	1992-2014	–8,08 (±0,18)	–7,48	–8,87	1,34	–0,027
CID	Atlântico Tropical		1991-2003	1,77 (±0,82)	1,91	1,56	0,34	–0,013

5.2.1. Principais forçantes do $\delta^{13}\text{C}$ em corais

5.2.1.1 Irradiação Solar

Como já citado, a irradiação solar tinha grande influência na razão isotópica do $\delta^{13}\text{C}$. Para justificar a tendência decrescente observada no registro de coral, seria necessário a redução na irradiação solar. Ramanathan et al., 2001, avaliam que os aerossóis antropogênicos intensificam a dispersão e a absorção de luz e poderiam

potencialmente causar uma redução na quantidade de irradiação solar que atinge o coral. Entre 1960 a 1990, houve uma diminuição na irradiação solar de cerca de 4 a 6% (Gilgen et al., 1998; Wild et al., 2005), levando a um fenômeno de escurecimento global (Wild et al., 2005), que poderia desencadear a tendência decrescente no coral $\delta^{13}\text{C}$.

Contudo, após 1985, houve um aumento na irradiação solar, possivelmente associado à redução da carga de aerossóis como resultado de regulamentações de ar limpo mais eficazes (Wild et al., 2005). Essa mudança de condição não é vista no registro de coral $\delta^{13}\text{C}$, portanto, a irradiação solar por si só não pode ser a principal força que governa a tendência de longo prazo de $\delta^{13}\text{C}$ após a revolução industrial.

5.2.1.2 Heterotrofia

Fitoplâncton é a base da cadeia alimentar marinha, e as mudanças na sua produção e distribuição podem afetar a proporção de isótopos de carbono nos corais. As tendências negativas poderiam ser justificadas pelo aumento da ingestão de zooplâncton (GROTTOLI; WELLINGTON, 1999). A disponibilidade de nutrientes obtidos através do zooplâncton é superior aos fornecidos pelas zooxantelas, pois ele fornece nitrogênio, fósforo e outros nutrientes (SEBENS *et al.*, 1998).

Para que as tendências negativas fossem justificadas pela ingestão de zooplânctons seria necessário avaliar porque outras colônias como a do Atol de Rocas e Maracajaú (figura 22) também estaria aumentando a ingestão de zooplâncton ao longo do tempo, Pereira et al.,(2018) levantaram questões como: “mudanças nas estratégias fototróficas-heterotróficas? Eventos de ressurgência ricos em plâncton? Diminuição da transparência da água e ineficiência concomitante das zooxantelas no fornecimento de nutrientes aos corais, levando a um maior nível de heterotrofia?” Para responder essas questões são necessários muito mais dados além do que os disponíveis até o momento. Além disso, para justificar a diminuição de $\delta^{13}\text{C}$ em todas as colônias, seria necessário que ocorresse uma mudança regional nas estratégias heterotrófica dos corais avaliados, algo pouco provável dado aos diferentes fatores regionais que influenciam a estratégia alimentar dos corais, o que torna menos provável ser esse o influenciador dos valores negativos de $\delta^{13}\text{C}$.

5.2.1.3 Efeito Suess Oceânico

Na literatura existem registros dessas tendências de longo prazo para diminuição do $\delta^{13}\text{C}$ dos corais relacionadas ao Efeito Suess oceânico (AL-ROUSAN; FELIS, 2013; DASSIÉ; LEMLEY; LINSLEY, 2013; DENG et al., 2017; LIU et al., 2021; NOZAKI et al., 1978; OKAZAKI; SWART; LANGDON, 2013; PEREIRA et al., 2018; SWART et al., 2010). Os pesquisadores atribuíram a alteração no $\delta^{13}\text{C}$ coral às mudanças nos valores de $\delta^{13}\text{C}$ oceânico do carbono inorgânico dissolvido, influenciado por mudanças na composição isotópica de carbono do CO_2 atmosférico, causadas pelo aumento das emissões antrópicas de CO_2 , Efeito Suess (KEELING, 1979).

Ao observar a figura 23, percebe-se que tanto o $\delta^{13}\text{C}$ atmosférico quanto do $\delta^{13}\text{C}$ do coral assumem uma tendência decrescente conforme a concentração de CO_2 aumenta, é a partir de 1950 com a Revolução Industrial que essa tendência se torna mais acentuada.

Observando os registros de corais que abrangem o período de 1960-1990 é possível perceber uma tendência decrescente bastante inclinada a valores mais negativos (e.g. SWART et al., 2010; DASSIÉ et al., 2013). Os registros da região nordeste do Brasil (Tabela 4) colaboram com essa análise já que apresentam valores com tendências decrescentes de -0.0243‰ por ano (Atol de Rocas), -0.0238‰ por ano (Açu), -0.0192‰ por ano (Maracajaú) (Figura 22).

Na Tabela 4, adaptada de Pereira et al., (2018), comparamos o $\delta^{13}\text{C}$ dos corais do Atlântico Sul e outras regiões que registram o Efeito Suess em corais. Vale ressaltar o empobrecimento acentuado nos corais coletados no oceano Atlântico já que a emissão de CO_2 de origem antropogênica no Atlântico e a magnitude da diminuição do $\delta^{13}\text{C}$ são maiores do que no Oceano Índico e Pacífico (SWART et al., 2010). O $\delta^{13}\text{C}$ da espécie *S. stellata* do Atlântico Sul exibe uma taxa de decrescimento mais acelerada do que em outros oceanos, o que indica que mais CO_2 pode estar sendo absorvido nessa porção do Atlântico, uma questão que precisa ser avaliada mais profundamente, uma vez que as consequências desse excesso têm impacto profundo nos ecossistemas marinhos.

Dados de isótopos estáveis de carbono para CID mostram uma redução média global do $\delta^{13}\text{C}$ que foi estimada entre -0,015 e -0,018‰ por ano no período entre as décadas de 1970 e 1990 (BACASTOWET al., 1996; GRUBER et al., 1999; SONNERUP et al., 1999), mas existem variações regionais. Como os exemplos

apresentados por Eide et al., (2017), para os 1000m superiores dos oceanos, as taxas variam de cerca de -0,025‰ por ano nos oceanos Atlântico Norte e Pacífico Norte (GRUBER et al., 1999; KÖRTZINGER et al., 2003; OLSEN et al., 2006) a -0,010‰ por ano no Oceano Pacífico Sul (SONNERUP et al., 1999) e -0,005‰ por ano no escoamento polar para os mares nórdicos (OLSEN et al., 2006) e zona antártica do Oceano Antártico (MCNEIL et al., 2001).

Para o Oceano Atlântico Tropical (latitude variando de 8 a -9), Schmittner et al. (2013), compilou dados de o período de 1991 a 2003, mostram uma tendência decrescente de -0,013‰ por ano. Esse valor é inferior a média global e aos valores obtidos dos registros de corais Açu (18ACS2), Rocas e Maracajaú, já se compararmos aos valores globais propostos por Gruber et al. (1999), as tendências estão mais próximas de -0,018‰ por ano, valor corresponde de 1985 a 1995, e ainda mais semelhantes aos valores anuais do Atlântico Norte de -0,025‰ por ano.

Pereira et al., (2018) sugerem que o registro de corais do Atol das Rocas rastreia mudanças na assinatura isotópica do CID regional. Isto é válido para os valores obtidos para os demais registros aqui citados. Os pesquisadores também atribuem esses deslocamento dos valores entre o $\delta^{13}\text{C}$ dos registros de corais e o CID da superfície desta parte do Atlântico tropical ao fracionamento biológico predominante durante a biomineralização dos corais. Contudo, a uma tendência de diminuição do $\delta^{13}\text{C}$ de longo prazo para esses registros que faz alusão ao Efeito Suess. A partir da detecção bem-sucedida do Efeito Suess é possível rastrear mudanças no $\delta^{13}\text{C}$ do CID oceânico e, eventualmente, correlação com a composição $\delta^{13}\text{C}$ do CO_2 atmosférico usando *S. stellata*.

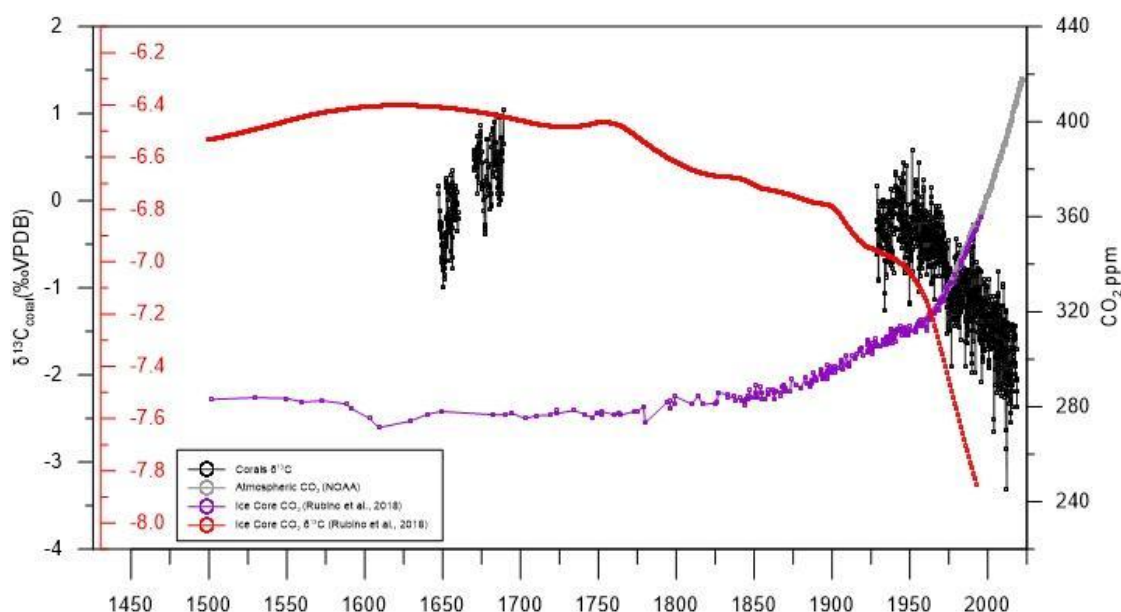


Figura 23- Comparação dos registros naturais (Corais de Açú e Testemunho de Gelo Antártica) e dados do NOAA

6. Conclusão

O registro histórico revelado pela composição de dados de $\delta^{13}\text{C}$ de diferentes colônias de corais do Atlântico Sul apresentado neste estudo exibiu diferentes tendências entre o período anterior a Revolução Industrial e os últimos 2 séculos (pós-revolução industrial), caracterizado por tendências de crescimento (pré-revolução industrial), em contraste dos valores negativos observados no período pós-industrial. As tendências antagônicas entre os diferentes períodos são indicativos de uma disruptura no ciclo do carbono com o aumento do fluxo de CO_2 proveniente da queima de combustível fóssil que iniciaram em meados do século XVIII.

Dados do $\delta^{13}\text{C}$ de corais do período anterior a revolução Industrial, apresenta uma tendência positiva de crescimento de 0.0224‰ por ano, a qual está dissociada das tendências da concentração do CO_2 atmosférico e possivelmente respondia a outras variáveis climatológicas do período da Pequena Era do Gelo, que para a região apresentava clima seco, viabilizando condições de pouca cobertura de nuvem e maior transparência da água.

Dados compilados do $\delta^{13}\text{C}$ de corais do período posterior a revolução Industrial, apresentaram uma tendência de decréscimo de -0.0204‰ , semelhante às taxas esperadas do Efeito Suess. Essa tendência é semelhante aos registros de corais de outras regiões tropicais e aos valores relatados por outros registros naturais, como

testemunhos de gelo, bem como dados instrumentais do $\delta^{13}\text{C}$ do CO_2 atmosférico e da composição isotópica de carbono do CID da superfície do mar, sugerindo que o registro $\delta^{13}\text{C}$ baseado no de Açú e os outros demais da região nordeste apresentados neste estudo são diretamente influenciados pela assinatura $\delta^{13}\text{C}$ do CID regional e indiretamente pela $\delta^{13}\text{C}$ do CO_2 atmosférico.

Esse estudo consolida mais uma vez o registro isotópico de carbono com base em corais da espécie *S. stellata* como uma ferramenta potencial para avaliar as variações climáticas e as mudanças isotópicas que vem ocorrendo devido o impacto do aumento CO_2 atmosférico de origem antrópica em ecossistemas marinhos do oceano atlântico sul.

Bibliografia

AL-ROUSAN, S.; FELIS, T. Long-term variability in the stable carbon isotopic composition of Porites corals at the northern Gulf of Aqaba, Red Sea. **Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology**, v. 381–382, p. 1–14, 2013.

BACASTOW, Robert B. et al. The ^{13}C Suess effect in the world surface oceans and its implications for oceanic uptake of CO_2 : Analysis of observations at Bermuda. **Global Biogeochemical Cycles**, v. 10, n. 2, p. 335-346, 1996.

BAUSKA, T. K. et al. Links between atmospheric carbon dioxide, the land carbon reservoir and climate over the past millennium. **Nature Geoscience**, v. 8, n. 5, p. 383–387, 27 maio 2015.

BRAGA, Brenda Lorena Soares da Silva. $\delta^{13}\text{C}$ de corais escleractíneos uma ferramenta na quantificação de $^{12}\text{CO}_2$ absorvido pelo Oceano Superficial Atlântico Sul Equatorial. Salvador, 2019.

BUCHMANN, N. et al. Interseasonal comparison of CO_2 concentrations, isotopic composition, and carbon dynamics in an Amazonian rainforest (French Guiana). **Oecologia** **1997 110:1**, v. 110, n. 1, p. 120–131, mar. 1997.

BURD, A. B. et al. Assessing the apparent imbalance between geochemical and biochemical indicators of meso- and bathypelagic biological activity: What the @\$#! is wrong with present calculations of carbon budgets? **Deep Sea Research Part II: Topical Studies in Oceanography**, v. 57, n. 16, p. 1557–1571, 15 ago. 2010.

CHENG, Hai et al. Improvements in ^{230}Th dating, ^{230}Th and ^{234}U half-life values, and U–Th isotopic measurements by multi-collector inductively coupled plasma mass spectrometry. **Earth and Planetary Science Letters**, v. 371, p. 82-91, 2013.

CHOI, Seung-Hyun et al. Geographical origin identification of garlic cultivated in Korea using isotopic and multi-elemental analyses. **Food Control**, v. 111, p. 107064, 2020.

COHEN, A. L.; MCCONNAUGHEY, T. A. Geochemical Perspectives on Coral Mineralization. **Reviews in Mineralogy and Geochemistry**, v. 54, n. 1, p. 151–187, 1 jan. 2003.

COLE, J. E.; FAIRBANKS, R. G. The Southern Oscillation recorded in the $\delta^{18}\text{O}$ of corals from Tarawa Atoll. *Paleoceanography*, v. 5, n. 5, p. 669–683, 4 out. 1990.

CORDEIRO, R. T. S. et al. Mesophotic coral ecosystems occur offshore and north of the Amazon River. **Bulletin of Marine Science**, v. 91, n. 4, p. 491–510, 28 out. 2015.

CORTÉS, J. Coral reefs of the Americas: An introduction to Latin American Coral Reefs. In: **Latin American Coral Reefs**. [s.l.] Elsevier, 2003. p. 1–7.

CRAIG, H. Isotopic Variations in Meteoric Waters. **Science**, v. 133, n. 3465, p. 1702–1703, 26 maio 1961.

CROWLEY, T. J. et al. Volcanism and the Little Ice Age. **PAGES news**, v. 16, n. 2, p. 22–23, 2008.

CRIVELLARI, Stefano et al. Development and characterization of a new in-house reference material for stable carbon and oxygen isotopes analyses. **Journal of Analytical Atomic Spectrometry**, v. 36, n. 6, p. 1125–1134, 2021.

DASSIÉ, E. P.; LEMLEY, G. M.; LINSLEY, B. K. The Suess effect in Fiji coral $\delta^{13}\text{C}$ and its potential as a tracer of anthropogenic CO_2 uptake. **Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology**, v. 370, p. 30–40, 2013.

DENG, W. et al. Decoupling of coral skeletal $\delta^{13}\text{C}$ and solar irradiance over the past millennium caused by the oceanic Suess effect. **Paleoceanography**, v. 32, n. 2, p. 161–171, 1 fev. 2017.

DENNIS, K. J. et al. Defining an absolute reference frame for ‘clumped’ isotope studies of CO_2 . **Geochimica et Cosmochimica Acta**, v. 75, n. 22, p. 7117–7131, nov. 2011.

DONEY, S. C. et al. Impact of anthropogenic atmospheric nitrogen and sulfur deposition on ocean acidification and the inorganic carbon system. **Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America**, v. 104, n. 37, p. 14580–14585, 2007.

DONEY, S. C. et al. Ocean acidification: The other CO_2 problem. **Annual Review of Marine Science**, v. 1, p. 169–192, 2009.

DONEY, S. C. et al. Annual Review of Environment and Resources The Impacts of Ocean Acidification on Marine Ecosystems and Reliant Human Communities. 2020.

DRUFFEL, E. R. M. Geochemistry of corals: Proxies of past ocean chemistry, ocean circulation, and climate. **Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America**, v. 94, n. 16, p. 8354–8361, 1997.

DRUFFEL, E. R. M.; BENAVIDES, L. M. © 1986 Nature Publishing Group. **Nature**, v. 321, n. 1 May 1986, p. 58–61, 1986.

EAKIN, C. M.; GROTTOLI, A. Paleo-climate changes and corals. **Coral reefs and climate changes**, p. 33–54, 2006.

EDWARDS, R. Lawrence; CHEN, J. H.; WASSERBURG, G. J. ^{238}U ^{234}U ^{230}Th ^{232}Th systematics and the precise measurement of time over the past 500,000 years. *Earth and Planetary Science Letters*, v. 81, n. 2-3, p. 175-192, 1987.

EIDE, M. et al. A global estimate of the full oceanic ^{13}C Suess effect since the preindustrial. **Global Biogeochemical Cycles**, v. 31, n. 3, p. 492–514, 2017.

EILER, J. M. “Clumped-isotope” geochemistry—The study of naturally-occurring, multiply-substituted isotopologues. **Earth and Planetary Science Letters**, v. 262, n. 3–4, p. 309–327, 30 out. 2007.

EPSTEIN, S. et al. CARBONATE-WATER ISOTOPIC TEMPERATURE SCALE | GSA Bulletin | GeoScienceWorld. **Geological Society of America Bulletin**, v. 62, p. 417–426, 1951.

FAIRBANKS, R. G.; DODGE, R. E. Annual periodicity of the the $^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$ and $^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$ and ratios in the coral *Montastrea annularis*. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, v. 43, n. 7, p. 1009–1020, jul. 1979.

FENNEL, K. The role of continental shelves in nitrogen and carbon cycling: Northwestern North Atlantic case study. **Ocean Science**, v. 6, n. 2, p. 539–548, 4 jun. 2010.

FROST, S. H. Oligocene reef coral biogeography, Caribbean and western Tethys. **Proc 2nd Int Symp on Corals and Fossil Coral Reefs.**, p. 342–352, 1977.

GALILI, Nir et al. The geologic history of seawater oxygen isotopes from marine iron oxides. **Science**, v. 365, n. 6452, p. 469-473, 2019.

GALIMOV, E.M. 1985. The Biological Fractionation of Isotopes, Academic Press, Florida.

GATTUSO, J.-P.; ALLEMAND, D.; FRANKIGNOULLE, M. Photosynthesis and Calcification at Cellular, Organismal and Community Levels in Coral Reefs: A Review on Interactions and Control by Carbonate Chemistry. **American Zoologist**, v. 39, n. 1, p. 160–183, 1 fev. 1999.

GINGERICH PD. 2019. Temporal scaling of carbon emission and accumulation rates: modern anthropogenic emissions compared to estimates of PETM onset accumulation. *Paleoceanogr. Paleoclim.* 34:329– 35

GILGEN, H., Wild, M., Ohmura, A., Gilgen, H., Wild, M., Ohmura, A., 1998. Means and trends of shortwave irradiance at the surface estimated from global energy balance archive data. *J. Clim.* 11, 2042–2061.

GIRARD, James. **Principles of environmental chemistry**. Jones & Bartlett Publishers, 2013.

GOREAU, T. F. CALCIUM CARBONATE DEPOSITION BY CORALLINE ALGAE AND CORALS IN RELATION TO THEIR ROLES AS REEF-BUILDERS. **ew York Academy of Sciences**, v. v. 109, p. 127–167, 1963.

GOREAU, T. J. Coral skeletal chemistry: physiological and environmental regulation of stable isotopes and trace metals in *Montastrea annularis*. **Proceedings of the Royal Society of London. Series B. Biological Sciences**, v. 196, n. 1124, p. 291–315, 18 mar. 1977.

GRAVEN, H.; KEELING, R. F.; ROGELJ, J. Changes to Carbon Isotopes in Atmospheric CO₂ Over the Industrial Era and Into the Future. **Global Biogeochemical Cycles**, v. 34, n. 11, 15 nov. 2020.

GROTTOLI, A. G.; WELLINGTON, G. M. Effect of light and zooplankton on skeletal $\delta^{13}\text{C}$ values in the eastern Pacific corals *Pavona clavus* and *Pavona gigantea*. **Coral Reefs**, v. 18, n. 1, p. 29–41, 1999.

GROTTOLI, A. G. Past Climate From Corals. **Encyclopedia of Ocean Sciences**, p. 2098–2107, 2001.

GROTTOLI, A. G.; EAKIN, C. M. A review of modern coral $\delta^{18}\text{O}$ and $\Delta^{14}\text{C}$ proxy records. **Earth-Science Reviews**, v. 81, n. 1–2, p. 67–91, 2007.

GRUBER, Nicolas et al. Spatiotemporal patterns of carbon-13 in the global surface oceans and the oceanic Suess effect. **Global biogeochemical cycles**, v. 13, n. 2, p. 307–335, 1999.

GRUBER N, CLEMENT D, CARTER BR, FEELY RA, VAN HEUVEN S, et al. 2019. The oceanic sink for anthropogenic CO₂ from 1994 to 2007. *Science* 363:1193–99

HOEFS J. 2004. *Stable Isotope in Geochemistry*. SpringerVerlag. Germany. 5 ed. 244 p.

HOFMANN, E. E. et al. Modeling the Dynamics of Continental Shelf Carbon. **Annual Review of Marine Science**, v. 3, n. 1, p. 93–122, 15 jan. 2011.

HUDSON, J. H., E. A. Shinn, R. B. Halley, and B. Lidz, Sclerochronology: a tool for interpreting past environments, *Geology*, 4, 361-364, 1976.

IPCC. IPCC, 2014: Climate Change 2014: Synthesis Report. Contribution of Working Groups I, II and III to the Fifth Assessment Report of the Intergovernmental Panel on Climate Change [Core Writing Team, R.K. Pachauri and L.A. Meyer (eds.)]. IPCC, Geneva, Switzer. [s.l: s.n.].

JAFFEY, A. H. et al. Precision measurement of half-lives and specific activities of U 235 and U 238. **Physical review C**, v. 4, n. 5, p. 1889, 1971.

KEELING, Charles D. The concentration and isotopic abundances of carbon dioxide in the atmosphere. **Tellus**, v. 12, n. 2, p. 200-203, 1960.

KEELING, C. D. The Suess effect: ¹³Carbon-¹⁴Carbon interrelations. **Environment International**, v. 2, n. 4–6, p. 229–300, 1979.

KEELING, C. D. The Suess effect: ¹³Carbon-¹⁴Carbon interrelations. **Environment International**, v. 2, n. 4–6, p. 229–300, 1979. Keeling, R., Piper, S., Bollenbacher, A., Walker, S., 2010. In Trends: A Compendium of Data on Global Change. Carbon Dioxide Information Analysis Center, Oak Ridge National Laboratory, US Department of Energy, Oak Ridge, Tenn., USA (2010).

KEELING, R. F. et al. Atmospheric evidence for a global secular increase in carbon isotopic discrimination of land photosynthesis. **Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America**, v. 114, n. 39, p. 10361–10366, 26 set. 2017.

KEITH, M. L.; WEBER, J. N. Systematic Relationships between Carbon and Oxygen Isotopes in Carbonates Deposited by Modern Corals and Algae. **Science**, v. 150, n. 3695, p. 498–501, 22 out. 1965.

KILBOURNE, K. Halimeda et al. El Nino–Southern Oscillation–related salinity variations recorded in the skeletal geochemistry of a Porites coral from Espiritu Santo, Vanuatu. **Paleoceanography**, v. 19, n. 4, 2004.

KNUTSON, D. W.; BUDDEMEIER, R. W.; SMITH, S. V. Coral Chronometers: Seasonal Growth Bands in Reef Corals. **Science**, v. 177, n. 4045, p. 270–272, 21 jul. 1972.

KONTUL, I. et al. Radiocarbon in tree rings from a clean air region in Slovakia. **Journal of Environmental Radioactivity**, v. 218, p. 106237, 1 jul. 2020.

KÖRTZINGER, Arne; QUAY, Paul D.; SONNERUP, Rolf E. Relationship between anthropogenic CO₂ and the ¹³C Suess effect in the North Atlantic Ocean. **Global Biogeochemical Cycles**, v. 17, n. 1, p. 5-1-5-20, 2003.

KUBOTA, K. et al. Rapid decline in pH of coral calcification fluid due to incorporation of anthropogenic CO₂. *Scientific Reports* 2017 7:1, v. 7, n. 1, p. 1–9, 9 ago. 2017.

LE QUÉRE C, ANDREW RM, FRIEDLINGSTEIN P, SITCH S, HAUCK J, et al. 2018. Global Carbon Budget 2018. *Earth Syst. Sci. Data* 10:2141–94

LEÃO, Z. M. A. N. MORPHOLOGY, GEOLOGY AND DEVELOPMENTAL HISTORY OF THE SOUTHERNMOST CORAL REEFS OF WESTERN ATLANTIC, ABROLHOS BANK, BRAZIL., 1983. Disponível em: <<https://elibrary.ru/item.asp?id=7361250>>. Acesso em: 1 set. 2022

LEÃO, Z. M. A. N.; KIKUCHI, R. K. P.; TESTA, V. Corals and coral reefs of Brazil. In: **Latin American Coral Reefs**. [s.l.] Elsevier, 2003. p. 9–52.

LI, Wenbiao et al. Geochemical modeling of carbon isotope fractionation during methane transport in tight sedimentary rocks. **Chemical Geology**, v. 566, p. 120033, 2021.

LIN, J. C. et al. New ²³⁰Th/U and ¹⁴C ages from Lake Lahontan carbonates, Nevada, USA, and a discussion of the origin of initial thorium. **Geochimica et Cosmochimica Acta**, v. 60, n. 15, p. 2817-2832, 1996.

LINS-DE-BARROS, M.; PIRES, D. O. COMPARISON OF THE REPRODUCTIVE STATUS OF THE SCLERACTINIAN CORAL SIDERASTREA STELLATA THROUGHOUT A GRADIENT OF 20° OF LATITUDE. **BRAZILIAN JOURNAL OF OCEANOGRAPHY**, v. 55, n. 1, p. 67–69, 2007.

LINSLEY, B. K. et al. A coral-based reconstruction of Intertropical Convergence Zone variability over Central America since 1707. *Journal of Geophysical Research*, v. 99, n. C5, p. 9977–9994, 1994.

LIU, X. et al. Change of coral carbon isotopic response to anthropogenic Suess effect since around 2000s. ***Marine Environmental Research***, v. 168, p. 105328, 1 jun. 2021.

LOPES, C. A. Variabilidade de isótopos estáveis de carbono e de isótopos estáveis de nitrogênio. 2001. 47 f. Exame Geral de Qualificação (Mestrado em Ecologia de Ambientes Aquáticos Continentais) – Departamento de Biologia, Universidade Estadual de Maringá, Maringá, 2001.

MARTINELLI, L. A. et al. Utilização das variações naturais de $\delta^{13}\text{C}$ no estudo de cadeias alimentares em ambientes aquáticos: princípios e perspectivas. *Acta Limnologica Brasiliensia*, Botucatu, v. 1, p. 859-882, 1988.

MCCONNAUGHEY, T. ^{13}C and ^{18}O isotopic disequilibrium in biological carbonates: I. Patterns. ***Geochimica et Cosmochimica Acta***, v. 53, n. 1, p. 151–162, 1 jan. 1989a.

MCCONNAUGHEY, T. ^{13}C and ^{18}O isotopic disequilibrium in biological carbonates: II. In vitro simulation of kinetic isotope effects. ***Geochimica et Cosmochimica Acta***, v. 53, n. 1, p. 163–171, 1 jan. 1989b.

MCCONNAUGHEY, T. A. Sub-equilibrium oxygen-18 and carbon-13 levels in biological carbonates: carbonate and kinetic models. ***Coral Reefs***, v. 22, n. 4, p. 316–327, 1 dez. 2003.

MCNEIL, B. I.; MATEAR, R. J.; TILBROOK, B. Does carbon 13 track anthropogenic CO_2 in the Southern Ocean?. ***Global biogeochemical cycles***, v. 15, n. 3, p. 597-613, 2001.

MEYER, Inka; WAGNER, Sebastian. The Little Ice Age in southern South America: proxy and model based evidence. ***Past Climate Variability in South America and Surrounding Regions: From the Last Glacial Maximum to the Holocene***, p. 395-412, 2009.

MOBERG, F.; FOLKE, C. Ecological goods and services of coral reef ecosystems. ***Ecological Economics***, v. 29, n. 2, p. 215–233, 1 maio 1999.

MUSCATINE, L.; CERNICHIARI, E. ASSIMILATION OF PHOTOSYNTHETIC PRODUCTS OF ZOOXANTHELLAE BY A REEF CORAL. **The Biological Bulletin**, v. 137, n. 3, p. 506–523, dez. 1969.

NIER, A. O. A Redetermination of the Relative Abundances of the Isotopes of Carbon, Nitrogen, Oxygen, Argon, and Potassium. **Physical Review**, v. 77, n. 6, p. 789, 15 mar. 1950.

NOVELLO, V. F. et al. Multidecadal climate variability in Brazil's Nordeste during the last 3000 years based on speleothem isotope records. **Geophysical Research Letters**, v. 39, n. 23, p. 1–6, 2012.

NOZAKI, Y. et al. A 200 year record of carbon-13 and carbon-14 variations in a Bermuda coral. **Geophysical Research Letters**, v. 5, n. 10, p. 825–828, out. 1978.

OKAZAKI, R. R.; SWART, P. K.; LANGDON, C. Stress-tolerant corals of Florida Bay are vulnerable to ocean acidification. **Coral Reefs**, v. 32, n. 3, p. 671–683, 2013.

OLSEN, Are et al. Magnitude and origin of the anthropogenic CO₂ increase and ¹³C Suess effect in the Nordic seas since 1981. **Global Biogeochemical Cycles**, v. 20, n. 3, 2006.

OSINGA, R. et al. The Biology and Economics of Coral Growth. **Marine Biotechnology**, v. 13, n. 4, p. 658–671, 17 ago. 2011.

PALMA, Martha R. et al. The period of violence in Peru (1980–2000) Applying isotope analysis and isoscapes in forensic cases of the unidentified deceased. **Forensic Science and Humanitarian Action: Interacting with the Dead and the Living**, p. 331-343, 2020.

PAZDUR, A. et al. Carbon Isotopes in Tree Rings: Climate and the Suess Effect Interferences in the Last 400 Years. **Radiocarbon**, v. 49, n. 2, p. 775–788, 18 jul. 2007.

PEREIRA, N. S. et al. The potential of the coral species *Porites astreoides* as a paleoclimate archive for the Tropical South Atlantic Ocean. **Journal of South American Earth Sciences**, v. 77, p. 276–285, 2017.

PEREIRA, N. S. et al. Carbon stable isotope record in the coral species *Siderastrea stellata*: A link to the Suess Effect in the tropical South Atlantic Ocean. **Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology**, v. 497, n. October 2017, p. 82–90, 2018.

PRAIRIE, Y. T. and DUARTE, C. M. (2007). Direct and indirect metabolic CO₂ release by humanity. *Biogeosciences* 4, pp. 215–217.

QUINBY, Brandon M.; CREIGHTON, J. Curtis; FLAHERTY, Elizabeth A. Stable isotope ecology in insects: a review. **Ecological Entomology**, v. 45, n. 6, p. 1231-1246, 2020.

RAMANATHAN, V., CRUTZEN, P.J., KIEHL, J.T., ROSENFELD, D., 2001. Aerosols, climate, and the hydrological cycle. *Science* 80, 294.

REVELLE, R.; SUESS, H. E. Carbon Dioxide Exchange Between Atmosphere and Ocean and the Question of an Increase of Atmospheric CO₂ during the Past Decades. **Tellus**, v. 9, n. 1, p. 18–27, 1 fev. 1957. REUTER, J. et al. A new perspective on the hydroclimate variability in northern South America during the Little Ice Age. **Geophysical Research Letters**, v. 36, n. 21, p. 1–5, 2009.

REYNAUD-VAGANAY, S. et al. Effect of light on skeletal $\delta^{13}\text{C}$ and $\delta^{18}\text{O}$, and interaction with photosynthesis, respiration and calcification in two zooxanthellate scleractinian corals. **Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology**, v. 175, n. 1–4, p. 393–404, 20 dez. 2001.

RODRIGUES, G. B.; FAUTH, G. Isótopos estáveis de carbono e oxigênio em ostracodes do Cretáceo: metodologias, aplicações e desafios. **Terræ Didactica**, v. 9, n. 1, p. 34–49, 25 jun. 2013.

ROLLION-BARD, C.; CHAUSSIDON, M.; FRANCE-LANORD, C. pH control on oxygen isotopic composition of symbiotic corals. **Earth and Planetary Science Letters**, v. 215, n. 1–2, p. 275–288, 2003.

SCHOLZ, Denis; MANGINI, Augusto; FELIS, Thomas. U-series dating of diagenetically altered fossil reef corals. **Earth and Planetary Science Letters**, v. 218, n. 1-2, p. 163-178, 2004.

SEBENS, K.P., GRACE, S.P., HELMUTH, B., MANEY, E.J., MILES, J.S., 1998. Water flow and prey capture by three scleractinian corals, *Madracis mirabilis*, *Montastrea cavernosa* and *Porites porites* in a field enclosure. *Mar. Biol.* 131, 347–360.

SIGMAN, D. M.; BOYLE, E. A. Glacial/interglacial variations in atmospheric carbon dioxide. **Nature**, v. 407, n. 6806, p. 859–869, 19 out. 2000.

SCHMITTNER, Andreas et al. Biology and air–sea gas exchange controls on the distribution of carbon isotope ratios ($\delta^{13}\text{C}$) in the ocean. **Biogeosciences**, v. 10, n. 9, p. 5793–5816, 2013.

SKOOG, Douglas A.; WEST, Donald M.; HOLLER, James. **Fundamentos de Química Analítica**. Tradução da 8ª edição norte-americana ,2005.

SONNERUP, Rolf E. et al. Reconstructing the oceanic ^{13}C Suess effect. **Global Biogeochemical Cycles**, v. 13, n. 4, p. 857–872, 1999.

SPALDING, M. et al. Mapping the global value and distribution of coral reef tourism. **Marine Policy**, v. 82, p. 104–113, 1 ago. 2017.

SUITS, N. S. et al. Simulation of carbon isotope discrimination of the terrestrial biosphere. **Global Biogeochemical Cycles**, v. 19, n. 1, p. 1–15, 1 mar. 2005.

SWART, P. K. Carbon and oxygen isotope fractionation in scleractinian corals: a review. **Earth Science Reviews**, v. 19, n. 1, p. 51–80, 1983.

SWART, P. K. et al. The ^{13}C Suess effect in scleractinian corals mirror changes in the anthropogenic CO_2 inventory of the surface oceans. **Geophysical Research Letters**, v. 37, n. 5, p. 1–5, 2010.

SWART, P. K. et al. The stable oxygen and carbon isotopic record from a coral growing in Florida Bay: A 160 year record of climatic and anthropogenic influence. **Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology**, v. 123, n. 1–4, p. 219–237, 1996.

SWART, P. K.; GROTTOLI, A. Proxy indicators of climate in coral skeletons: a perspective. **Coral Reefs**, v. 22, n. 4, p. 313–315, 1 dez. 2003.

THOMSON, J. J. Bakerian Lecture :—Rays of positive electricity. Proceedings of the Royal Society of London. Series A, Containing Papers of a Mathematical and Physical Character, v. 89, n. 607, p. 1–20, 1 ago. 1913.

THOMPSON, D. M. Environmental records from coral skeletons: A decade of novel insights and innovation. **Wiley Interdisciplinary Reviews: Climate Change**, v. 13, n. 1, p. 1–40, 2022.

TRUDINGER, C. M. et al. Long-term variability in the global carbon cycle inferred from a high-precision CO_2 and $\delta^{13}\text{C}$ ice-core record. **Stockholm Uni Press**, v. 51, n. 2, p. 233–248, jan. 2016.

UHLIG, David et al. Magnesium stable isotopes as a potential geochemical tool in agronomy—Constraints and opportunities. **Chemical Geology**, v. 611, p. 121114, 2022.

UREY, H. C. The thermodynamic properties of isotopic substances. **Journal of the Chemical Society (Resumed)**, n. 582, p. 562, 1947.

UREY, H. C.; BRICKWEDDE, F. G.; MURPHY, G. M. A Hydrogen Isotope of Mass 2 and its Concentration. **Physical Review**, v. 40, n. 1, p. 1–15, 1 abr. 1932.

WADOOD, Syed Abdul et al. Recent development in the application of analytical techniques for the traceability and authenticity of food of plant origin. **Microchemical Journal**, v. 152, p. 104295, 2020.

WEBER, J. N.; WOODHEAD, P. M. J. Carbon and oxygen isotope fractionation in the skeletal carbonate of reef-building corals. **Chemical Geology**, v. 6, n. C, p. 93–117, 1 jan. 1970.

WEBER, J. N.; WOODHEAD, P. M. J. Temperature dependence of oxygen-18 concentration in reef coral carbonates. **Journal of Geophysical Research**, v. 77, n. 3, p. 463–473, 20 jan. 1972.

WEST, T. O., et al. (2009). The human carbon budget: an estimate of the spatial distribution of metabolic carbon consumption and release in the United States. *Biogeochemistry* 94, pp. 29–41.

WIGGENHAUSER, Matthias et al. Stable isotope fractionation of metals and metalloids in plants: a review. **Frontiers in plant science**, v. 13, 2022.

Wild, M., Gilgen, H., Roesch, A., Ohmura, A., Long, C.N., Dutton, E.G., Forgan, B., Kallis, A., Russak, V., Tsvetkov, A., 2005. From dimming to brightening: decadal changes in solar radiation at Earth's surface. *Science* 308, 847–850.

WILLIAMS, R. G.; FOLLOWS, M. J. **Ocean Dynamics and the Carbon Cycle: Principles and Mechanisms**. [s.l.] Cambridge University Press, 2011.

Zeebe RE, Wolf-Gladrow D. 2001. CO₂ in Seawater: Equilibrium, Kinetics, Isotopes. Amsterdam: Elsevier Sci.

ZILBERBERG, Carla; ABRANTES, Douglas Pinto; MARQUES, Joseane Aparecida (Ed.). **Conhecendo os recifes brasileiros: rede de pesquisas Coral Vivo**. Museu Nacional, Universidade Federal do Rio de Janeiro, 2016.