

Universidade Federal do Rio Grande – FURG

Instituto de Oceanografia

Programa de Pós-Graduação em Oceanografia Física, Química e Geológica

**DISTRIBUIÇÃO DE CARBONO ANTROPOGÊNICO NA
REGIÃO DE PLATAFORMA E TALUDE CONTINENTAL
DO SUDOESTE DO OCEANO ATLÂNTICO SUL**

MARIAH DE CARVALHO BORGES

Dissertação apresentada ao Programa
de Pós-Graduação em Oceanografia
Física, Química e Geológica, como parte
dos requisitos para a obtenção do Título
de Mestre.

Orientador: *Prof. Dr.* RODRIGO KERR DUARTE PEREIRA
Universidade Federal do Rio Grande (FURG), Brasil.

Rio Grande, RS, Brasil

Abril, 2017

DISTRIBUIÇÃO DE CARBONO ANTROPOGÊNICO NA REGIÃO DE PLATAFORMA E TALUDE CONTINENTAL DO SUDOESTE DO OCEANO ATLÂNTICO SUL

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Oceanografia
Física, Química e Geológica, como parte dos requisitos para a obtenção do
Título de Mestre

por

MARIAH DE CARVALHO BORGES

Rio Grande, RS, Brasil

Abril, 2017

© A cópia parcial e a citação de trechos desta tese são permitidas sobre a condição de que qualquer pessoa que a consulte reconheça os direitos autorais do autor. Nenhuma informação derivada direta ou indiretamente desta obra deve ser publicada sem o consentimento prévio e por escrito do autor.

DE CARVALHO BORGES, MARIAH

Distribuição de Carbono Antropogênico na Região de Plataforma e Talude Continental do Oceano Atlântico Sul/ Mariah de Carvalho Borges. – Rio Grande: FURG, 2017.

Número de páginas 92pp.

Dissertação (Mestrado) – Universidade Federal do Rio Grande. Mestrado em Oceanografia Física, Química e Geológica. Área de Concentração: Oceanografia Química.

1. Sistema carbonato. 2. Acidificação dos oceanos. 3. Oceano costeiro. I. Título. Distribuição de Carbono Antropogênico na Região de Plataforma e Quebra de Plataforma Continental do Oceano Atlântico Sudoeste

Ata de Defesa

“Na vida não existe nada a temer, mas a entender.”

Marie Curie

Agradecimentos

Aos meus pais, Gênova e Marcos, por toda a dedicação, apoio, incentivo e amor incondicionais. Eu não teria conseguido chegar aqui sem vocês. E também à toda minha família que sempre esteve torcendo e enviando energias positivas (Em especial: Pedro, Lara, Tia Viena, Catarina e Jehovah).

Ao meu orientador, Prof. Dr. Rodrigo Kerr, por toda a dedicação e comprometimento. Por ser sempre disponível para seus alunos e, por ter viabilizado e me incentivado a viver as melhores experiências da minha vida.

Aos meus amigos queridos pelo apoio e paciência (Em especial: Raíssa, Wilker, Manu, Jamile, Fats, Jéssica, Liana, Évila, Wers, Gabi, 41, Airton, Pati, Renan) e todos os colegas da oceanografia (que são muitos!) pelas palavras de incentivo. Vocês fizeram parecer que Fortaleza fazia fronteira com Rio Grande, o carinho de vocês sempre chegou do outro lado do país.

Aos LEOCRs, MUITO obrigada por todos os momentos compartilhados. Fosse na hora do café, estudando juntos, ou na cervejinha do fim de semana, não existem palavras de gratidão suficientes pra vocês. Em especial à minha família da Sala Simpatia e Sala do Fujita, que me fazem amar viver no Cassino, e que compõe a minha fortaleza (com perdão do trocadilho) aqui no sul.

Aos integrantes (Camila, Ana, Gabriel, Simone, Gis e Cambuci) e agregados (Iole, Nina, Wil, Consola, Malu, Marília) da minha amada Casa Azul, por terem me segurado nos piores momentos e por comemorarem comigo a cada pequena vitória. Vocês se tornaram essenciais na minha vida.

À Iole, em especial, que foi meu braço direito e esquerdo durante esse mestrado. Você sabe.

Aos meus anjinhos de quatro patas (Spike – *in memoriam*-, Preta e Marola) que me arrancavam sorrisos mesmo nos piores dias.

A todo o corpo docente da FURG e ao Programa de Pós-Graduação em Oceanografia Física, Química e Geológica, por me acolher tão bem e por todo o conhecimento passado.

À CAPES pela bolsa de estudos concedida.

À todas as pessoas que eu não citei aqui mas que fizeram/fazem parte da minha vida e que me ajudaram de alguma forma durante esse processo. Muito obrigada!

Finalmente, mas não menos importante, a todas as corajosas cientistas mulheres que vieram antes de mim e que abriram caminho, com muita garra e força, pra que hoje eu tivesse o direito de estar aqui.

Índice

Lista de Figuras da Dissertação.....	ix
Lista de Figuras do Manuscrito.....	x
Lista de Tabelas	xii
Resumo	xiii
Abstract	xiv
Capítulo I: Introdução	15
1.1 Antecedentes e Justificativa	15
1.2. Área de Estudo	23
1.3. Objetivos.....	29
1.3.1 Objetivo Geral.....	29
1.3.2 Objetivos específicos	29
Capítulo II: Material e Métodos	30
2.1. Estratégia de amostragem	30
2.2. Análises Químicas	32
2.3. Parâmetros derivados do sistema carbonato	33
2.4. Carbono Antropogênico (C_{ant}).....	33
2.5. Estado de saturação do carbonato de cálcio ($CaCO_3$) e Fator de Revelle	35
2.6. Estado de acidificação oceânica	36
Capítulo III: Artigo Científico.....	38
1. Introduction.....	40
2. Oceanographic features of the Western South Atlantic Ocean	42
3. Data and Methods	44
3.1. Sampling strategy	44
3.2. Chemical analyses.....	46
3.3. Derived carbonate system parameters.....	47
3.4. Anthropogenic carbon	49
3.5. Ocean Acidification State.....	50
4. Results	51
4.1 Hydrographic and biogeochemical parameters.....	51
4.2 C_{ant} storage.....	64
4.3 Ω state and Revelle factor	68
4.4 Ocean acidification state	69

5. Discussion	69
6. Conclusions	75
Acknowledgements	77
7. References	77
Capítulo IV: Síntese dos Resultados e Discussão	78
Capítulo V: Síntese das Conclusões	82
Capítulo VI: Material Suplementar	84
Capítulo VII: Referências.....	85

Lista de Figuras da Dissertação

Figura 1. Concentração de carbono de origem antropogênica (Global anthropogenic CO₂ emissions) desde a Revolução Industrial até os dias atuais. As fontes são diferenciadas por cor, sendo o cinza representativo de carbono originado de queima de combustíveis fósseis, produção de cimento e queimadas (*Fossil fuels, cement and flaring*), e o marrom representativo de silvicultura e outros usos da terra (*Forestry and other land use*). Retirado de [Le Queré et al. \(2016\)](#).....16

Figura 2. Curva de Keeling. Concentração de CO₂ na atmosfera desde os anos 1950, no observatório de Mauna Loa - Havaí. A linha verde representa o limite de 400 ppm estabelecido pelo IPCC. Acesso em <https://scripps.ucsd.edu/programs/keelingcurve/>, 16 de março de 2017.....17

Figura 3. Esquema representativo das bombas física (de solubilidade) e biológicas (de carbono orgânico e de CaCO₃) em estratos da coluna d'água. Modificado de [IPCC \(2007\)](#).....18

Figura 4. Mapa da plataforma continental do sudoeste do oceano Atlântico Sul (região de estudo). As estações hidrográficas de CTD (E01 a E27) ocupadas durante o cruzeiro de pesquisa EstARte-Sul I entre 22 e 30 de outubro de 2014, são representadas pelos pontos vermelhos. A batimetria é representada em escala de cores à direita. As linhas tracejadas em azul ilustram as seções transversais à plataforma (Norte, Meio-Norte, Meio-Sul e Sul) e, a linha tracejada em verde representa a seção latitudinal ao longo da quebra de plataforma.....24

Figura 5. Representação esquemática da circulação geral do oceano Atlântico Sul. Retirado de [Strüb et al. \(2015\)](#).....25

Figura 6. Estrato da coluna d'água mostrando as massas de água encontradas na costa sudeste do Brasil distribuídas por profundidade. Acesso em http://cursos.unisanta.br/oceanografia/correntes_marinhas.htm (modificado de Matsuura, 1986), 26 de março de 2017.....26

Lista de Figuras do Manuscrito

Figure 1: Map of the Western South Atlantic Ocean continental shelf (study region). The CTD hydrographic stations (E01 to E27) occupied during the EstARte-Sul I research cruise between 22th and 30th October 2014, are represented by the red dots. The bathymetry is represented as a color scale bar at the right. The blue dashed lines illustrate the cross-shelf sections (North, Middle-North, Middle-South and South) and, the green dashed line represent the transect following the shelf-break (Shelf-break).....**45**

Figure 2: θ/S -properties diagrams. Water masses are indicated by black rectangles and isopycnals by grey lines. (a) θ/S -Pressure diagram. (b) θ/S -OD diagram. (c) θ/S - A_T diagram. (d) θ/S - C_T diagram**54**

Figure 3: Study area map with all stations, showing (a) the surface salinity, and (b) the surface potential temperature**55**

Figure 4: Scatter plot showing the correlation between NA_T and NC_T (both parameters normalized by salinity of 35) and the linear fitting (blue line) in the whole water column. Salinity represented by the color scale. The arrows indicate the physical-biogeochemical processes that affect A_T and C_T . Data closer to the left end of the arrow are represented by the first process listed (e.g. dilution), and data closer to the right end are represented by the second process listed (e.g. evaporation).....**58**

Figure 5: North (left column) and Middle-north (right column) sections water column distributions of (a and e) potential temperature ($^{\circ}C$), (b and f) salinity, (c and g) dissolved oxygen ($\mu mol\ kg^{-1}$), and (d and h) pH in the south and southeast coasts of Brazil. The section is plotted along the nominal distance from station E01 to E05 (in Km) in the North section, and from station E10 to E13 in the Middle-north section. Sampling profile depths are shown as gray lines or dots.....**60**

Figure 6 South (left column) and Middle-south (right column) sections water column distributions of (a and e) potential temperature ($^{\circ}C$), (b and f) salinity, (c and g) dissolved oxygen ($\mu mol\ kg^{-1}$), and (d and h) pH in the south and southeast coasts of Brazil. The section is plotted along the nominal distance from station E27 to E24 (in Km) in the South section, and from station E18 to E21 in the Middle-south section. Sampling profile depths are shown as gray lines or dots.....**61**

Figure 7: Shelf-break section water column distribution of (a) potential temperature ($^{\circ}\text{C}$), (b) salinity, (c) dissolved oxygen ($\mu\text{mol kg}^{-1}$), and (d) pH in the south and southeast coasts of Brazil. The section is plotted along the nominal distance from station E03 to E25 (in Km). Sampling profile depths are shown as gray lines or dots.....**62**

Figure 8: North (left column) and Middle-north (right column) sections water column distributions of (a and e) A_T ($\mu\text{mol kg}^{-1}$), (b and f) C_T ($\mu\text{mol kg}^{-1}$), (c and g) Ω_{Ar} , and (d and h) Ω_{Ca} . The section is plotted along the nominal distance from station E01 to E05 (in Km) in the North section, and from station E10 to E13 in the Middle-north section. Sampling profile depths are shown as gray lines or dots.....**63**

Figure 9: South (left column) and Middle-south (right column) sections water column distributions of (a and e) A_T ($\mu\text{mol kg}^{-1}$), (b and f) C_T ($\mu\text{mol kg}^{-1}$), (c and g) Ω_{Ar} , and (d and h) Ω_{Ca} . The section is plotted along the nominal distance from station E27 to E24 (in Km) in the South section, and from station E18 to E21 in the Middle-south section. Sampling profile depths are shown as gray lines or dots.....**64**

Figure 10: North (left column) and Middle-north (right column) sections water column distributions of (a and e) C_{ant} ($\mu\text{mol kg}^{-1}$), (b and f) ΔpH , (c and g) $\Delta\Omega_{Ar}$, and (d and h) $\Delta\Omega_{Ca}$. The section is plotted along the nominal distance from station E01 to E05 (in Km) in the North section, and from station E10 to E13 in the Middle-North section. Sampling profile depths are shown as gray lines or dots.....**66**

Figure 11: South (left column) and Middle-South (right column) sections water column distributions of (a and e) C_{ant} ($\mu\text{mol kg}^{-1}$), (b and f) ΔpH , (c and g) $\Delta\Omega_{Ar}$ and (d and h) $\Delta\Omega_{Ca}$. The section is plotted along the nominal distance from station E27 to E24 (in Km) in the North section, and from station E18 to E21 in the Middle-South section. Sampling profile depths are shown as gray lines or dots.....**67**

Figure 12: Shelf-Break section water column distributions of (a) C_{ant} ($\mu\text{mol kg}^{-1}$), (b) ΔpH , (c) $\Delta\Omega_{Ar}$, and (d) $\Delta\Omega_{Ca}$. The section is plotted along the nominal distance from station E03 to E25 (in Km). Sampling profile depths are shown as gray lines or dots.....**68**

Lista de Tabelas

Table 1: Thermohaline indexes (θ °C and Salinity) used to characterize the water masses in the study region. The references (Ref.) used to identify the water masses are [Möller et al. \(2008\)](#) and [Emery \(2003\)](#). The last column refers to the CTD hydrographic stations where the water masses were identified.....**55**

Table 2: Average, standard deviation (S.D.), range (Min. and Max.), and number of measurements (n) of hydrological and biogeochemical parameters for each water mass considered.....**56**

Table 3: Average, standard deviation (S.D.), range (min. and max.), and number of measurements of derived biogeochemical parameters and their variation between present and pre-industrial times, distributed for each water mass. Values of C_{ant} , TrOCA, ΔpH , $\Delta \Omega Ca$ and $\Delta \Omega Ar$ for TW are limited to data below 100 m (SML). PPW and STSW are both too shallow waters, therefore, these parameters are not reported.....**68**

Table 4: Number and depth (m) of discrete seawater samples taken in each of the 27 hydrographic stations.....**85**

Resumo

O aumento da concentração de dióxido de carbono (CO_2) atmosférico desde o início da Revolução Industrial levou ao aumento da captação do CO_2 pelos oceanos. Uma grande parte desse aumento (cerca de 91%) refere-se ao excesso de carbono liberado pelas atividades humanas, o qual é chamado de carbono antropogênico (C_{ant}). Os oceanos absorvem uma grande quantidade de C_{ant} o que impacta a formação/dissolução de carbonato de cálcio (CaCO_3), e afeta diretamente os organismos calcificadores. O oeste do oceano Atlântico Sul tem grande importância a níveis regional e global, mas esta região ainda é subinvestigada em relação aos efeitos da acidificação do oceanos em organismos/ecossistemas marinhos e ao monitoramento de parâmetros do sistema carbonato a longo prazo. Aqui, apresentamos novos dados nesta área subamostrada do oceano global e, (i) identificamos o estado de acidificação oceânica nas costas sudeste e sul do Brasil. Isso foi feito através da quantificação de C_{ant} , utilizando o método TrOCA, na coluna d'água da plataforma e quebra de plataforma continental. Os resultados mostram concentrações elevadas de C_{ant} na coluna de água das costas sul e sudeste do Brasil, até ~1000 m de profundidade. Abaixo da camada de mistura, a Água Tropical (TW), a Água Central do Atlântico Sul (SACW) e a Água Intermediária Antártica (AAIW) apresentaram grande estoque de C_{ant} . Estas altas concentrações de C_{ant} levaram a uma diminuição no pH em uma taxa de -0.0017 yr^{-1} para a SACW e de -0.0009 yr^{-1} para a AAIW. Esta última é, no entanto, a única massa de água em potencial risco de subsaturação de Ω_{Ar} .

Palavras-Chave: Sistema carbonato, acidificação dos oceanos, oceano costeiro, pH.

Abstract

The increase of atmospheric carbon dioxide (CO_2) concentration since the beginning of the Industrial Revolution has led to an increase in the CO_2 flux towards the oceans. A large part of this increase (c.a. 91%) refers to the excess of carbon released by human activities, which is called anthropogenic carbon (C_{ant}). The oceans absorb a large amount of C_{ant} which cause problems with the formation/dissolution of calcium carbonate (CaCO_3), and affects directly the calcifying organisms. The western South Atlantic Ocean is important at regional and global levels, but this region is still being understudied regarding ocean acidification effects in marine organisms or ecosystems, and carbonate system parameters long-term monitoring. Here, we present novel data in this undersampled area of the global ocean aiming to (i) characterize the marine carbonate system parameters and (ii) identify the seawater acidification state at the southeast and south continental shelves off Brazil. This was achieved by quantifying the C_{ant} , through the TrOCA method, in the water column at the continental shelf and shelf-break. Our results showed high concentrations of C_{ant} in the water column of the study region, up to ~1000 m. Below the surface mixed layer, TW, SACW and AAIW showed large quantities of C_{ant} . Those storage of C_{ant} in the water masses lead to a maximum pH decrease trend of -0.0014 yr^{-1} for SACW and of -0.0009 yr^{-1} for AAIW, since the Industrial Revolution. The AAIW is, however, the only water mass potentially in risk of undersaturation of Ω_{Ar} .

Keywords: Carbonate system, ocean acidification, coastal ocean, pH

Capítulo I: Introdução

1.1 Antecedentes e Justificativa

Desde a Revolução Industrial, em 1750, gases do efeito estufa (e.g. CFCs, CO₂, CH₄, etc.) têm se acumulado na atmosfera causando alterações na temperatura do planeta. Isso ocorre devido à maior absorção de energia principalmente na faixa do infravermelho, um fenômeno que é conhecido como o aquecimento global [IPCC, 2007 e 2014].

Atualmente o dióxido de carbono (CO₂) é um dos principais gases do efeito estufa. Com a queima de combustíveis fósseis, a produção de cimento, e o extenso uso da terra por atividades de agricultura, a concentração desse gás tem aumentado exponencialmente (Fig. 1). Segundo o Painel Intergovernamental para Mudanças Climáticas [IPCC, 2014], os níveis de CO₂

(assim como os de CH_4 e N_2O) na atmosfera hoje são maiores do que já foram a cerca de 800 mil anos atrás [Millero, 2007; Tanhua *et al*, 2013; IPCC 2014].

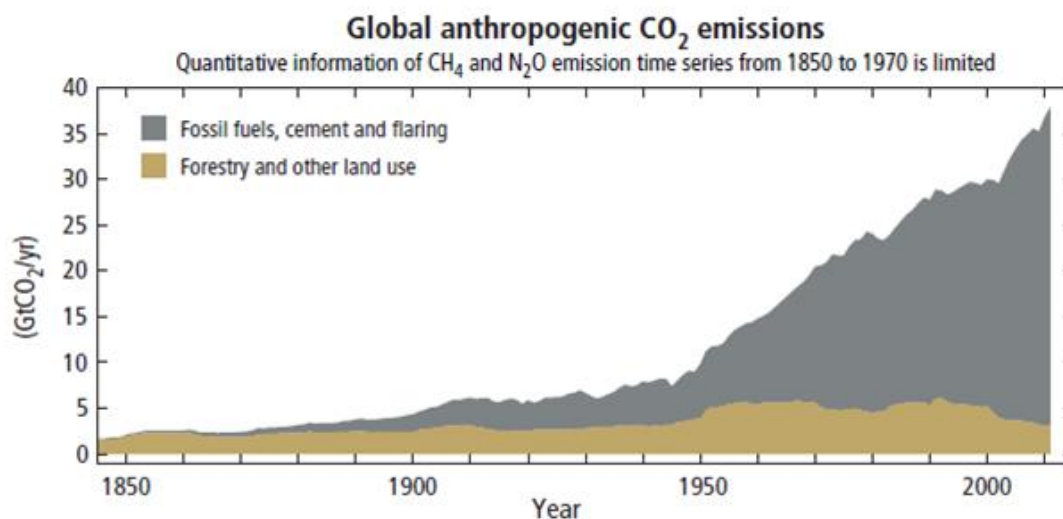


Figura 1: Concentração de carbono de origem antropogênica (*Global anthropogenic CO₂ emissions*) desde a Revolução Industrial até os dias atuais. As fontes são diferenciadas por cor, sendo o cinza representativo de carbono originado de queima de combustíveis fósseis, produção de cimento e queimadas (*Fossil fuels, cement and flaring*), e o marrom representativo de silvicultura e outros usos da terra (*Forestry and other land use*). Retirado de Le Queré *et al.* (2016).

O aumento da concentração atmosférica de CO_2 desde a Revolução Industrial tem sido exponencial, atingindo o patamar nunca antes alcançado de 400 ppm em maio de 2013 (Fig. 2). Esse patamar é reconhecido pelo IPCC como um limite crítico para o clima global e está relacionado às maiores concentrações de CO_2 atmosférico já registradas em 800 mil anos. Inclusive, em abril de 2016 foi a primeira vez que concentrações de CO_2 maiores que 409 ppm foram registradas na atmosfera, isso é uma consequência do recorde de uso dos combustíveis fósseis combinado com o maior evento de *El Niño* em muitas décadas. Esse fato tem potencializado um aumento no fluxo de CO_2 em direção aos oceanos [Tans e Keeling, 2013].

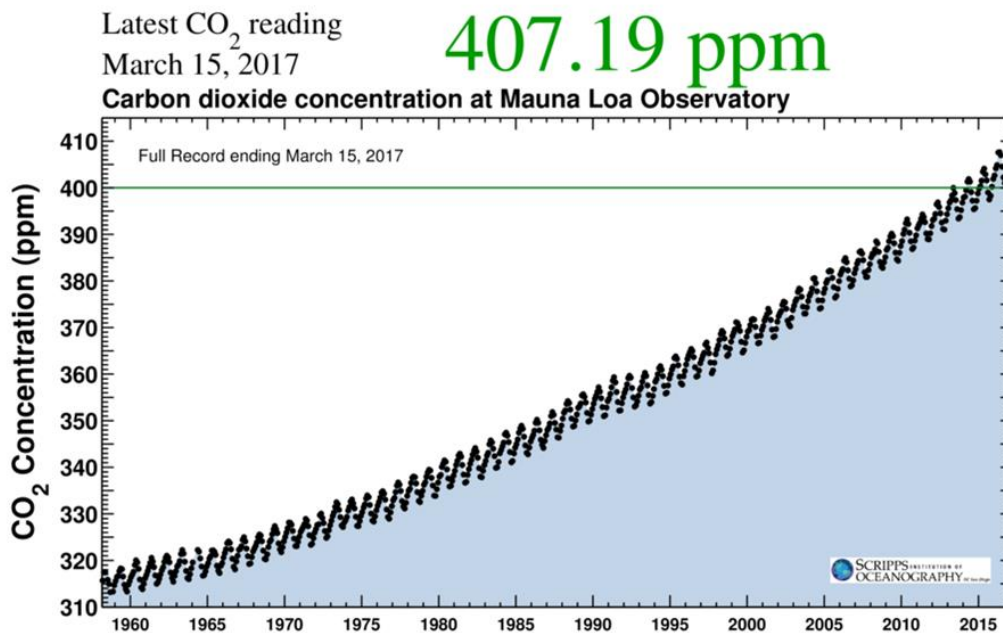


Figura 2: Curva de Keeling. Concentração de CO₂ na atmosfera desde os anos 1950, no observatório de Mauna Loa - Havaí. A linha verde representa o limite de 400 ppm estabelecido pelo IPCC. Acesso em <https://scripps.ucsd.edu/programs/keelingcurve/>, 16 de março de 2017.

Os oceanos constituem o maior reservatório de carbono do planeta, sendo os responsáveis pelo armazenamento de aproximadamente 30% do CO₂ liberado por atividade humana, agindo como grandes sumidouros [Khatiwala *et al.*, 2013; IPCC, 2014]. A absorção de CO₂ pelos oceanos aumentou de $1.2 \pm 0,5$ Gt C ano⁻¹ nos anos 1960 para $2.6 \pm 0,5$ Gt C ano⁻¹ durante o período de 2006 a 2015. Esse carbono originado nas atividades humanas, chamado de carbono antropogênico (C_{ant}), é responsável por grande parte (cerca de 91%), desse aumento reportado [Le Queré *et al.*, 2016; Khatiwala *et al.*, 2013].

O excesso de C_{ant} é capturado, predominantemente, por processos físico-químicos, ou seja, o CO₂ é dissolvido na superfície e reage com a água do mar formando íons carbonato e bicarbonato. A entrada de CO₂ atmosférico no oceano, entretanto, ocorre por três processos distintos: (i) bomba física, ou de solubilidade, e bomba biológica, que é subdividida em (ii) bomba do carbono

orgânico e (iii) bomba-contrária de carbonato de cálcio [CaCO_3 ; Fig.3; [Howes et al., 2015](#)].

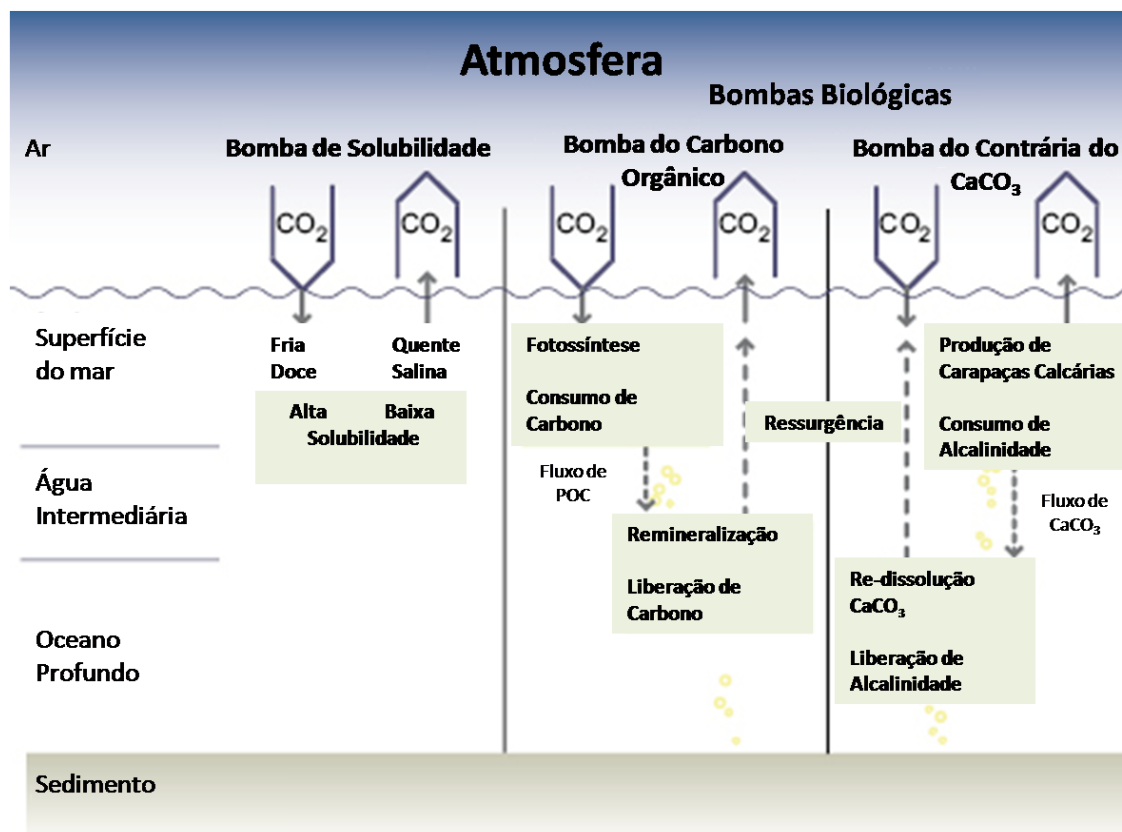


Figura 3: Esquema representativo das bombas física (de solubilidade) e biológicas (de carbono orgânico e de CaCO_3) em estratos da coluna d'água. Modificado de [IPCC \(2007\)](#).

A bomba de solubilidade ocorre na superfície, e é responsável pela captura e solubilização do CO_2 na interface ar-mar em função da temperatura, da salinidade e da pressão parcial do CO_2 ($p\text{CO}_2$) na água. Esta funciona de modo que quanto mais fria e menos salina a água, mais solúvel será o CO_2 . A primeira fase da bomba biológica, bomba do carbono orgânico, ocorre na superfície, onde o carbono inorgânico é transformado em carbono orgânico particulado através da fotossíntese e, posteriormente, remineralizado na coluna d'água por oxidação bacteriana e processos químicos. É importante ressaltar

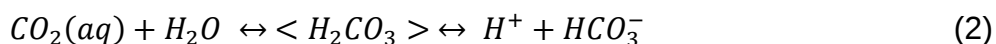
que essa primeira fase é dependente de luz e nutrientes, devido à necessidade do processo fotossintético. A segunda fase da bomba biológica, bomba contrária do CaCO_3 , está relacionada à formação de carapaças e estruturas calcárias pelos organismos calcificadores. Depois que os organismos morrem, apenas uma pequena parte desse material inorgânico particulado chega ao fundo, esse processo é dependente do horizonte de saturação¹ da fase mineral de CaCO_3 que compõe as estruturas [Mucci *et al.*, 2000, IPCC 2007; Howes *et al.*, 2015].

O ciclo marinho do carbono, devido à propriedade tampão da água do mar, permite que grandes quantidades de CO_2 sejam retiradas da atmosfera, sem que o balanço químico marinho seja alterado ou alterando-o muito pouco. Assim, tornando o sistema carbonato marinho determinante para o sistema climático da Terra, visto que o pH da água do mar é controlado através do balanço do sistema carbonato.

O efeito tampão pode ser visualizado utilizando-se o Fator Revelle [Revelle e Suess, 1957], que relaciona a mudança na fração da pCO_2 na superfície marinha com a mudança na fração de carbono inorgânico dissolvido total (C_T) nos oceanos. Seu valor indica o quão alta é a capacidade tampão de determinada região, de forma que quanto mais alto for o Fator Revelle, menor será a capacidade tampão. Por exemplo, quanto menor for o valor do Fator Revelle em superfície, maior será a capacidade de absorção de CO_2 pela água do mar. Espera-se que em águas subtropicais quentes, o Fator Revelle seja entre 8 e 9 [Tanhua *et al.*, 2013; IPCC, 2014; Mcneil e Sasse, 2016].

¹ É uma propriedade da coluna d'água que indica em qual profundidade o estado de saturação do CaCO_3 (Ω) é igual a 1. Abaixo dessa profundidade a fase mineral se torna termodinamicamente instável. [Zeebe, 2012]

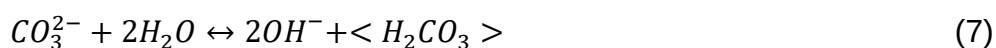
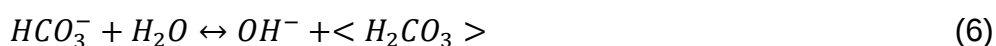
A entrada de CO₂ nos oceanos não seria um problema se esse gás não reagisse com a água, entretanto, o sistema carbonato marinho (Eqs. 1 a 4) já vem sendo afetado por uma absorção maior de CO₂ (Eq. 5) forçada por uma pCO₂ atmosférica muito elevada [Millero, 2007; Wanninkhof *et al.*, 2015].



As equações de 1 a 4 mostram as reações naturais do sistema carbonato, com a transformação do CO₂ em estado gasoso, saindo da atmosfera, para o CO₂ em estado aquoso, sendo dissolvido na água do mar, (Eq. 1), seguido pela reação do CO₂ com a água, o que forma o ácido carbônico (H₂CO₃), que é uma forma tão instável que se torna difícil a diferenciação dessa espécie do CO₂. O H₂CO₃ então, rapidamente, se dissocia em bicarbonato (HCO₃⁻) e íon de hidrogênio (H⁺; Eq. 2), HCO₃⁻ se dissocia em carbonato (CO₃²⁻) e H⁺ (Eq. 3) e, CO₃²⁻ se associa com íons de cálcio (Ca²⁺) para formar CaCO₃ (Eq. 4), que é o componente principal da carapaça e estruturas calcárias de quase todos os organismos calcificadores (os cocolitoforídeos utilizam o HCO₃⁻ e não o CO₃²⁻). Quando há um excesso de CO₂ entrando no ambiente, há uma reação entre o CO₂ e o CO₃²⁻ formando mais HCO₃⁻ (Eq. 5). Além disso, a reação de dissociação do HCO₃⁻ (Eq. 3) é

deslocada para a esquerda (no sentido de formação do H_2CO_3) devido ao coeficiente de estabilidade da reação, diminuindo então a formação de CO_3^{2-} . Dessa forma, a captura e diminuição na formação de CO_3^{2-} e a contínua formação de H_2CO_3 e HCO_3^- causam um desequilíbrio no sistema carbonato que, em última instância, leva a uma diminuição do pH da água (quanto mais abaixo de 7 for, mais ácido o meio será) pela diminuição da capacidade tampão da água. Esse processo é conhecido como acidificação oceânica, ou “o outro problema” do CO_2 [Doney *et al.*, 2009].

Paralelamente às outras reações, o HCO_3^- e o CO_3^{2-} também reagem com as moléculas de água (Eqs.6 e 7), liberando íons hidroxila (OH^-) e H_2CO_3 . Essas OH^- reagem com os H^+ produzidos nas equações de dissociação do H_2CO_3 e do HCO_3^- (Eqs.2 e 3) formando moléculas de água, porém uma OH^- fica livre, sendo um dos responsáveis pelo efeito tampão da água do mar [Emerson e Hedges, 2008; Ríos *et al.*, 2015; Wanninkhof *et al.*, 2015].



O desbalanceamento do sistema carbonato oceânico, por conseguinte, causa problemas com a formação/dissolução de $CaCO_3$, tanto na forma de calcita quanto na forma de aragonita, o que afeta diretamente os organismos calcificadores e impacta e torna vulnerável o ecossistema como um todo [Wanninkhof *et al.*, 2015; Ríos *et al.*, 2015].

Uma das formas de acompanhar a evolução do sistema carbonato oceânico com o tempo é entender a progressão dos inventários de alcalinidade

total (A_T) e C_T , já que ambos agem como controladores do sistema carbonato [Zeebe, 2012]. A A_T é definida por Broecker (1974) como sendo o balanço da contribuição de carga dos principais cátions e ânions conservativos da água do mar. Dessa forma, mudanças só ocorrem em escalas de tempo muito grandes, geológicas, sendo a A_T considerada então uma propriedade conservativa. Por sua vez, o C_T representa um somatório das espécies carbonáticas: CO_2 , CO_3^{2-} , H_2CO_3 e HCO_3^- [Broecker, 1974]. De forma similar, os estados de saturação da calcita (Ω_{Ca}) e da aragonita (Ω_{Ar}) são elementos-chave no entendimento da resposta dos ecossistemas a essas mudanças, já que estes também são controladores dos processos de calcificação e dissolução [Wanninkhof *et al.*, 2015; Zeebe, 2012].

Considerando que Sabine *et al.* (2004) mostraram que grande parte do inventário de C_{ant} é armazenado no oceano Atlântico, Wanninkhof *et al.* (2010) demonstraram que o Atlântico Sul apresenta uma taxa de acumulação decadal de C_{ant} maior do que o oceano Atlântico Norte. Adicionalmente, Ríos *et al.* (2010 e 2012) evidenciaram que a bacia oeste do oceano Atlântico Sul acumula, em média, mais C_{ant} do que a bacia leste. Ademais, Salt *et al.* (2015) provou que a coluna d'água do sudoeste do oceano Atlântico Sul já está afetada, com a maior acidificação encontrada nas camadas de águas intermediária e modal. Assim, se torna evidente a importância de estudos focando no melhor conhecimento do sistema carbonato marinho no oceano Atlântico Sul.

Mantendo em mente a importância regional e global do oceano Atlântico Sul, Kerr *et al.* (2015) mostraram que essa região é ainda pouco estudada/explorada no que se refere aos efeitos da acidificação oceânica em

organismos marinhos ou ecossistemas e, também, no monitoramento a longo prazo dos parâmetros do sistema carbonato. Além do que, as plataformas brasileiras ocupam a maior parte desta seção específica do oceano Atlântico Sul, o que coloca o Brasil em uma posição de liderança para as pesquisas em acidificação oceânica no sudoeste do oceano Atlântico Sul.

Nesse contexto, as plataformas continentais e suas zonas adjacentes são reconhecidamente importantes áreas de absorção de CO₂ e produtividade biológica. Além disso, são áreas críticas para troca de material entre plataforma e oceano aberto, enfatizando a forte dinâmica existente entre esses ambientes e a importância em investigá-los [e.g. [Tsunogai et al., 1999](#); [Cai et al., 2010](#); [Wang et al., 2013](#)]. Assim, este estudo busca caracterizar os parâmetros do sistema carbonato marinho e identificar o estado de acidificação oceânica nas zonas de plataforma e quebra de plataforma continental sudeste e sul do Brasil.

1.2. Área de Estudo

A área de estudo (Fig. 4) abrange a região de plataforma e quebra da plataforma continental do sudoeste do oceano Atlântico Sul, nas latitudes entre 22°S e 34°S e longitudes entre 042°W e 050°W, ou seja, aproximadamente entre as cidades do Rio de Janeiro (RJ) e Rio Grande (RS).

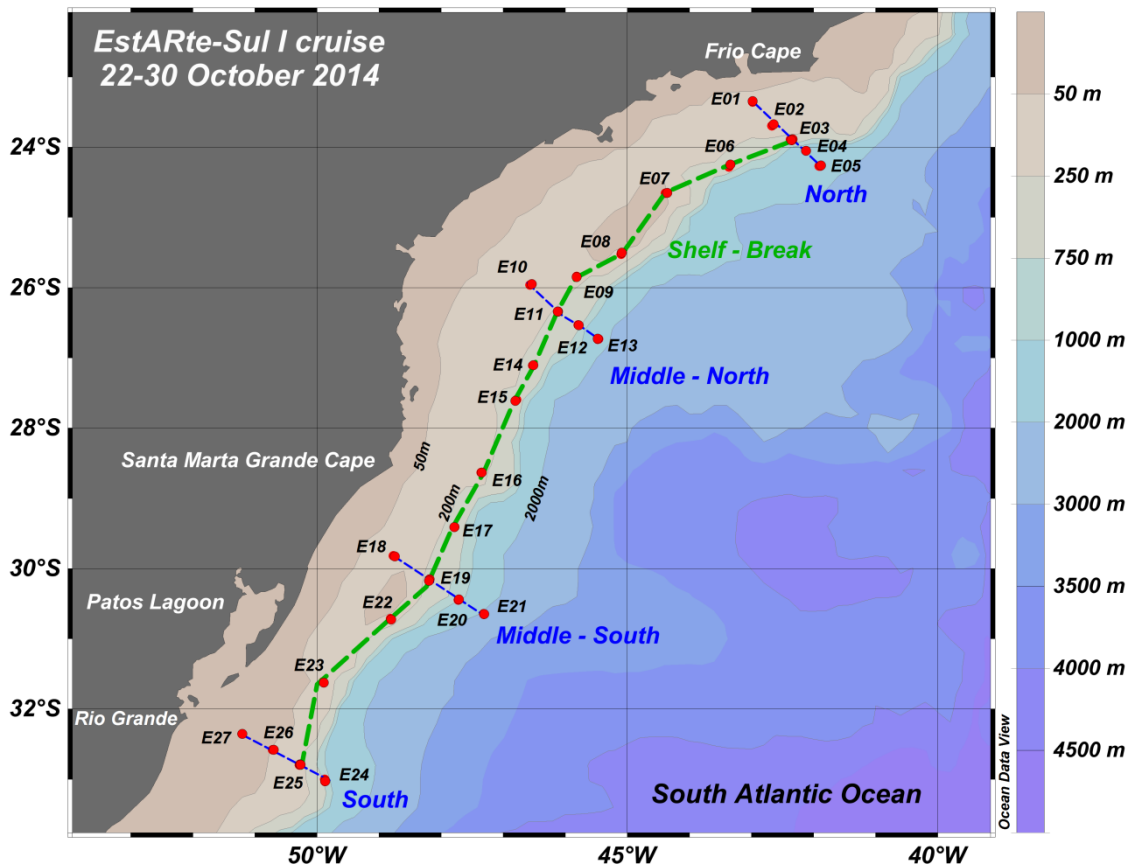


Figura 4: Mapa da plataforma continental do sudoeste do oceano Atlântico Sul (região de estudo). As estações hidrográficas de CTD (E01 a E27) ocupadas durante o cruzeiro de pesquisa EstARte-Sul I entre 22 e 30 de outubro de 2014, são representadas pelos pontos vermelhos. A batimetria é representada em escala de cores à direita. As linhas tracejadas em azul ilustram as seções transversais à plataforma (Norte, Meio-Norte, Meio-Sul e Sul) e, a linha tracejada em verde representa a seção latitudinal ao longo da quebra de plataforma.

A Corrente do Brasil (CB) é a corrente de contorno oeste que domina a circulação da costa brasileira (Fig. 5), englobando a região de estudo. Essa corrente está associada ao Giro Subtropical do Atlântico Sul, tendo sua origem aproximadamente na latitude 10°S, onde a Corrente Sul Equatorial se bifurca pra formar a CB e a Corrente Norte do Brasil [Silveira *et al.*, 2000]. A CB, levando água aquecida e salina em direção ao sul, se encontra com a Corrente das Malvinas, que transporta água fria e menos salina em direção ao norte, em cerca de 38°S, formando a Confluência Brasil-Malvinas (CBM). Na região da CBM é formada uma forte frente termohalina conhecida como a Frente de

Confluência. Na região da CBM, a CB é então defletida para oceano aberto a leste, devido ao rotacional do vento ser nulo [Matano, 1993], e se dispersa em meandros de larga escala [Lumpkin e Garzoli, 2011].

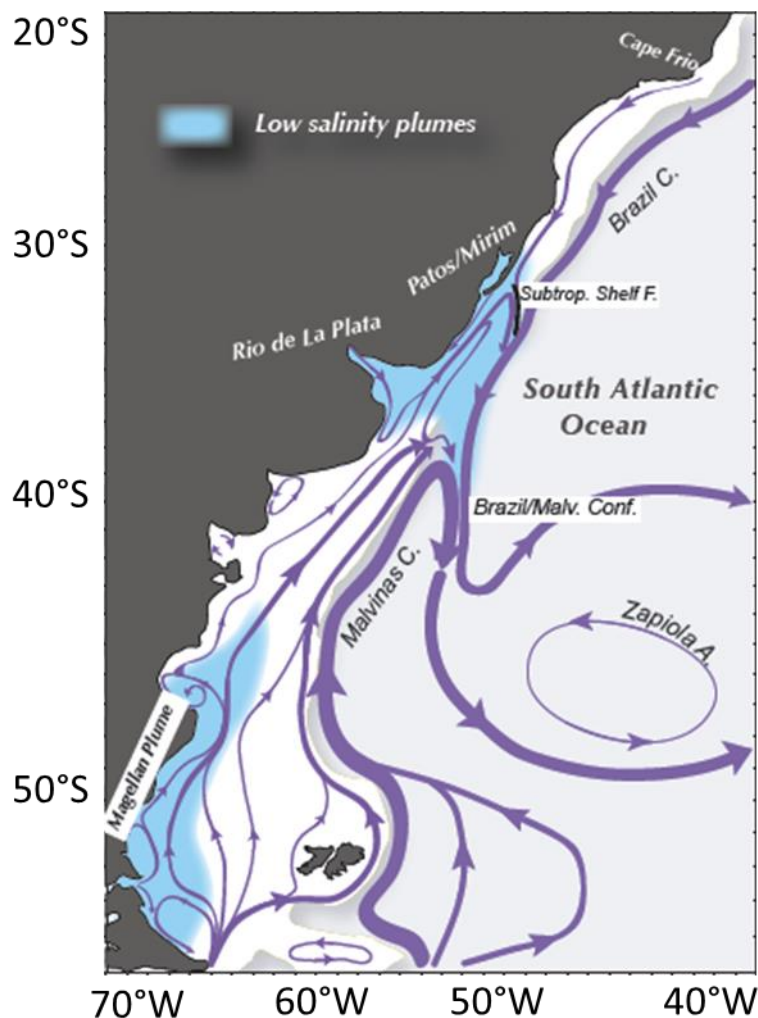


Figura 5: Representação esquemática da circulação geral do oceano Atlântico Sul. Modificado de Strüb *et al.* (2015).

Apesar de as correntes de contorno oeste serem caracterizadas por serem estreitas, profundas, e de fluxo intenso e bem definido, a CB é conhecida por ser fraca quando comparada à Corrente do Golfo, que é a sua correspondente no Hemisfério Norte [Silveira *et al.*, 2000; Peterson e Stramma, 1991]. Segundo Lumpkin e Garzoli (2011), o transporte máximo da CB não

excede os 30 Sv ($1 \text{ Sv} \equiv 10^6 \text{ m}^3 \text{ s}^{-1}$) e está em sua grande parte confinada aos primeiros 1000 m da coluna d'água.

As massas de água que dominam os primeiros 3000 m da coluna d'água do oceano Atlântico Sul na região da CB (Fig. 6), e também da área de estudo, são: *Água Tropical* (TW), *Água Central do Atlântico Sul* (SACW), *Água Intermediária Antártica* (AAIW) e *Água Profunda do Atlântico Norte* (NADW).

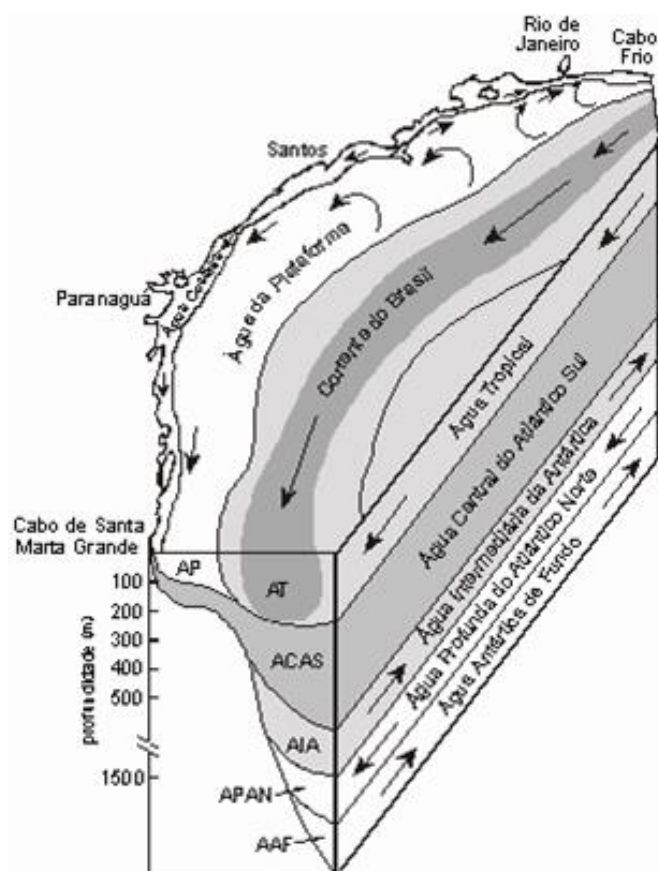


Figura 6: Estrato da coluna d'água mostrando as massas de água encontradas na costa sudeste do Brasil distribuídas por profundidade. Acesso em http://cursos.unisanta.br/oceanografia/correntes_marinhas.htm (modificado de Matsuura, 1986), 26 de março de 2017 .

A TW é a água mais superficial, conhecida por ser quente e salina, com temperaturas maiores que $18,5^{\circ}\text{C}$ e salinidade maior que 36. É formada na região equatorial, 10°S , e flui em direção ao polo [Silveira et al., 2000]. A

SACW é formada na zona da Confluência Brasil-Malvinas , fluindo na picnoclina com temperaturas entre 18,5°C e 6,0°C, e salinidade maior que 34,3 [Stramma e England, 1999; Silveira *et al.*, 2000; Emery, 2003; Möller *et al.*, 2008; Strüb *et al.*, 2015]. A AAIW flui para norte até a região da Confluência Brasil-Malvinas, onde passa a fluir para leste, voltando ao contorno oeste próximo a Cabo Frio (23°S), onde flui em direção sul. A AAIW tem temperatura entre 2,0°C e 6,0°C e salinidade entre 33,8 e 34,8, sendo demarcada pela isopical de 27,05 kg m⁻³ [Silveira *et al.*, 2000; Emery, 2003]. Por fim, a NADW, que é formada no Hemisfério Norte, está localizada entre 1500 e 3000 m, com temperatura entre 1,5°C e 4,0°C e salinidade entre 34,8 e 35 [Silveira *et al.*, 2000; Emery, 2003].

A plataforma continental da região de estudo pode ser dividida em duas regiões: Plataforma Continental Sudeste - indo de Cabo Frio (RJ) até o Cabo de Santa Marta Grande (SC), com dinâmica típica de latitude média - e Plataforma Continental Sul - indo do Cabo de Santa Marta Grande (SC) ao arroio Chuí (RS) [Rossi-Wongtschowski e Madureira, 2006].

A Plataforma Continental Sudeste tem topografia suave com cerca de 1100 km de extensão, sendo a quebra de plataforma continental entre 120 e 180 m de profundidade. Em frente a Santos (SP), esta apresenta a maior largura da sua plataforma, com aproximadamente 230 km, ao passo que, em frente a Cabo Frio (RJ) a plataforma é mais estreita, com apenas 50 km de extensão. É importante lembrar que a *Água Costeira* (CW) pode aparecer sobre a plataforma continental, sendo resultante da mistura entre as águas da descarga continental (água doce) com as águas salinas sobre a plataforma, tendo uma salinidade menor que 34 [Rossi-Wongtschowski e Madureira, 2006].

Segundo Möller *et al.* (2008) a trajetória da CW pode ser traçada de volta até o rio da Prata, passando a ser reconhecida como *Água da Pluma do Prata* (PPW). A mistura entre a PPW (que pode ser influenciada também pela descarga da Lagoa dos Patos), mais doce, e a TW, salina, dá origem a *Água Subtropical de Plataforma* (STSW).

A Plataforma Continental Sul tem topografia relativamente uniforme, sendo a região mais estreita da plataforma mais ao norte, tendo cerca de 110 km, e a região mais larga ao sul, com cerca de 170 km. Tem temperaturas médias entre 16,8°C e 20°C, e salinidade média entre 34,7 e 35,5. No inverno apresenta influência de massas de água sub-antárticas e no verão é dominada pela TW. A Lagoa dos Patos (RS) e o estuário do Rio da Prata (Uruguai) contribuem de forma marcante, levando águas da drenagem continental para a plataforma continental e aumentando o nível de nutrientes inorgânicos, causando aumento na biomassa fitoplanctônica e, por conseguinte, na produtividade [Rossi-Wongtschowski e Madureira, 2006]. Essa água levada pelo rio da Prata é conhecida como *Água da Pluma do Prata* [PPW; Möller *et al.*, 2008].

Com relação à absorção ou à emissão de CO₂ pelos oceanos, Ríos *et al.* (2010 e 2012) e Salt *et al.* (2015) mostram uma tendência crescente de absorção de C_{ant} no sudoeste do oceano Atlântico Sul e apontam que esse aumento na concentração de C_{ant} gera uma acidificação nas massas de água, chamando atenção para o fato de que as águas centrais e intermediárias são as responsáveis pela maior captação do C_{ant}. Entretanto, as alterações causadas ao sistema carbonato devido à maior absorção de CO₂ e, consequentemente, ao estoque de C_{ant} na coluna d'água são pouco abordados

nos estudos já realizados. Os mesmos são focados, principalmente, na investigação do comportamento do oceano em ser fonte ou sumidouro de CO₂ [Ito *et al.*, 2005 e 2016] ou na identificação dos parâmetros e processos controladores desta variação na região sudoeste do oceano Atlântico Sul [Arruda *et al.*, 2015].

1.3. Objetivos

1.3.1 Objetivo Geral

Este estudo tem por objetivo geral determinar a distribuição espacial dos parâmetros do sistema carbonato e do C_{ant} na região de plataforma continental e quebra de plataforma continental no sudoeste do oceano Atlântico Sul.

1.3.2 Objetivos específicos

- I. Determinar os processos reguladores dos parâmetros do sistema carbonato na área de estudo;
- II. Quantificar o C_{ant} na coluna d'água para as distintas massas de água presentes na região;
- III. Identificar o estado de acidificação nas massas de água da região de estudo.

Capítulo II: Material e Métodos

2.1. Estratégia de amostragem

Os dados utilizados no presente trabalho foram coletados como parte do projeto “Estudo dos processos físicos e biogeoquímicos que controlam a troca de carbono na interface ar-mar e Acidificação das águas na Região de talude continental do Atlântico Sul” (EstARte-Sul), no âmbito das pesquisas da Rede Brasileira de Pesquisa em Acidificação dos Oceanos (BrOA; www.broa.furg.br). O cruzeiro ocorreu entre os dias 22 e 30 de outubro de 2014 (durante a primavera no Hemisfério Sul) entre as cidades do Rio de Janeiro – RJ (~24°S) e Rio Grande – RS (~32°S) a bordo do navio de pesquisa brasileiro NHO Cruzeiro do Sul, da Marinha do Brasil.

Dados hidrográficos e do sistema carbonato foram coletados em 27 estações oceanográficas (Fig. 4) distribuídas ao longo de 4 transectos perpendiculares à costa e um transecto ao longo da quebra da plataforma continental das costas sul e sudeste do Brasil.

Os dados hidrográficos (temperatura, salinidade, pressão e oxigênio dissolvido - OD) foram medidos através da coluna de água com um sistema CTD/Rosette, equipado com um CTD 911+system[®] e 12 garrafas de Niskin de 5 L, acoplados com dois sensores independentes para cada parâmetro.

As amostras destinadas à análise de OD foram as primeiras a serem coletadas das garrafas de Niskin e foram fixadas imediatamente com cloreto de manganês – II ($MnCl_2$) e iodeto de potássio alcalino (KI+KOH). Frascos de borosilicato de cor âmbar foram utilizados, com o volume de cada frasco tendo sido calibrado individualmente e sendo aproximadamente 60 mL. As amostras de pH foram coletadas em seguida às amostras de OD em frasco de borosilicato de 125 mL. Um total de 155 amostras discretas para A_T - C_T foram coletadas logo após a coleta das amostras para análises de pH, em frascos de borosilicato de 250 mL e fixadas imediatamente com 50 μ L de cloreto de mercúrio saturado ($HgCl_2$), para evitar que a atividade biológica interferisse no valor de C_T . As amostras foram acondicionadas refrigeradas até a chegada para análise no Laboratório de Estudos dos Oceanos e Clima da Universidade Federal do Rio Grande (LEOC – FURG). Os nutrientes foram coletados por último, em frascos de plástico de 500 mL, sem necessidade de fixação. As amostras foram filtradas a bordo e congeladas a $-20^{\circ}C$ para posterior análise no Laboratório de Geoquímica Orgânica Marinha da Universidade Estadual do Rio de Janeiro (LAGOM - UERJ).

2.2. Análises Químicas

A análise das amostras de OD foi realizada a bordo em um período entre 30' a 12h após a coleta, seguindo o método de Winkler modificado descrito em [Carpenter \(1965\)](#) e [Culberson *et al.* \(1991\)](#). As amostras foram coletadas principalmente com a finalidade de calibração dos sensores de OD acoplados ao CTD.

O pH foi determinado a bordo, por método potenciométrico, com um pHmetro modelo 827 da marca Methrom®, em um período de até 2h após a coleta. Foram utilizados padrões de pH Fluka® para pH 7 e pH 4 para calibrar o eletrodo de pH uma vez por dia. As análises foram realizadas a uma temperatura não superior ou inferior a 2°C da temperatura de calibração. Uma amostra extra foi coletada sempre na maior profundidade, por ser mais fria, para que a temperatura das amostras fossem controladas antes da amostra ser aberta e analisada. Reportamos o pH em escala NBS e em temperatura *in situ*, visto que [Ríos *et al.* \(2015\)](#) indicam que o efeito termodinâmico da temperatura sobre o pH não afeta a interpretação dos resultados.

As amostras de A_T - C_T foram analisadas por titulação potenciométrica em cela fechada, segundo o método descrito por [Dickson *et al.* \(2007\)](#). Uma solução de ácido clorídrico com cloreto de sódio 0,1M foi utilizada como titulante, sendo o cloreto de sódio necessário para garantir que a amostra não fosse diluída ou que a força iônica da amostra fosse alterada. Materiais Certificados de Referência (CRMs) foram adquiridos diretamente onde são produzidos, com Andrew Dickson no Instituto de Oceanografia Scripps [[Dickson *et al.*, 2003](#)], e utilizados durante as análises das amostras para acessar a precisão do método para A_T e C_T (3,3 e 5,9 $\mu\text{mol kg}^{-1}$, respectivamente).

As amostras de nutrientes foram medidas por espectrofotometria seguindo a metodologia descrita em [Grasshof et al. \(1983\)](#) para o nitrato e fosfato, e a metodologia descrita em [Strickland e Parsons \(1965\)](#) para o silicato. Junto com dois dos parâmetros do sistema carbonato medidos, os nutrientes foram usados para melhor estimar os parâmetros derivados do sistema carbonato, descritos a seguir.

2.3. Parâmetros derivados do sistema carbonato

Os parâmetros derivados do sistema carbonato (Ω_{Ar} , Ω_{Ca} , CO_3^{2-} e Fator de Revelle) foram estimados usando o programa CO₂Sys, originalmente desenvolvido por [Lewis e Wallace \(1998\)](#) e modificado posteriormente por [Pierrot et al. \(2006\)](#). Utilizamos o conjunto de constantes para k_1 e k_2 propostos por [Millero et al. \(2006\)](#). Os valores das constantes para o KHSO₄ e para $[B]_T$ foram de [Dickson \(1990\)](#) e [Uppstrom \(1974\)](#), respectivamente. O pH foi definido em escala NBS (mol kg⁻¹ - H₂O). De acordo com [Millero \(2007\)](#), o par A_T e pH tem uma precisão para calcular o C_T de $\pm 3,8 \mu\text{mol kg}^{-1}$, valor este menor do que a precisão obtida nas nossas análises diretas de C_T ($\pm 5,9 \mu\text{mol kg}^{-1}$), assim, o par A_T - pH foi usado como parâmetros de entrada ao invés do par A_T - C_T , garantindo uma melhor precisão dos parâmetros estimados.

2.4. Carbono Antropogênico (C_{ant})

Existem dois tipos de métodos para determinar o C_{ant} que são amplamente aceitos: os métodos de *back calculation* [[Brewer, 1978](#); [Chen e Millero, 1979](#)] e os métodos *baseados em traçadores* [[Vaugh et al., 2006](#)]. Métodos de *back calculation* estimam o C_{ant} baseados em medições discretas

do sistema carbonato, considerando os efeitos da remineralização e dissolução do carbonato.

Aplicamos aqui um método de *back calculation* chamado TrOCA. Este foi desenvolvido por [Touratier e Goyet \(2004\)](#) e modificado por [Touratier et al. \(2007\)](#), sendo definido como um traçador que combina OD, C_T , A_T , temperatura potencial (θ) e razão de Redfield (Eq. 8)

$$C_{ant} = \frac{OD + 1,279 * (C_T - 0,5 * A_T) - e^{\left[7,511 - (1,087 * 10^{-2}) * \theta - \left(\frac{7,81 * 10^5}{A_T^2} \right) \right]}}{1,279} \quad (8)$$

O método TrOCA é simples de usar e é aplicado globalmente, sendo bem correlacionado com outros métodos de *back calculation*, como o método MIX [[Goyet et al., 1999](#); [Sandrini et al., 2007](#)]. Além disso, esse método foi aplicado em diferentes regiões do oceano global, como na bacia oeste do Atlântico Sul [[Ríos et al., 2010](#)], no oceano Austral [[Pardo et al., 2013](#)] e, no mar Mediterrâneo [[Hassoun et al., 2015](#)], todos com resultados robustos e confiáveis.

É importante notar que métodos de quantificação do C_{ant} não podem ser aplicados na camada de mistura superficial (SML), visto que o conteúdo de carbono é modificado continuamente devido aos processos biológicos e aos fluxos de CO_2 na interface ar-mar [[Touratier et al., 2007](#); [Sandrini et al., 2007](#)]. Assim, a concentração de C_{ant} não pode ser quantificada com segurança e, dessa forma, a SML deve ser removida da análise. Avaliando os perfis de temperatura de cada uma das estações, e levando em consideração que [Goyet et al. \(2000\)](#) determinaram uma SML de 75 m para um conjunto de dados de

modelo abrangendo a mesma área que o nosso estudo, consideramos para este trabalho uma SML de ~100 m, em média. Dessa forma, apenas dados abaixo dessa profundidade foram considerados nos cálculos de C_{ant} .

2.5. Estado de saturação do carbonato de cálcio ($CaCO_3$) e Fator de Revelle

O $CaCO_3$ se apresenta nos oceanos em duas formas minerais: calcita e aragonita. A calcita é formada por foraminíferos e cocolitoforídeos, enquanto a aragonita é formada por pterópodes e corais. Apesar de terem a mesma composição química, seu arranjo estrutural e características físicas são diferentes. Esse fato reflete na solubilidade das espécies, com a aragonita sendo cerca de 1,5 vezes mais solúvel do que a calcita. O estado de saturação (Ω) dessas espécies pode ser calculado – já que não pode ser medido – utilizando uma equação (Eq. 9) que relaciona as concentrações de cálcio e íons carbonato com o produto de solubilidade (K_{sp}) do $CaCO_3$ [Morse e Mackenzie, 1990; Millero, 2007; Wanninkhof *et al.*, 2015].

$$\Omega_{sp} = \frac{[CO_3^{2-}][Ca^{2+}]}{K_{sp}} \quad (9)$$

O K_{sp} é diferente para cada espécie e é uma função de temperatura, salinidade e pressão. As duas equações abaixo mostram como este parâmetro pode ser calculado para a aragonita (Eqs 10 e 11):

Como resultado da sua forma menos estável, o Ω_{Ar} é considerado um bom indicador de estado do sistema carbonato, visto que seu horizonte de

saturação é mais raso do que o do Ω_{Ca} . Assim, o Ω_{Ar} tem um efeito controlador nos organismos calcificadores [Salt et al., 2015].

A concentração total de cálcio ($[Ca^{2+}]$) pode ser deduzida pela salinidade (S) seguindo a seguinte relação: $[Ca^{2+}] = 293.4 \cdot S$ [Millero, 2007].

$$pK'_{Ar\ sp} = - \left(-171,945 - 0,077993T + \frac{2903,293}{T} + 71,595 \log T + \left(-0,068393 + 0,0017276T + \frac{88,135}{T} \right) S^{0,5} - 0,10018 S + 0,0059415 S^{1,5} \right) \quad (10)$$

$$pK'_{Ar\ sp} = -\log K'_{Ar\ sp} \quad (11)$$

O Ω_{Ar} é considerado subsaturado e termodinamicamente instável, se o seu valor for menor do que 1. Valores iguais a 1 denotam um ambiente saturado e valores maiores que 1 indicam ambientes supersaturados.

Para o Fator de Revelle, um valor menor indica uma maior capacidade tampão. Para águas subtropicais, mais quentes, esse valor é em torno de 8 ou 9, e há uma projeção de que esses valores possam se elevar para cerca de 13 até o ano de 2100 [Millero, 2007; Mcneil e Sasse, 2016].

2.6. Estado de acidificação oceânica

Com o C_T e o C_{ant} calculados, é possível determinar a quantidade de C_T pré-industrial com uma simples equação (Eq.12):

$$C_T - C_{ant} = C_{T_{pre-ind}} \quad (12)$$

Dessa forma, é possível determinar o pH e o Ω_{Ar} para ambos os períodos (pré-industrial e contemporâneo) mudando apenas o parâmetro de entrada (C_T pré-industrial ou contemporâneo) no programa CO₂Sys [Lewis and Wallace, 1998; Pierrot *et al.*, 2006]. O A_T medido é usado para calcular tanto os parâmetros pré-industriais quanto os contemporâneos, já que assume-se, de forma geral, que o A_T não é afetado pela absorção e acumulação de C_{ant} [Goyet *et al.*, 1999]. Seguindo as equações abaixo (Eqs. 13 e 14), podemos inferir a variação do pH, bem como a variação do Ω_{Ar} [Goyet *et al.*, 2009].

$$\Delta pH = pH_{cont} - pH_{pre-ind} \quad (13)$$

$$\Delta \Omega_{Ar} = \Omega_{Ar_{cont}} - \Omega_{Ar_{pre-ind}} \quad (14)$$

Os resultados dessas variações retornam as diferenças entre o pH pré-industrial e o contemporâneo, o que permite inferir se houve ou não uma mudança significativa no estado de acidificação do oceano.

Capítulo III: Artigo Científico

Para a obtenção do título de Mestre pelo Programa de Pós-Graduação em Oceanografia Física, Química e Geológica, é requerido que o discente realize a submissão de pelo menos um artigo científico como primeiro autor em periódico com corpo indexado. Desse modo, os resultados da pesquisa desenvolvida durante o período de mestrado e a discussão dos resultados serão apresentados em forma de artigo neste Capítulo. O manuscrito, de autoria de Mariah de Carvalho Borges, Iole Beatriz Marques Orselli, Maria Luiza de Carvalho Ferreira e Rodrigo Kerr Duarte Pereira é intitulado **“Seawater acidification and anthropogenic carbon distribution in the continental shelf-break of the Western South Atlantic Ocean”** e será submetido para publicação no periódico ***“Journal of Marine Systems”***.

Seawater acidification and anthropogenic carbon distribution in the continental shelf-break of the Western South Atlantic Ocean

Mariah de Carvalho-Borges^{1,2,*}, Iole B. M. Orselli^{1,2}, Maria Luiza de C. Ferreira¹ and Rodrigo Kerr^{1,2}

¹Laboratório de Estudos dos Oceanos e Clima, Instituto de Oceanografia, Universidade Federal do Rio Grande (FURG), Av. Itália km 8, Rio Grande, 96203-900, RS, Brazil.

²Brazilian Ocean Acidification Network (BrOA), Rio Grande, 96203-900, RS, Brazil.

*Corresponding author:

Address: LEOC, Instituto de Oceanografia – FURG, Avenida Itália km 8, s/n, Campus Carreiros, Rio Grande, RS, Brazil, 96203–900
E-mail: mariahcborges@gmail.com
Phone number: +55 53 3233-6855

Highlights:

- Intrusion of anthropogenic carbon have reached central and intermediate layers of the South Atlantic Ocean.
- Maximum acidification rates of -0.0014 yr^{-1} and -0.0009 yr^{-1} were observed for South Atlantic Central Water and Antarctic Intermediate Water.
- Antarctic Intermediate Water is under risk of Ω_{Ar} undersaturation.

Running title: Anthropogenic carbon in the South Atlantic Ocean

To be submitted to Journal of Marine Systems

1. Introduction

The increase of atmospheric carbon dioxide (CO₂) concentration, since the beginning of the Industrial Revolution, reached the unprecedented mark of 400 ppm in 2013. The IPCC acknowledge this baseline as a critical threshold for global climate, relating with the highest concentrations of CO₂ in over 800,000 years [Tans and Keeling, 2013]. This has led to an increase in the CO₂ flux towards the oceans, raising the absorption of CO₂ by the oceans from $1.2 \pm 0.5 \text{ Gt C yr}^{-1}$ in 1960's to $2.6 \pm 0.5 \text{ Gt C yr}^{-1}$ during 2006-2015 [Le Queré *et al.*, 2016]. The majority of this increment (c.a. 91%) refers to the large amount of atmospheric CO₂ released by human activities, especially by the burning of fossil fuels [Le Queré *et al.*, 2016]. This excess of CO₂ is called anthropogenic carbon [C_{ant}; Khatiwala *et al.*, 2013].

The oceans can absorb a considerable amount of CO₂ without changing or slightly changing its chemistry. This occurs because of the buffer capacity, which can be measured through the Revelle factor [Revelle and Suess, 1957; Millero, 2007]. However, the higher partial pressure of CO₂ ($p\text{CO}_2$) in the atmosphere has forced an extra concentration of CO₂ towards the oceans, which affects the marine carbonate system equilibrium [Millero, 2007].

In addition, the CO₂ intrusion in the oceans cause loss of carbonate ions (CO_3^{2-}), continuous formation of carbonic acid (H_2CO_3) and bicarbonate (HCO_3^-), which ultimately leads to a decrease in seawater pH (or an increase in the H⁺ ions) by lowering oceans buffering capacity. This process is known as ocean acidification [Doney *et al.*, 2009; Ríos *et al.*, 2015]. Furthermore, the imbalances of the marine carbonate system cause changes to the formation/dissolution of

calcium carbonate (CaCO_3), thus affecting directly the marine calcifying organisms [e.g. [Feely et al., 2004](#); [Barton et al., 2015](#); [Wanninkhof et al., 2015](#)].

To address the temporal evolution of the marine carbonate system it is needed to better understand the changes of the total alkalinity (A_T) and total dissolved inorganic carbon (C_T) inventories in the oceans, since they act as drivers of the carbonate system [[Zeebe, 2012](#)]. Likewise, the CaCO_3 saturation states (Ω) of calcite (Ω_{Ca}) and aragonite (Ω_{Ar}) are keys to comprehend the effects of ocean acidification on the ecosystem [[Feely et al., 2004](#); [Waldbusser et al., 2014](#); [Wanninkhof et al., 2015](#)]. [Sabine et al. \(2004\)](#) showed that most of the global C_{ant} inventory is stored in the Atlantic Ocean. However, despite the inherent marine carbonate system properties undersampling conditions in the South Atlantic Ocean, [Wanninkhof et al. \(2010\)](#) demonstrated that this ocean presented a larger rate of C_{ant} accumulation than the North Atlantic Ocean. In addition, [Ríos et al. \(2010; 2012\)](#) evidenced that the western basin of the South Atlantic, in average, accumulate more C_{ant} than the eastern basin. Furthermore, [Salt et al. \(2015\)](#) recently discussed that the water column of the western South Atlantic is already acidified, with the greatest seawater acidification found in intermediate and mode waters layers.

Bearing in mind both the regional and global importance of the South Atlantic Ocean, [Kerr et al. \(2016\)](#) showed that the western South Atlantic is still being understudied regarding ocean acidification effects in marine organisms and ecosystems. Those authors also highlight that the long-term monitoring of the carbonate system parameters in this ocean is not yet constrained to investigate long-term changes. Thus, the importance of further efforts focusing on the marine carbonate system in the western South Atlantic Ocean becomes

evident. Hence, taking advantage of a recent oceanographic cruise performed in 2014 in the western South Atlantic off the Brazilian coast, this paper aims (i) to characterize the marine carbonate system parameters, and (ii) to identify the seawater acidification state in the region. The latter was achieved through the quantification of the C_{ant} within the water column at the continental shelf and shelf-break regime of the western South Atlantic Ocean. Thus, the paper is organized as follows: (i) Section 2 highlights the main oceanographic features and ocean dynamics of the study region; (ii) Section 3 compiles the dataset and methods used for biogeochemical sampling and analysis, and the calculations performed to determine the C_{ant} and to infer seawater acidification levels; (iii) Section 3 introduces the results obtained in the study region; (iv) Section 4 presents the discussion followed by (v) Section 5, which shows the main conclusions of this research.

2. Oceanographic features of the Western South Atlantic Ocean

The study region is located just above the Sub-tropical Shelf Front (~33°S), which split the warm and high salinity surface waters of the southeast/south coast of Brazil from the cold and relatively fresh waters coming from the Patagonian region, which is sourced in the sub-antarctic zone [[Matano et al., 2010](#)]. The Brazilian Current is the western boundary current that dominates the circulation of the Brazilian coast. This current is associated with the South Atlantic Subtropical Gyre, and is known to be weak when compared to the Gulf Stream, which is its correspondent in the Northern Hemisphere [[Silveira et al., 2000](#); [Peterson and Stramma, 1991](#)].

The continental shelf of the study region can be divided into two regions: Southeast Continental Shelf - from Cape Frio, RJ, to the Cape of Santa Marta

Grande, SC, and South Continental Shelf - from the Cape of Santa Marta Grande, SC, to Arroio Chuí, RS [Rossi-Wongtschowski and Madureira, 2006]. In the Southeast Continental Shelf, the relatively small fresh water contribution to surface shelf waters forms a low salinity Coastal Water (CW) [Emilson *et al.*, 1960; Rossi-Wongtschowski and Madureira, 2006]. The CW is further mixed to great amounts of fresh waters coming from the Plata River and/or the Patos Lagoon in the South Continental Shelf, is modified and starts to be recognized as *Plata Plume Water* (PPW) [Möller *et al.*, 2008].

Considering the outer shelf region, dominated by the oceanic regime, the water column structure is not splitted in two regimes, as the continental shelf is. The western boundary current, Brazil Current is responsible for transporting heat and salt from equatorial to high latitude regions. So, the associated water mass carried at the surface by this current is the warm and salty *Tropical Water* (TW) [Rossi-Wongtschowski and Madureira, 2006]. Immediately below, the *South Atlantic Central Water* (SACW) is observed, occupying a large part of the water column. This water mass is formed in the region of Subtropical Convergence and flows southward in the studied area after been transported by currents of the subtropical gyre [Rossi-Wongtschowski and Madureira, 2006]. The intermediate section of the water column contains the less saline water observed in this region, the *Antarctic Intermediate Water* (AAIW). AAIW is described to be split around 28°S into a north and southward branch [Rossi-Wongtschowski and Madureira, 2006]. The deep layers of the water column encompass the *North Atlantic Deep Water* (NADW) and beneath, the *Antarctic Bottom Water* (AABW). The first is formed in the polar region of North Atlantic Ocean and flows southward mainly through a western boundary current, both in

North and South Atlantic. The AABW is formed in the Southern Ocean and flows northward near the bottom, especially into the eastern South Atlantic Basin. NADW and AABW are transported mostly through deep passages and suffer several recirculations inside basins [e.g., [de Carvalho Ferreira and Kerr, 2017](#)]. AABW can only be observed when the sample is performed in depths higher than ~3000m [[Stramma and England, 1999](#); [Silveira et al., 2000](#); [Emery, 2003](#); [Möller et al., 2008](#); [Strüb et al., 2015](#)].

3. Data and Methods

3.1. Sampling strategy

The dataset used here was obtained through the activities of the project “Study of physical and biogeochemical processes controlling the exchange of carbon in the air–sea interface and ocean acidification in the South Atlantic Ocean” (EstARte-Sul), which was developed under the umbrella of the Brazilian Ocean Acidification Network [BrOA; [Kerr et al., 2016](#)]. The cruise was carried out between 22th and 30th October 2014 (austral spring) on board the Brazilian Navy RV *Cruzeiro do Sul*, between the cities of Rio de Janeiro, RJ (~24°S) and Rio Grande, RS (~32°S). Thus, including the southeast and south continental shelves and slope of the Brazilian coast (Fig. 1). The cruise logistic allowed to execute four cross-shelf transects (hereafter referred to as North, Middle-north, Middle-south and South sections) and a transect following the shelf–break (hereafter referred to as Shelf-break section; Fig. 1).

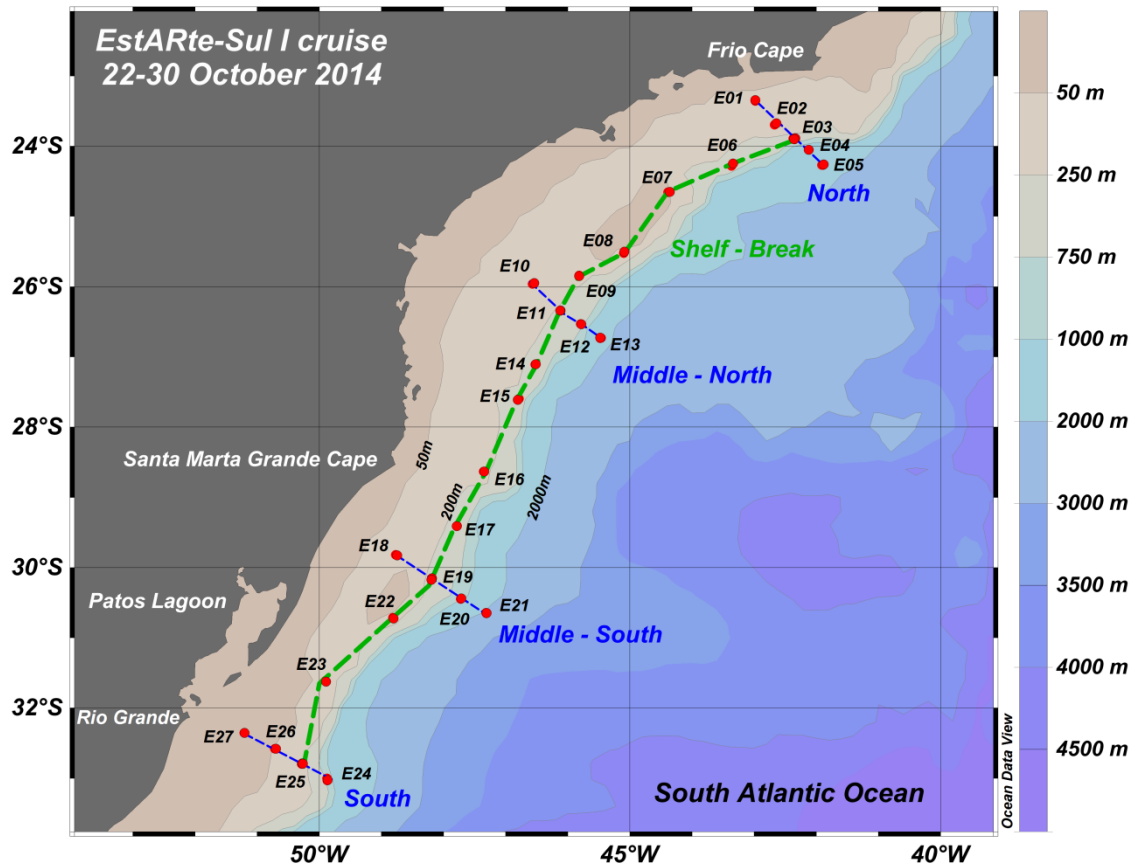


Figure 1: Map of the Western South Atlantic Ocean continental shelf (study region). The CTD hydrographic stations (E01 to E27) occupied during the EstARte-Sul I research cruise between 22th and 30th October 2014, are represented by the red dots. The bathymetry is represented as a color scale bar at the right. The blue dashed lines illustrate the cross-shelf sections (North, Middle-North, Middle-South and South) and, the green dashed line represent the transect following the shelf–break (Shelf-break).

Hydrographic and carbonate system properties were sampled at 27 full-profile conductivity-temperature-depth (CTD) stations (Fig. 1). Temperature, salinity, pressure and dissolved oxygen (DO) were measured throughout the water column with a combined Sea-Bird CTD/Carrousel 911+system[®] equipped with twelve 5 L Niskin bottles, coupled with dual independent sensors for each parameter. Discrete seawater samples were taken from the Niskin bottles in predetermined depths based on the CTD castings. DO, A_T , C_T and dissolved inorganic nutrients were further sampled. The DO samples were collected in 60 mL flasks and analyzed on board using a modified Winkler method [Carpenter, 1965; Culbertson *et al.*, 1991]. Those samples were used to calibrate the data

obtained through the CTD-DO sensors ($DO=0.8601*DO_{CTD}+0.143$). The pH samples were collected, after DO samples, in 125 mL borosilicate flasks and were measured on board by potentiometric method. The A_T and C_T samples were collected in 250 mL borosilicate bottles and poisoned with 50 μ L of a supersaturated mercury chloride ($HgCl_2$) solution to prevent biological activity, following the procedure described by DOE (1994) and updated by Dickson *et al.* (2007). Samples were stored refrigerated at 4°C in dark to prevent evaporation and further analyzed at the LEOC laboratory (Federal University of Rio Grande – FURG) in Rio Grande – RS, Brazil. The samples for dissolved nutrient (phosphate, nitrate and silicic acid) analyses were filtered onboard with glass microfiber filters, and then, 500 mL were stored in plastic bottles and frozen at – 20°C to further analysis at the LAGOM/LABOQUI laboratory (State University of Rio de Janeiro – UERJ) in Rio de Janeiro, RJ, Brazil.

3.2. Chemical analyses

Carbonate system properties

The pH was potentiometric determined on board with a Metrohm® 827 pH lab pHmeter, at all depths sampled by the Niskin bottles, using a glass/reference electrode cell, within two hours after the sampling. We followed Ríos *et al.* (2015) and used the pH in NBS scale (mol/kg- H_2O) and *in situ* temperature. The thermodynamic temperature effect over pH does not affect the results interpretation.

A total of 155 seawater samples for A_T and C_T were measured by potentiometric titration in a closed-cell, following the method described by DOE (1994) and updated by Dickson *et al.* (2007). Hydrochloric acid in a sodium chloride background was used as a titrant, to make sure that the seawater

samples would not be diluted or their ionic strength altered. Certified Reference Material from the Scripps Institution of Oceanography [Dickson *et al.*, 2003] were used during the analysis to maintain a quality control. Replicate samples were daily evaluated to access the precision of the method for A_T and C_T (3.3 and $5.9 \mu\text{mol kg}^{-1}$, respectively).

Dissolved inorganic nutrients

Nutrients were measured by spectrophotometry, following the methodology described in Grasshoff *et al.* (1983) for nitrate and phosphate and the methodology described in Strickland and Parsons (1965) for silicic acid. Together with two of the measured carbonate system parameters (A_T and pH), the dissolved nutrients were used here to better estimate the derived carbonate system parameters (see Section 3.2).

3.3. Derived carbonate system parameters

The derived carbonate system parameters (i.e. Ω_{Ar} , Ω_{Ca} and Revelle factor) were estimated using the CO₂Sys program, originally developed by Lewis and Wallace (1998) and later modified by Pierrot *et al.* (2006). We used the set of constants for K1 and K2 proposed by Millero *et al.* (2006). The KHSO_4 and $[B]_T$ value constants were obtained by Dickson (1990) and Uppstrom (1974), respectively. According to Millero (2007), the A_T - pH pair have a precision of $\pm 3.8 \mu\text{mol kg}^{-1}$ to determine the C_T , which is better than the precision of our direct analysis used to obtain the C_T ($\pm 5.9 \mu\text{mol kg}^{-1}$), therefore, the pair A_T - pH was used as input parameters to determine the C_T and to ensure a better estimation of the derived parameters.

The CaCO_3 is presented in the oceans in two mineral forms: calcite and aragonite. Calcite is formed by foraminifera and coccolithophorids, while aragonite is formed by pteropods and corals. Even though they have the same chemical composition, their arrangement and physical characteristics are different. This fact reflects on the solubility of the chemical species, as the aragonite is about 1.5 times more soluble than calcite. The Ω of this species can be calculated - since it cannot be measured - with Eq. 1, which relates calcium and carbonate ions concentrations with CaCO_3 solubility product [K_{sp} ; [Morse and Mackenzie, 1990](#); [Millero, 2007](#); [Wanninkhof et al., 2015](#)].

$$\Omega_{sp} = \frac{[\text{CO}_3^{2-}][\text{Ca}^{2+}]}{K_{sp}} \quad (1)$$

The K_{sp} is different for the two Ω species and is a function of temperature, salinity and pressure. The two equations below show how it can be calculated for aragonite (Eqs. 2 and 3).

As a result of its less stable form, the Ω_{Ar} is a good indicator of the carbonate system state, since its saturation horizon is shallower than that of Ω_{Ca} . Thus Ω_{Ar} has a controlling effect on the calcifying organisms [[Orr et al., 2005](#)]. The total calcium concentration ($[\text{Ca}^{2+}]$) can be deduced from S , following the relationship: $[\text{Ca}^{2+}] = 293.4 * S$ [[Millero, 2007](#)].

$$pK'_{Ar\ sp} = - \left(-171.945 - 0.077993T + \frac{2903.293}{T} + 71.595 \log T + \left(-0.068393 + 0.0017276T + \frac{88.135}{T} \right) S^{0.5} - 0.10018 S + 0.0059415 S^{1.5} \right) \quad (2)$$

$$pK'_{Ar\ sp} = -\log K'_{Ar\ sp} \quad (3)$$

The Ω_{Ar} is considered undersaturated, and thermodynamically unstable, if its value is lower than 1. Values equal to 1 denote a saturated environment and values higher than 1 a supersaturated one [Doney *et al.*, 2009].

As for the Revelle factor, it relates the change in the pCO_2 fraction in the atmosphere with the change in the C_T fraction of the oceans. This value indicates how high the buffer capacity is. A smaller value indicates a higher buffer capacity. For warmer, subtropical waters, this value is about 8 or 9, and is projected to increase to about 13 until 2100 [Millero, 2007; Mcneil and Sasse, 2016].

3.4. Anthropogenic carbon

We applied here the back-calculation method called TrOCA, which was developed by Touratier and Goyet (2004a) and latter modified by Touratier *et al.* (2007). The method combines DO, C_T , A_T , potential temperature (θ) and the Redfield ratio to estimate the C_{ant} through Eq. (4).

$$C_{ant} = \frac{OD + 1.279 * (C_T - 0.5 * A_T) - e^{\left[7.511 - (1.087 * 10^{-2}) * \theta - \left(\frac{7.81 * 10^5}{A_T^2}\right)\right]}}{1.279} \quad (4)$$

The TrOCA method is relatively simple to estimate the C_{ant} and is widely accepted, being well correlated with other methods, such as the MIX method [e.g. Goyet *et al.*, 1999; Touratier and Goyet, 2004b; Sandrini *et al.*, 2007].

Moreover, this method was applied for different regions, such as the western South Atlantic basin [Ríos *et al.*, 2010], the Southern Ocean [Pardo *et al.*, 2013; Kerr *et al.*, 2017] and the Mediterranean Sea [Hassoun *et al.*, 2015], all with robust and reliable results.

It is important to note that C_{ant} methods cannot be applied in the surface mixed layer (SML), since the carbon content can be continuously modified due to biological processes and CO_2 exchanges in the air-sea interface [Touratier *et al.*, 2007; Sandrini *et al.*, 2007]. Evaluating the temperature profiles of each station, and considering that Goyet *et al.* (2000) determined a SML of 75 m for a modelled dataset encompassing the same region of our study, here we excluded all the data sampled in the surface layer up to ~100 m. Therefore, only data below this depth was considered for the C_{ant} estimates.

3.5. Ocean Acidification State

Through the use of C_T and C_{ant} , it is possible to determine the amount of pre-industrial C_T with a simple equation [Eq. 5; Goyet *et al.*, 2009]:

$$C_T - C_{ant} = C_{T_{pre-ind}} \quad (5)$$

Thus, it was possible to determine the pH and Ω_{Ar} for both periods (pre-industrial and contemporary) by changing the input parameter (pre-industrial or contemporary C_T) in CO₂Sys program [Lewis and Wallace, 1998; Pierrot *et al.*, 2006]. Measured A_T is used to calculate both the contemporary and the pre-industrial parameters, since A_T is not affected by C_{ant} uptake and accumulation

[Goyet *et al.*, 1999]. Following the equations below (Eqs. 6 and 7) we can infer the variation of pH [Goyet *et al.* 2009], as well as the variation of Ω_{Ar} or Ω_{Ca} .

$$\Delta pH = pH_{cont} - pH_{pre-ind} \quad (6)$$

$$\Delta \Omega_{sp} = \Omega_{sp_{cont}} - \Omega_{sp_{pre-ind}} \quad (7)$$

The results of these variations return the difference between contemporary and pre-industrial pH and Ω , which allows inferring whether there was a significant change in the seawater acidification state.

4. Results

4.1 Hydrographic and biogeochemical parameters

Six water masses were identified in the study area according to the thermohaline indexes proposed by Möller *et al.* (2008) and Emery (2003) (Fig. 2; Table 1). In the continental shelf regime, the PPW was detected up to 15 m and only in one station (E27) closest to the mouth of the Patos Lagoon estuary (Fig.2), i.e. in the extreme south of the study area (Fig.1). Even though the northward wind forcing regime in spring is not as strong as in the winter season, the interaction between the plumes of Plata River and Patos Lagoon is influencing the south coast of Brazil at about 30°S [Palma *et al.*, 2008] at the period analyzed.

At the northern end of the study area (Fig. 1), the Brazil Current carries the warm and salty TW southwards from the equator. The first 200 m of the

water column is dominated by TW in all stations, except for the St. E01 (Fig. 2). When PPW and TW combine, it gives origin to the *Subtropical Shelf Water* [STSW; Möller *et al.*, 2008], which can be found in almost all stations of the south coast (Fig. 1; St. E16 to St. E24). The STSW is split from the *Subantarctic Shelf Water* by the Subtropical Shelf Front, which is a density compensated temperature and salinity front. [Palma *et al.*, 2008].

The sea surface salinity and θ (Fig. 3) clearly shows the advection of high salinity and temperature waters coming from offshore, likely TW carried by the Brazil Current. It is also possible to see the low salinity and temperature waters flowing northwards from the southernmost stations, carrying surface waters likely derived from the plumes of the Patos Lagoon.

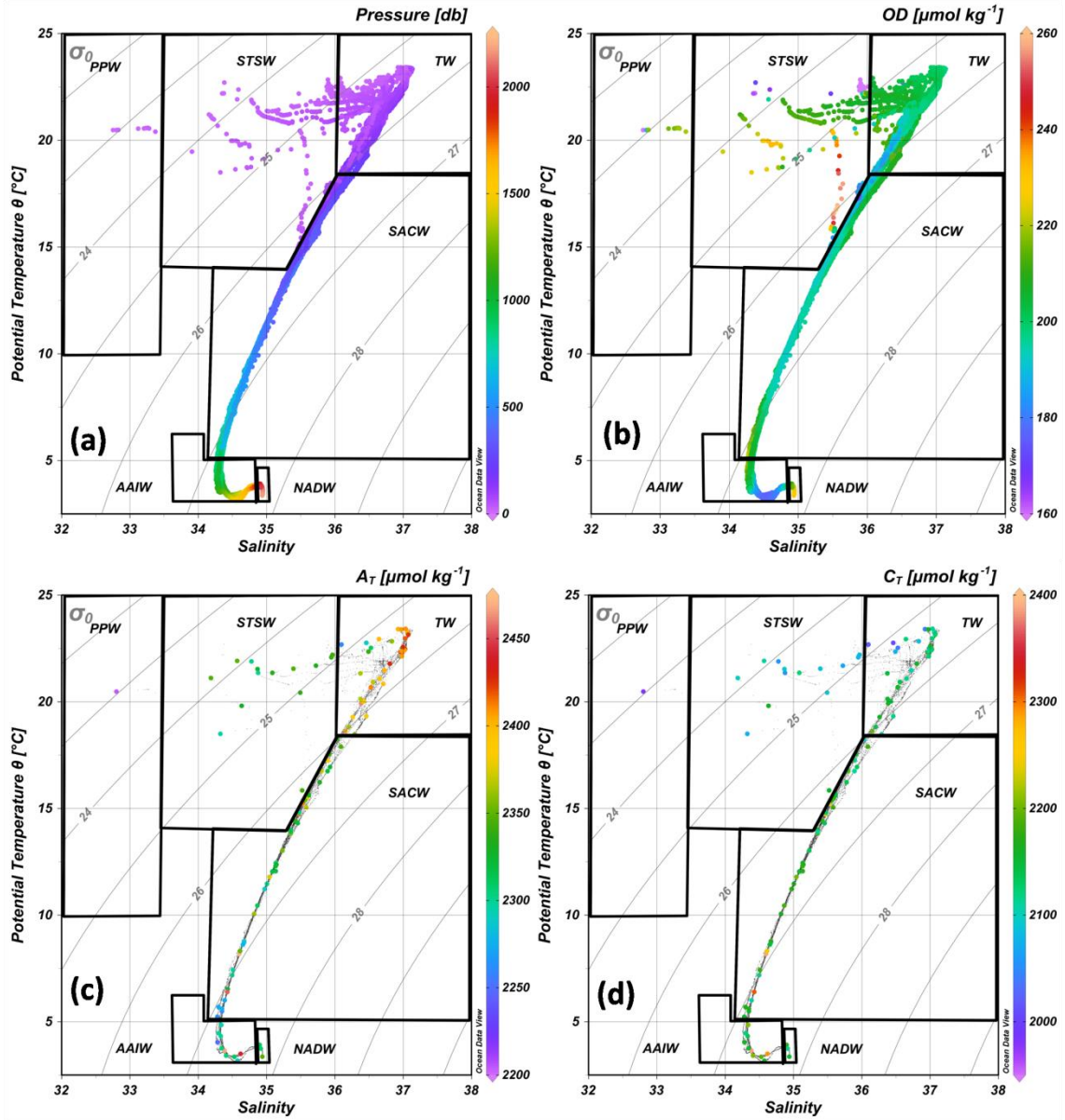


Figure 2: θ/S -properties diagrams. Water masses are indicated by black rectangles and isopycnals by grey lines. (a) θ/S -Pressure diagram. (b) θ/S -OD diagram. (c) θ/S - A_T diagram. (d) θ/S - C_T diagram.

SACW was found up to about 900 m (Fig. 2), the largest part of our data was sampled in this water mass (Table 2) since it makes up for the most part of the water column sampled. Also, that is the central water mass with the largest temperature (5°C to 18.5°C) and S (34.3 to 36.28) ranges. AAIW was observed below 1000 m of depth, being characterized by a salinity minimum of 34.26 and temperatures around 3.1°C (Table 2). The NADW was detected below 2000 m

(Fig. 2a) only in two stations (St. E13 and E21; Table 1) at the continental slope.

AAIW and NADW are found at the deepest stations only at shelf-break and continental slope (Table 1).

Table 1: Thermohaline indexes (θ °C and Salinity) used to characterize the water masses in the study region. The references (Ref.) used to identify the water masses are Möller *et al.* (2008) and Emery (2003). The last column refers to the CTD hydrographic stations where the water masses were identified.

Water mass	θ (°C)	Salinity	Ref.	Stations
PPW	$\theta > 10$	$S \leq 33.5$	Möller <i>et al.</i> , 2008	E27
STSW1	$\theta > 14$	$33.5 < S < 35.3$	Möller <i>et al.</i> , 2008	E18, E22, E24, E25, E26 and E27
STSW2	$\theta > 18.5$	$35.3 \leq S < 36$	Möller <i>et al.</i> , 2008	E01, E03, E09, E16, E17, E18, E22 to E27
TW	$\theta \geq 18.5$	$S \geq 36$	Möller <i>et al.</i> , 2008	E02 to E27
SACW	$\theta < 18.5$	$S > 34.3$	Möller <i>et al.</i> , 2008 Emery, 2003	E01 to E14 and E16 to E27
AAIW	$2 < \theta < 6$	$33.8 < S < 34.8$	Emery, 2003	E4, E5, E12, E13, E20, E21 and E24
NADW	$1.5 < \theta < 4$	$34.8 < S < 35$	Emery, 2003	E13 and E21

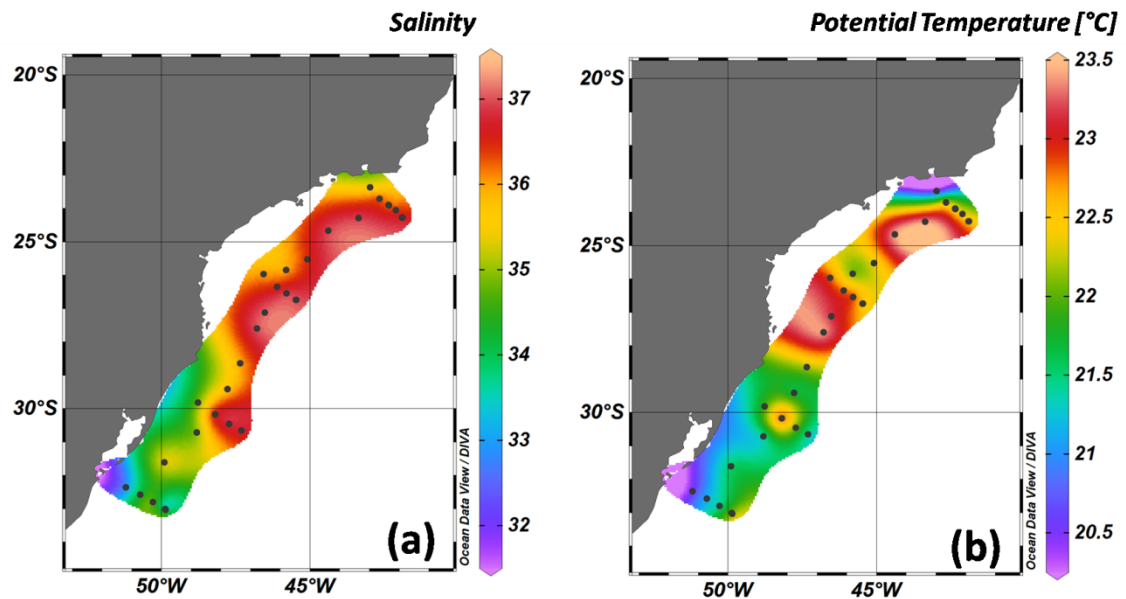


Figure 3: Study area map with all stations, showing (a) the surface salinity, and (b) the surface potential temperature.

Goyet *et al.* (1999) and Millero *et al.* (2007) pointed out that the A_T is linearly correlated with salinity particularly at the surface, and follows the distribution of salinity in the water masses. Our data (Table 2) evidenced that the TW presented the higher average value of A_T ($2392.7 \pm 44.2 \mu\text{mol kg}^{-1}$), where the average salinity is also higher (36.66 ± 0.28). The linear correlation (r) for this pair of parameters in the surface layer ($>100 \text{ m}$) was 0.74, while considering the whole water column $r=0.62$. As expected, the lower average salinity corresponds to a lower A_T . PPW is the water mass with lowest A_T and salinity, having an average salinity of 33.14 ± 0.21 , and A_T of $2203.9 \mu\text{mol kg}^{-1}$. Since the A_T in PPW is represented only by one data point, the relation between lower salinity values and lower A_T values can be better observed in the AAIW, where the average salinity was 34.42 ± 0.14 , and the average A_T was $2306.5 \pm 62.5 \mu\text{mol kg}^{-1}$, both the lowest values after PPW.

Table 2: Average, standard deviation (S.D.), range (Min. and Max.), and number of measurements (n) of hydrological and biogeochemical parameters for each water mass considered.

Water mass		P (db)	θ (°C)	Salinity	OD ($\mu\text{mol kg}^{-1}$)	A_T ($\mu\text{mol kg}^{-1}$)	C_T ($\mu\text{mol kg}^{-1}$)	pH (NBS)
PPW	Mean	9.5	20.5	33.14	209.6	2203.5	1980.5	8.15
	$\pm$	3.6	0.1	0.21	20.7	-	-	-
	S.D.	4	20.4	32.75	149.9	-	-	-
	Min.	15	20.6	33.37	219.8	-	-	-
	Max.	12	12	12	12	1	1	1
	(n)							
STSW1	Mean	17.1	21	34.82	212	2322.1	2095.9	8.1
	$\pm$	8.5	0.9	0.32	11.7	21.6	35.5	0.05
	S.D.	2	18.5	33.91	160.5	2294.1	2056.9	7.99
	Min.	35	22.7	35.29	232.4	2348.3	2163.1	8.15
	Max.	104	104	104	104	8	8	8
	(n)							
STSW2	Mean	20.9	21.6	35.76	203.6	2339.4	2078.3	8.15
	$\pm$	13.4	0.7	0.21	20.1	5.38	9.4	0.01

	S.D.	1	18.6	35.31	130.5	2331.5	2064.8	8.13
	Min.	55	22.8	36	243.3	2346.2	2088.2	8.16
	Max.	163	163	163	163	5	5	5
	(n)							
TW	Mean	85	21.3	36.66	201.8	2392.7	2124.9	8.13
	±	51.6	1.4	0.28	5.9	44.2	48.0	0.05
	S.D.	1	18.5	36.01	132.5	2259.6	2006.7	8
	Min.	248	23.4	37.42	218.6	2465.2	2198.6	8.27
	Max.	3969	3969	3969	3968	39	38	45
	(n)							
SACW	Mean	415.7	11.6	35.08	193.9	2337.7	2166.4	8.06
	±	196.2	3.8	0.51	6.4	46.6	56.4	0.07
	S.D.	12	5	34.3	169.1	2258.1	2071.7	7.9
	Min.	940	18.5	36.28	266	2470.8	2385.7	8.18
	Max.	8458	8458	8458	8458	55	54	56
	(n)							
AAIW	Mean	1079.3	4.1	34.42	191.2	2306.5	2189.3	8.01
	±	275.1	0.8	0.14	12.2	62.5	67.6	0.08
	S.D.	636	3.1	34.26	174.8	2248.1	2120.6	7.91
	Min.	1758	6	34.8	222.1	2467.3	2386.1	8.18
	Max.	3668	3668	3668	3664	15	15	17
	(n)							
NADW	Mean	1900	3.8	34.89	208.8	2322.4	2148.1	8.13
	±	133.4	0.1	0.04	10.1	22.3	29.8	0.07
	S.D.	1698	3.4	34.8	190.3	2308.0	2115.8	8.04
	Min.	2170	4	34.94	227.2	2348.1	2174.7	8.17
	Max.	800	800	800	800	3	3	3
	(n)							

Considering the C_T distribution, the PPW is the water mass in which C_T has the lowest value ($1980.5 \mu\text{mol kg}^{-1}$), while STSW2 showed the lowest average C_T value ($2078.3 \pm 9.4 \mu\text{mol kg}^{-1}$). In fact, [Millero \(2007\)](#) states that C_T and A_T are very well correlated in the whole water column, globally. Since A_T and C_T are largely affected by seawater salinity, we removed this effect by normalizing both A_T and C_T values to a salinity of 35 (which is approximately the average value of 34.97 for our data set). However, no changes in the dominant physical-biogeochemical processes that affect A_T and C_T in the region are observed. The normalized A_T (NA_T) and C_T (NC_T) are well correlated in the whole water column ($r=0.82$; Fig.4). Thus, considering the full-depth water column, the dilution/evaporation processes (Fig. 4) are the main processes

controlling the A_T and C_T variations in the western South Atlantic Ocean. That is reinforced by the $NA_T:NC_T$ average ratio of 1.097 ± 0.031 (with minimum ratio values of 1.034, and maximum of 1.178), since a change in A_T and C_T concentrations follows a ratio of 1:1 [Zeebe, 2012], due to freshwater balance in the oceans. These freshwater inputs can occur due to the Plata River an Patos Lagoon plumes as well as incoming less saline intermediate waters

Since pH is directly affected by C_T , the highest pH corresponds to the lowest C_T , that is in PPW and STSW2, where pH is 8.15 for both water masses (value based on one data point for PPW and the average for STSW2), with a standard deviation of ± 0.01 for STSW2. Likewise, where the C_T presented the highest values, the pH exhibited the lowest average values. AAIW and SACW showed an average C_T values of $2189.3 \pm 67.6 \mu\text{mol kg}^{-1}$ and $2166.4 \pm 56.4 \mu\text{mol kg}^{-1}$, respectively, with average pH values of 8.01 ± 0.08 and 8.06 ± 0.07 , respectively.

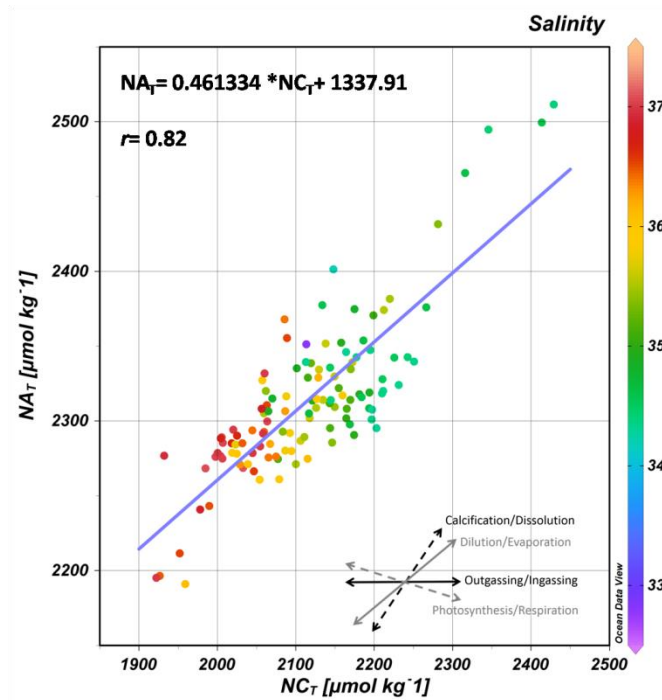


Figure 4: Scatter plot showing the correlation between NA_T and NC_T (both parameters normalized by salinity of 35) and the linear fitting (blue line) in the whole water column. Salinity represented by the color scale. The arrows indicate the physical-biogeochemical processes that affect A_T and C_T . Data closer to the left end of the arrow are represented by the first process listed (e.g. dilution), and data closer to the right end are represented by the second process listed (e.g. evaporation).

The DO average values were higher than $200 \mu\text{mol kg}^{-1}$ for all water masses, except for SACW, which was $193.9 \pm 8 \mu\text{mol kg}^{-1}$, and AAIW, reaching the lowest value of $191.2 \pm 12.2 \mu\text{mol kg}^{-1}$, even though the formation region of either SACW or AAIW are relatively close to the Brazil-Malvinas Confluence and Subantarctic Front, between 45°S and 55°S [[Sprintall and Tomczak, 1993](#); [Stramma and England, 1999](#)].

The Northern sections (Fig. 5) presented well stratified θ profiles, with warmer waters at the surface, although in the North section there is a slightly intrusion of less warm water in the St. E01 (Fig. 5a). The salinity profiles corroborate the information, showing less salty waters at the same station (St. E01), while salinity increases towards open ocean (Fig. 5b).

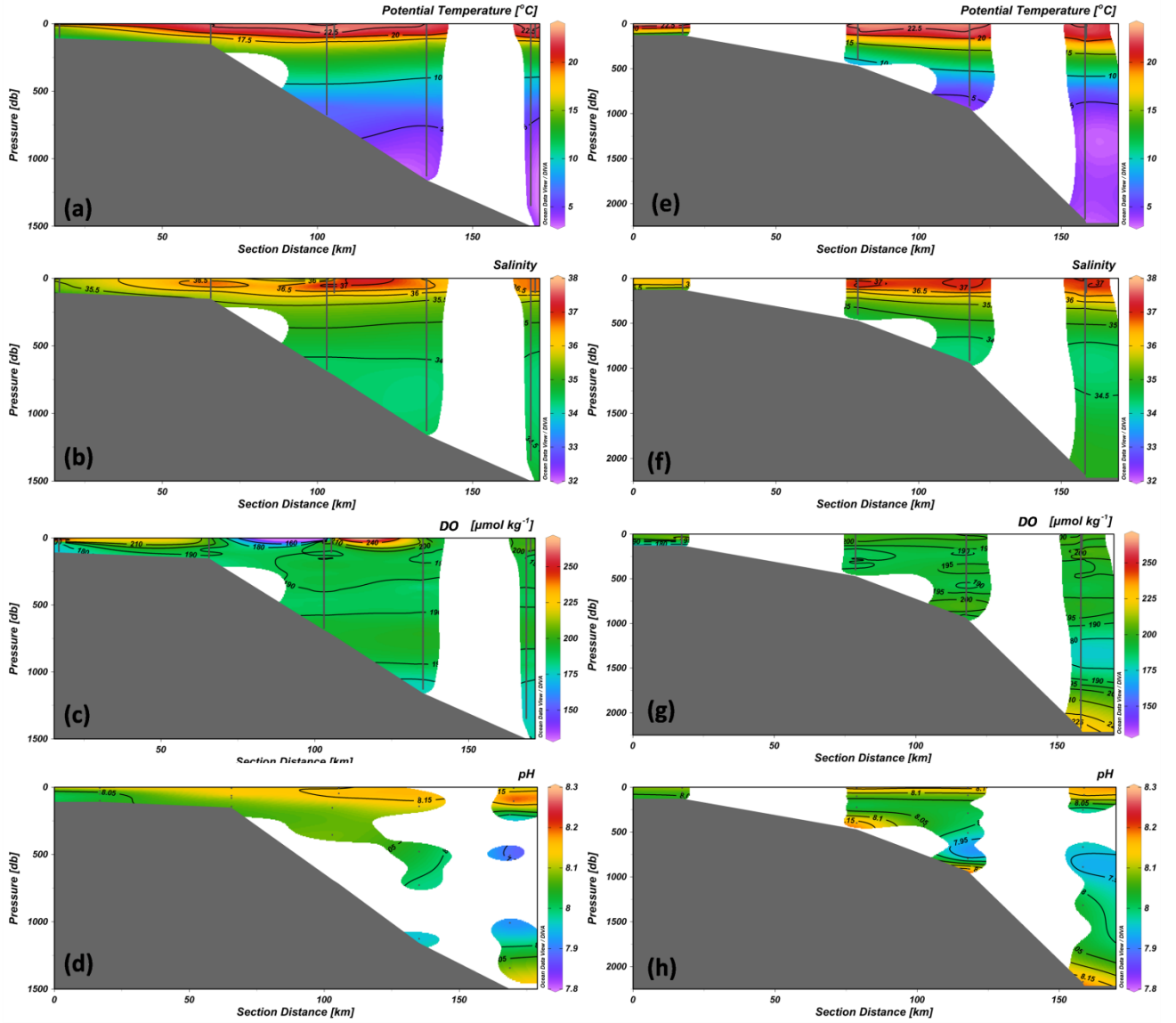


Figure 5: North (left column) and Middle-north (right column) sections water column distributions of (a and e) potential temperature ($^{\circ}\text{C}$), (b and f) salinity, (c and g) dissolved oxygen ($\mu\text{mol kg}^{-1}$), and (d and h) pH in the south and southeast coasts of Brazil. The section is plotted along the nominal distance from station E01 to E05 (in Km) in the North section, and from station E10 to E13 in the Middle-north section. Sampling profile depths are shown as gray lines or dots.

The Southern sections (Fig. 6) also present a well stratified θ profiles, but the salinity profiles show the lowest salinity values at the stations closest to the coast (Sts. E27 and E26, Fig. 6b; and E18, Fig. 6f), especially noticeable in the Middle-south section (Fig. 6f), where a less salty water tongue was observed around 1000 m. The water column is saltier at the South section than it is at the Middle south section.

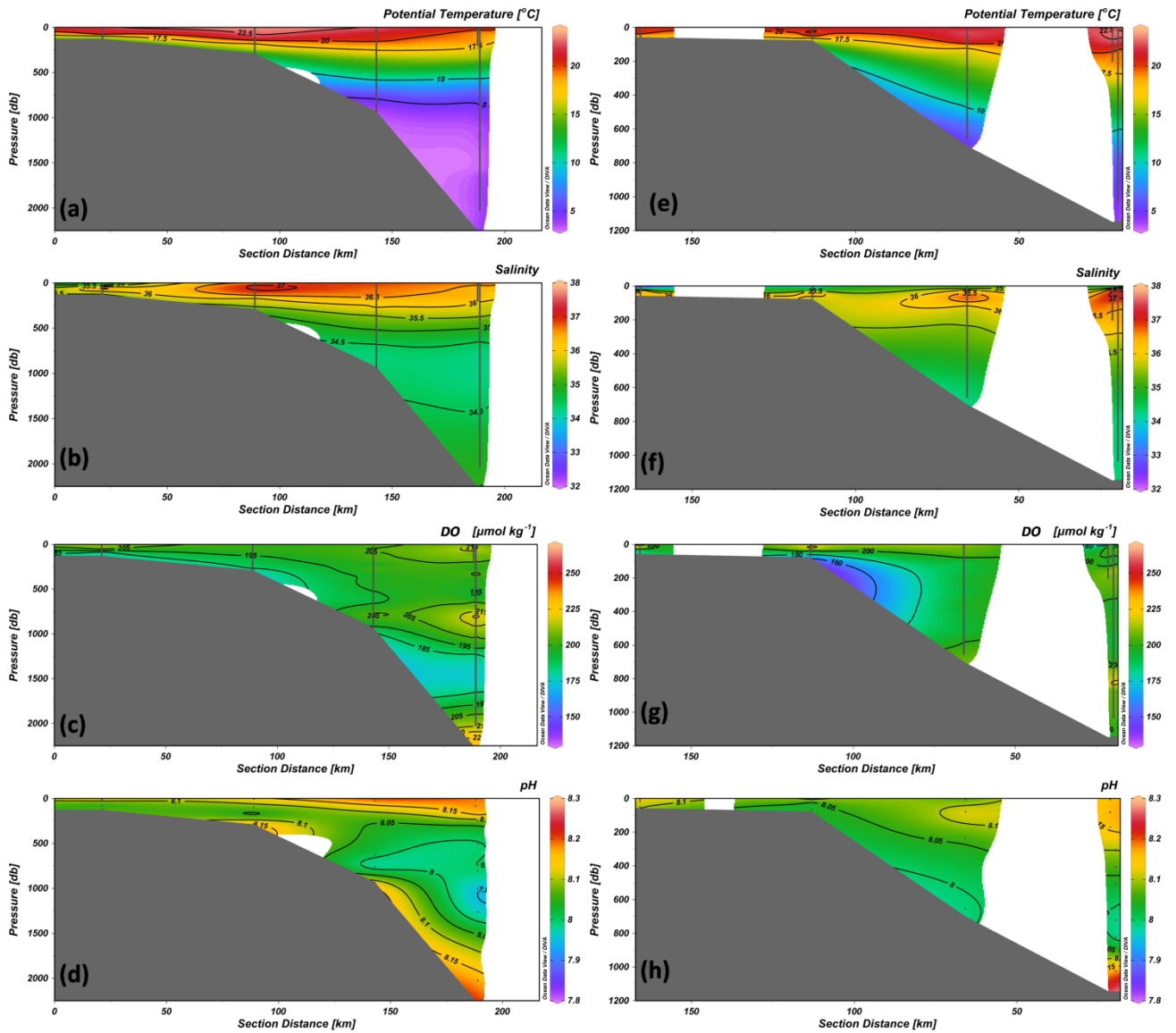


Figure 6: South (left column) and Middle-south (right column) sections water column distributions of (a and e) potential temperature ($^{\circ}\text{C}$), (b and f) salinity, (c and g) dissolved oxygen ($\mu\text{mol kg}^{-1}$), and (d and h) pH in the south and southeast coasts of Brazil. The section is plotted along the nominal distance from station E27 to E24 (in Km) in the South section, and from station E18 to E21 in the Middle-south section. Sampling profile depths are shown as gray lines or dots.

In the shelf-break region, θ and salinity are very high (θ between 25 and 15°C and salinity between 37 and 35) up to 300 m (Fig. 7a and b), but the salinity profile exhibit pools of lower values at the Northern (St. E03) and at the southernmost stations (Sts. E23 and 25), these last stations are likely influenced by the Plata River and Patos Lagoon plumes (Fig. 7b). A_T is higher in

the surface and decreased towards higher latitudes and deeper waters. C_T is lower at the surface and increases slightly towards the seabed.

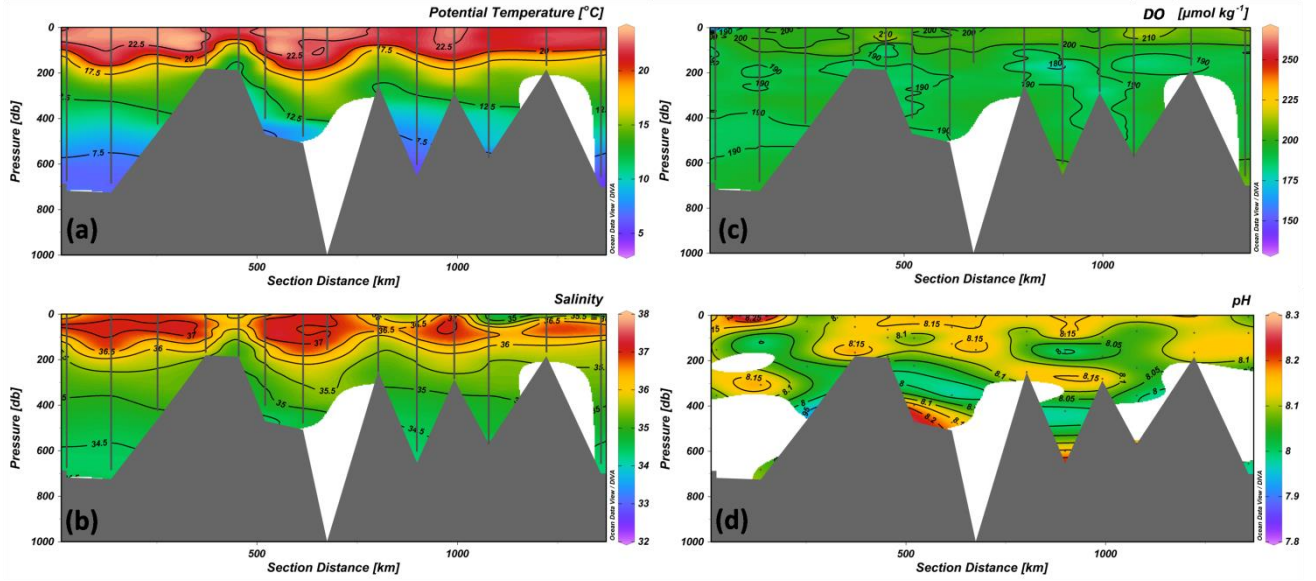


Figure 7: Shelf-break section water column distribution of (a) potential temperature ($^{\circ}\text{C}$), (b) salinity, (c) dissolved oxygen ($\mu\text{mol kg}^{-1}$), and (d) pH in the south and southeast coasts of Brazil. The section is plotted along the nominal distance from station E03 to E25 (in Km). Sampling profile depths are shown as gray lines or dots

The A_T and C_T profiles for North and Middle-North sections are shown in Fig. 8. In the North section, a slightly lower A_T value ($\sim 2300 \mu\text{mol kg}^{-1}$) is observed in St. 01 (Fig. 8a), increasing towards open ocean and deeper waters. Higher C_T water is shown entering between 500-1000 m (Fig. 8b), a pattern that can be seen in the Middle-North section too (Fig. 8f), which, in the case of the Middle-North section, can be related to a lower concentration of OD (Fig. 5g). As for Ω_{Ar} (Fig. 8c and g) and Ω_{Ca} (Fig. 8d and h), in both sections, they follow the expected pattern of being higher in the surface and increase towards the bottom. However, Ω_{Ar} tends to have lower values, ranging from ~ 3.5 to ~ 1 , while Ω_{Ca} range from ~ 5 to ~ 1.5 .

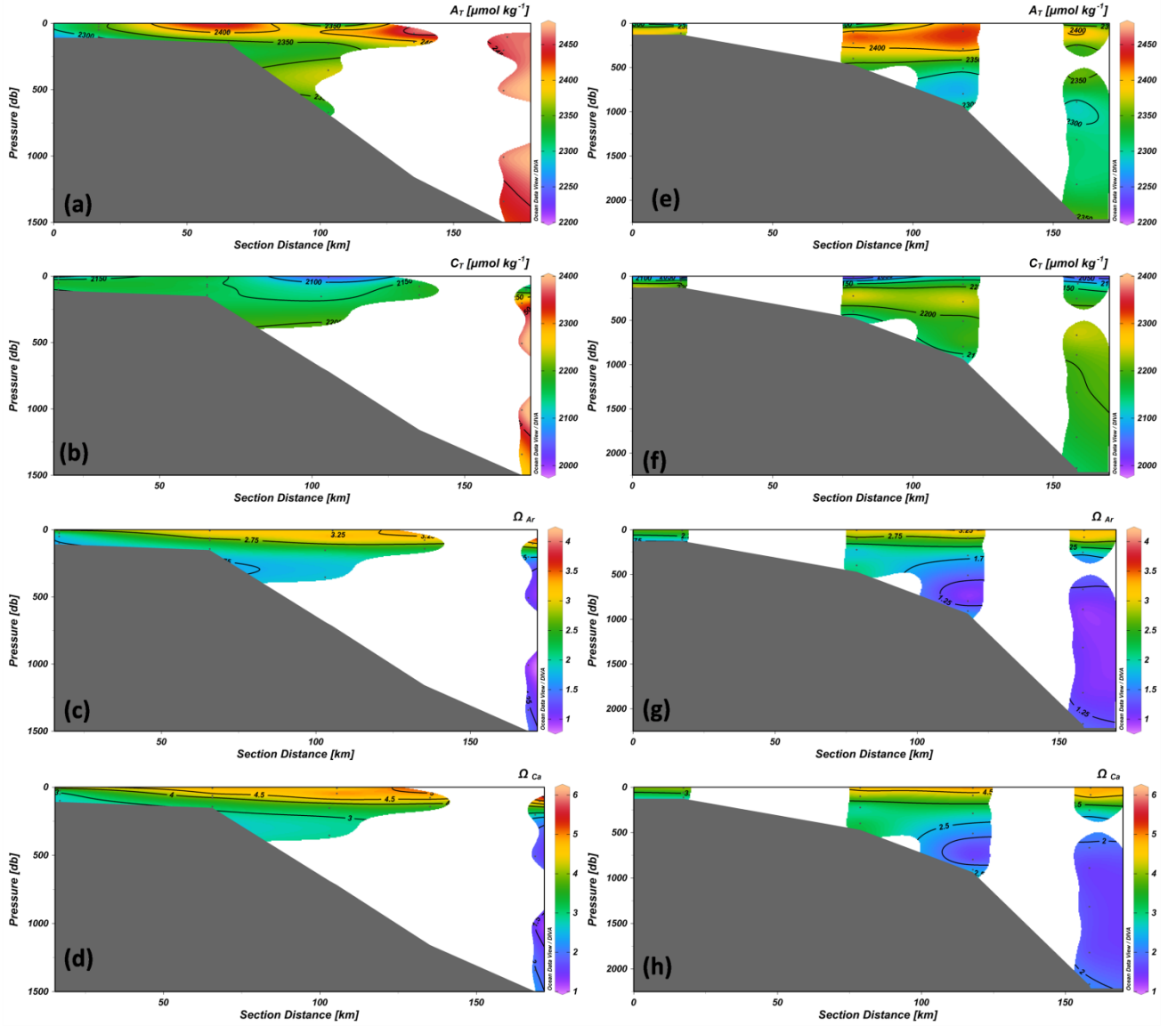


Figure 8: North (left column) and Middle-north (right column) sections water column distributions of (a and e) A_T ($\mu\text{mol kg}^{-1}$), (b and f) C_T ($\mu\text{mol kg}^{-1}$), (c and g) Ω_{Ar} , and (d and h) Ω_{Ca} . The section is plotted along the nominal distance from station E01 to E05 (in Km) in the North section, and from station E10 to E13 in the Middle-north section. Sampling profile depths are shown as gray lines or dots.

As for the Middle-South and South sections (Fig. 9), the results showed a tongue of relatively lower A_T entering the Middle-South section at approximately 500 m (Fig. 9e), which can be related to the less salty water at the same depth (Fig. 6f). At the South section, A_T (Fig. 9a) and C_T (Fig. 9b) are lower at the surface in the station closer to the coast (St. E01) increasing towards deeper

waters. In both sections, the higher values of C_T were related to minimum values of DO (Fig. 5c and g). In addition, the minimum values of Ω_{Ar} and Ω_{Ca} correspond to the ranges of lower A_T and higher C_T at approximate depths.

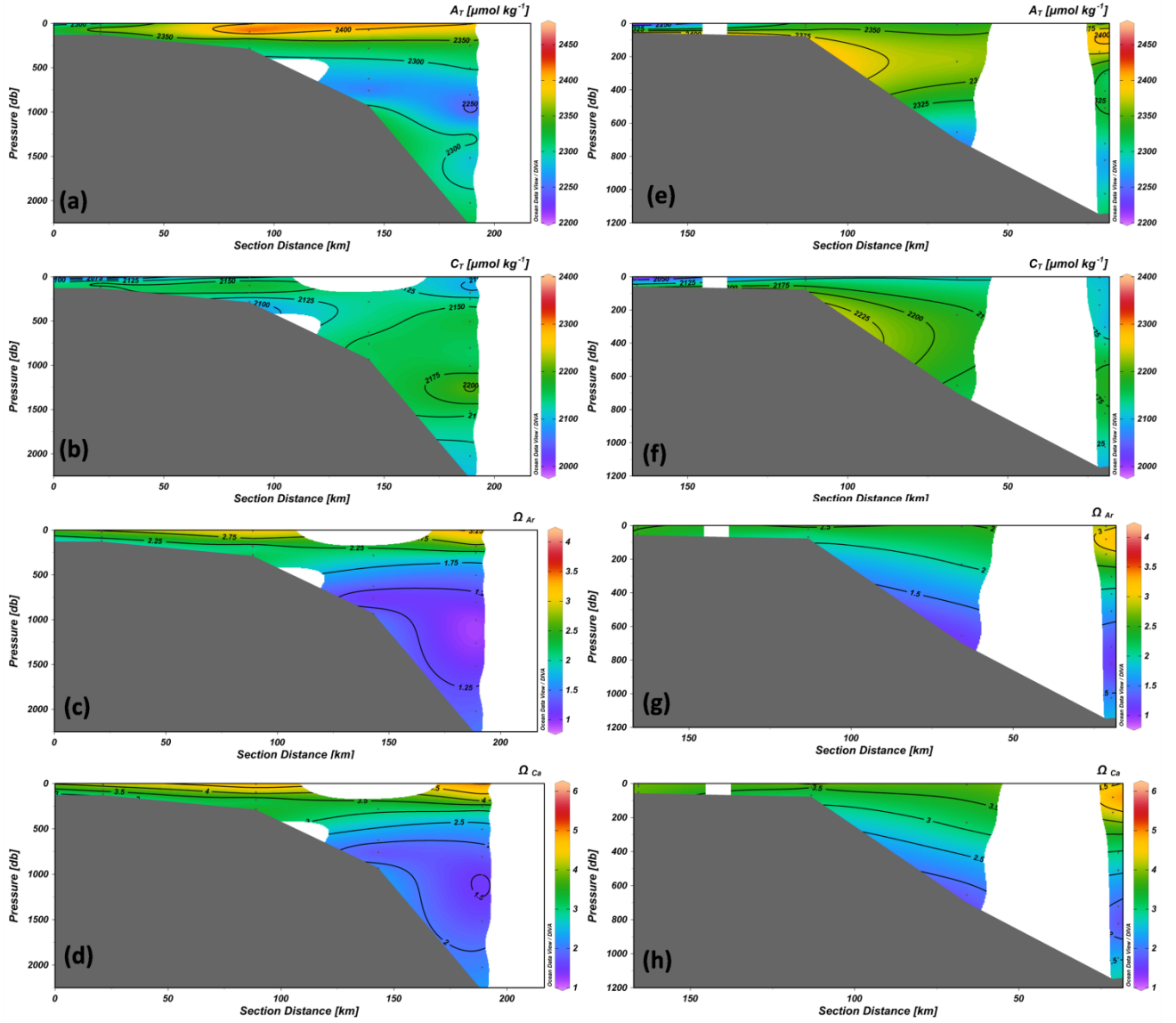


Figure 9: South (left column) and Middle-south (right column) sections water column distributions of (a and e) A_T ($\mu\text{mol kg}^{-1}$), (b and f) C_T ($\mu\text{mol kg}^{-1}$), (c and g) Ω_{Ar} , and (d and h) Ω_{Ca} . The section is plotted along the nominal distance from station E27 to E24 (in Km) in the South section, and from station E18 to E21 in the Middle-south section. Sampling profile depths are shown as gray lines or dots.

4.2 Cant storage

The distribution of C_{ant} , considering the different sections (Fig. 10a and e; Fig. 11a and e; and Fig. 12a), showed the same general pattern, thus higher concentrations from the surface (>100 m) up to about 900 m. The C_{ant} concentration rapidly decays to zero below of ~1000 m. Middle-North section (Fig. 10e) presented the higher values in the top layer, while the North section (Fig. 10a) showed a different distribution in the water column, with an increasing concentration of C_{ant} from shallower depths, reaching the highest value at ~500 m and decreasing to zero at the bottom. In general, the C_{ant} concentrations ranged from zero at deep waters to $150.4 \mu\text{mol kg}^{-1}$ in the central layer. The average value of C_{ant} for waters below the surface layer was estimated to be $75 \pm 35.7 \mu\text{mol kg}^{-1}$ for the entire water column.

Below the surface layer (Table 3), we found that TW is the water mass most affected by the C_{ant} intrusion, having an average value of $94.9 \pm 21.1 \mu\text{mol kg}^{-1}$. SACW and AAIW also showed large intrusions of C_{ant} , with an average value of $81.9 \pm 31.8 \mu\text{mol kg}^{-1}$ and of $35.9 \pm 24.1 \mu\text{mol kg}^{-1}$, respectively. Waters deeper than 1500 m, i.e. NADW, are not yet affected by C_{ant} , as expected.

The pH values follow the C_{ant} distribution in a way that the higher the C_{ant} the lower is the pH. Therefore, the ΔpH (Fig. 10b and f; Fig. 11b and f; and Fig. 12c) data reflects a negative value at the same depth where there was a high C_{ant} concentration, in the layer reaching approximately 1000 m depth. The average ΔpH for the time period in TW, SACW and AAIW were very similar, being 0.16 ± 0.036 for TW, 0.17 ± 0.066 for SACW, and 0.10 ± 0.064 for AAIW.

The $\Delta\Omega_{Ar}$ and $\Delta\Omega_{Ca}$ (Fig. 10d and h, Fig. 11d and h, and Fig. 12b and d) also followed the C_{ant} distribution, with a larger decrease where the concentration of C_{ant} is higher.

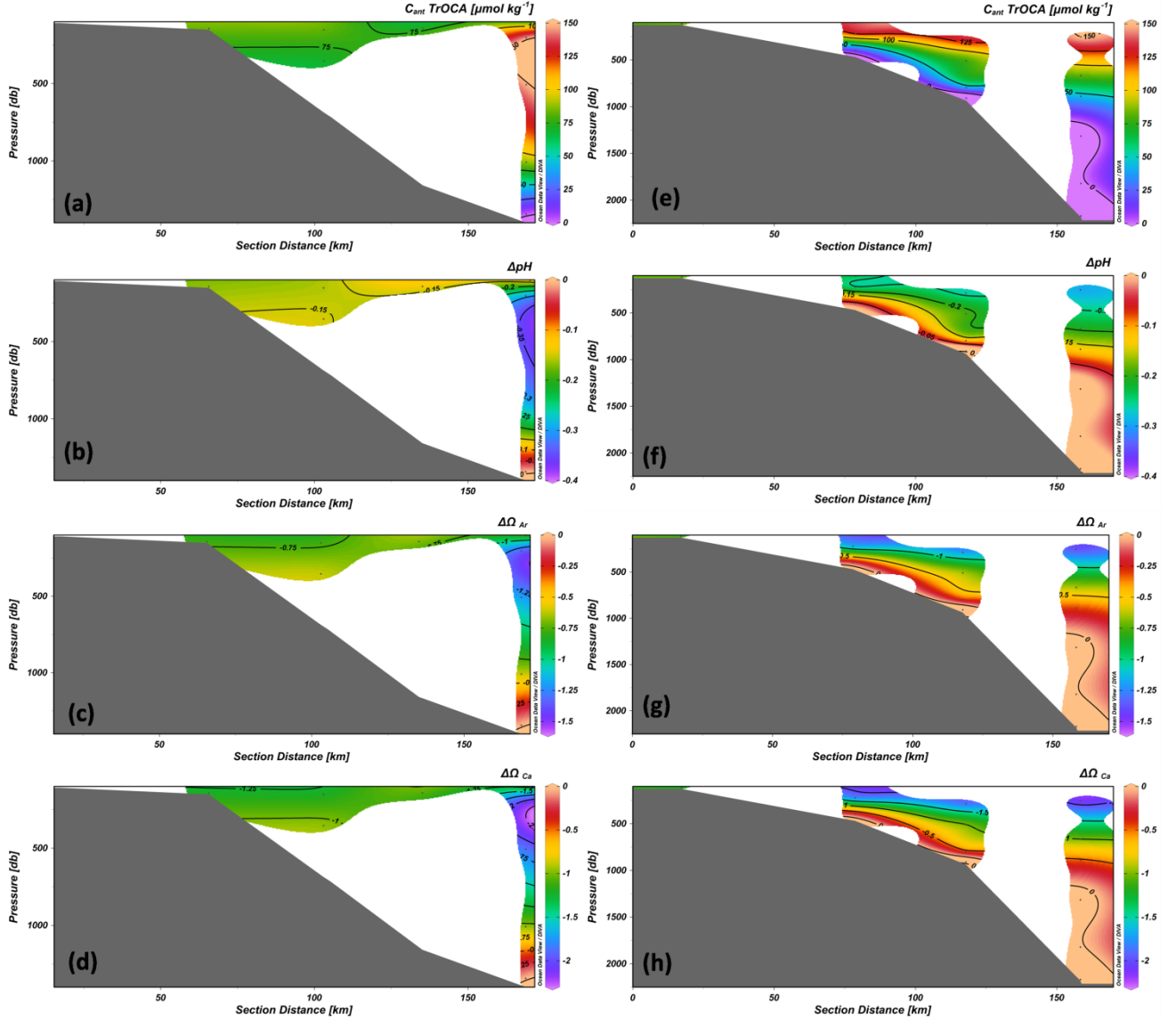


Figure 10: North (left column) and Middle-north (right column) sections water column distributions of (a and e) C_{ant} ($\mu\text{mol kg}^{-1}$), (b and f) ΔpH , (c and g) $\Delta\Omega_{Ar}$, and (d and h) $\Delta\Omega_{Ca}$. The section is plotted along the nominal distance from station E01 to E05 (in Km) in the North section, and from station E10 to E13 in the Middle-North section. Sampling profile depths are shown as gray lines or dots.

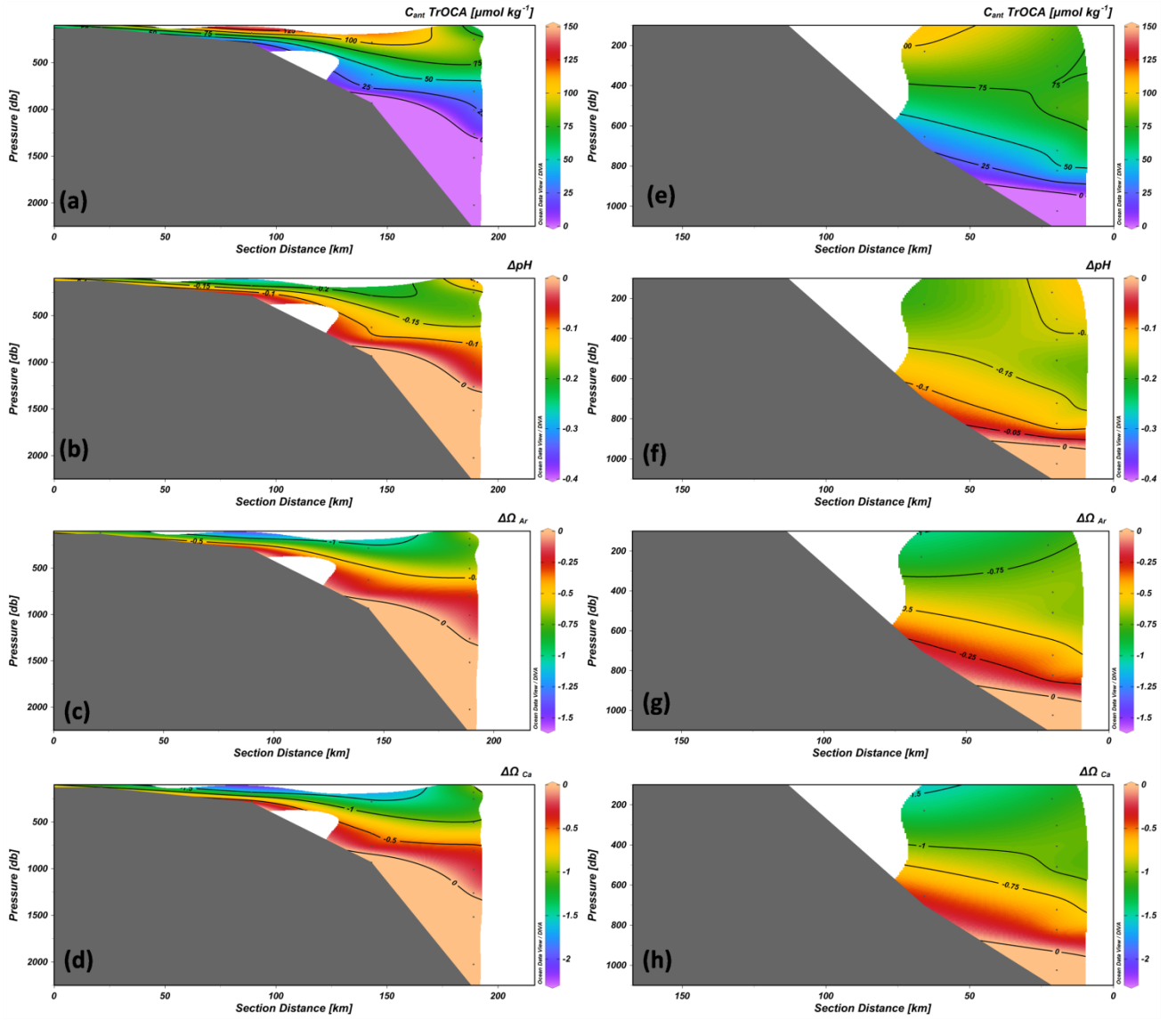


Figure 11: South (left column) and Middle-South (right column) sections water column distributions of (a and e) C_{ant} ($\mu\text{mol kg}^{-1}$), (b and f) ΔpH , (c and g) $\Delta\Omega_{Ar}$ and (d and h) $\Delta\Omega_{Ca}$. The section is plotted along the nominal distance from station E27 to E24 (in Km) in the North section, and from station E18 to E21 in the Middle-South section. Sampling profile depths are shown as gray lines or dots.

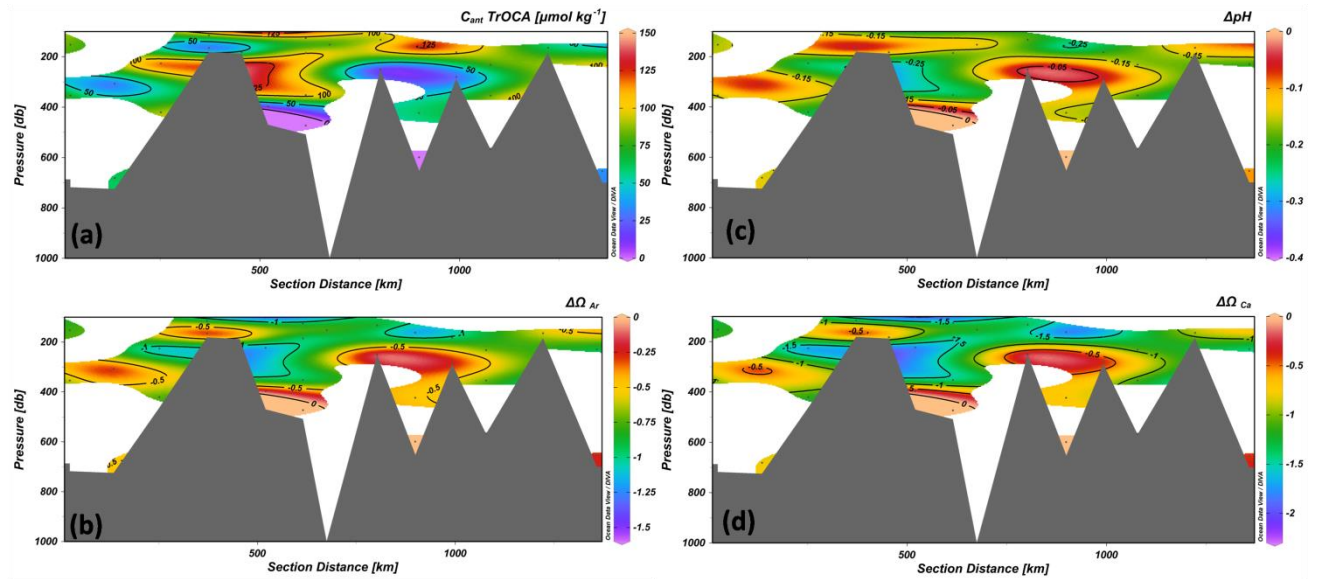


Figure 12: Shelf-Break section water column distributions of (a) C_{ant} ($\mu\text{mol kg}^{-1}$), (b) ΔpH , (c) $\Delta\Omega_{Ar}$, and (d) $\Delta\Omega_{Ca}$. The section is plotted along the nominal distance from station E03 to E25 (in Km). Sampling profile depths are shown as gray lines or dots.

Table 3: Average, standard deviation (S.D.), range (min. and max.), and number of measurements of derived biogeochemical parameters and their variation between present and pre-industrial times, distributed for each water mass. Values of C_{ant_TrOCA} , ΔpH , $\Delta\Omega_{Ca}$ and $\Delta\Omega_{Ar}$ for TW are limited to data below 100 m (SML). PPW and STSW are both too shallow waters, therefore, these parameters are not reported.

Water mass		Ω_{Ca}	Ω_{Ar}	C_{ant_TrOCA} ($\mu\text{mol kg}^{-1}$)	ΔpH	$\Delta\Omega_{Ca}$	$\Delta\Omega_{Ar}$	Revelle Factor
PPW	Mean	3.9	2.5	-	-	-	-	11.1
	$\pm$ S.D.	-	-	-	-	-	-	-
	Min.	-	-	-	-	-	-	-
	Max.	-	-	-	-	-	-	-
	(n)	1	1	-	-	-	-	1
STSW1	Mean	4	2.6	-	-	-	-	11.3
	$\pm$ S.D.	0.4	0.3	-	-	-	-	0.8
	Min.	3.1	2	-	-	-	-	10.8
	Max.	4.4	2.9	-	-	-	-	13.1
	(n)	8	8	-	-	-	-	8
STSW2	Mean	4.5	2.9	-	-	-	-	10.5
	$\pm$ S.D.	0.1	0.1	-	-	-	-	0.2
	Min.	4.3	2.8	-	-	-	-	10.3
	Max.	4.5	3	-	-	-	-	10.5
	(n)	5	5	-	-	-	-	5

TW	Mean	4.5	2.9	94.9	-0.16	-1.4	-0.9	10.5
	± S.D.	0.5	0.3	21.1	0.036	0.3	0.2	0.6
	Min.	3.6	2.3	79.5	-0.228	-2.1	-1.3	8.9
	Max.	6	4	139	-0.125	-1.2	-0.8	12.
	(n)	38	38	7	7	7	7	37
SACW	Mean	2.9	1.9	81.9	-0.17	-1.1	-0.7	13.1
	± S.D.	0.6	0.4	31.8	0.066	0.4	0.3	1.4
	Min.	1.6	1	15	-0.353	-2.1	-1.4	10.3
	Max.	4.6	3	150.4	-0.032	-0.2	-0.1	17.2
	(n)	54	54	48	48	48	48	51
AAIW	Mean	1.8	1.3	35.9	-0.1	-0.4	-0.2	15.6
	± S.D.	0.3	0.2	24.1	0.064	0.3	0.2	1.3
	Min.	1.5	0.9	2.4	-0.236	-0.9	-0.6	13.1
	Max.	2.5	1.6	88.5	-0.006	0	0	17.7
	(n)	15	15	10	10	10	10	15
NADW	Mean	2	1.3	0	0	0	0	13.3
	± S.D.	0.2	0.2	0	0	0	0	1.2
	Min.	1.7	1.1	0	0	0	0	12.6
	Max.	2.1	1.4	0	0	0	0	14.7
	(n)	3	3	3	3	3	3	3

4.3 Ω state and Revelle factor

Surface waters (i.e. PPW, STSW and TW) display higher values of Ω_{Ar} and Ω_{Ca} (Table 3) than the deeper water masses (i.e. SACW, AAIW and NADW), being all supersaturated ($\Omega > 1$) in relation to both mineral phases of $CaCO_3$. For SACW, AAIW and NADW, supersaturated scenarios are still observed, but the average values are much lower than those of surface waters. For Ω_{Ar} , which is the most sensible phase, averages are below $2 \mu\text{mol kg}^{-1}$, reaching the values close to the saturation point ($\Omega = 1$) only for AAIW and NADW.

The Revelle factor presented high values considering the whole dataset, with an average of 12.3 ± 2.0 , reaching a minimum of 8.9 and maximum of 17.7. The higher is the factor, the lower will be the buffer capacity of the water. For those water masses with lowest values of Ω_{Ar} , the highest average factor values found are 13.1 ± 0.4 and 15.6 ± 0.2 for SACW and AAIW, respectively.

4.4 Ocean acidification state

The ΔpH showed in Table 3 refers to the estimated pH difference between the beginning of Industrial Revolution (~1750) and present day. Since we do not have samples from the beginning of Industrial Revolution, the only way to unveil the pH variation and infer the ocean acidification is through calculated estimate. Thus, the value displayed linearly expressed how much the pH changed during ~260 years (between 1750 and 2014). Table 3 only contains information of ΔpH for TW (below the surface layer), SACW and AAIW because those were the water masses with suitable C_{ant} intrusion and, therefore, with a possible ΔpH caused by anthropogenic forcing.

All three water masses exhibit ΔpH values in the range of 0.1 in the time scale considered. Concerning the changes for the anthropogenic period, even though SACW is the water mass with the greatest difference, with a maximum acidification rate of -0.0014 yr^{-1} , TW and AAIW present a similar maximum acidification trend of 0.0009 yr^{-1} for both.

5. Discussion

Correlation between NA_T and NC_T in the whole water-column showed that the main drivers governing the spatial variability of those parameters in the shelf and shelf-break of Western South Atlantic Ocean are dilution and evaporation (Fig. 4). Process of surface evaporation can be explained by high insolation characteristic of tropical latitudes, while dilution processes can be related to the intrusion of water masses with lower salinities, such as PPW and STSW in surface layers and AAIW in deeper layers.

The high A_T values found in the surface, with an average of $2366.4 \pm 53 \mu\text{mol kg}^{-1}$, can be explained by the high salinity, with an average of 36.09 ± 1.00 , observed in the study area. Since CO_3^{2-} and HCO_3^- are major components of seawater, A_T is largely a function of salinity, and so it was expected higher A_T values where salinity is high [Millero, 2007; Cai *et al.*, 2010]. Additionally, the surface waters, being largely dominated by TW, are formed in equatorial South Atlantic Ocean ($\sim 10^\circ\text{S}$), where the dominant processes to consolidate the properties of this water mass are the intense radiation, leading to high evaporation and incurring to higher sea surface salinity [Emilsson, 1960; Silveira *et al.*, 2000].

The high concentrations of C_{ant} found in the water column of south and southeast shelves of Brazil showed that Western South Atlantic Ocean, plays an important role as a sink for the excess of carbon in the atmosphere. The study of Padin *et al.* (2010) corroborate this idea since their findings showed that from 31°S towards south, the South Atlantic continental shelf act as a CO_2 sink in spring season. Lencina-Ávila *et al.* (2016) also reported that along 35°S both the shelf and open ocean act as CO_2 sink during austral spring. Those findings support the high C_{ant} concentration found in the south coast of Brazil. Concerning the southeast coast of Brazil, recent investigation performed by the BrOA group showed that our study area act as a strong CO_2 sink during spring of 2014 [Kerr *et al.*, 2016]. Furthermore, Ito *et al.* (2005) reported that the subtropical waters of the Southern Hemisphere act primarily as a CO_2 sink in spring season, but it shifts to source of CO_2 in autumn season, demonstrating how dynamic shelf regions can be. Wanninkhof *et al.* (2010) also emphasized the key role of the South Atlantic Ocean in the decadal increase of C_{ant}

inventory, which was higher than the North Atlantic. Specifically, the Western basin of South Atlantic presents a larger inventory than the Eastern basin (~35% larger), due to more ventilated deep waters, incurring in higher C_{ant} concentrations [Ríos *et al.*, 2012]. However, these higher C_{ant} concentrations of 50-60 $\mu\text{mol kg}^{-1}$ are still smaller than the higher average found here (94.9 ± 21.1 $\mu\text{mol kg}^{-1}$ TW; Table 3), which may be due to the 20 years difference between the samples acquisition. This fact is corroborated by the low Revelle factor, between 9 and 11, found for the surface waters, which indicate that the buffer capacity is higher and that the water is prone to absorb CO_2 [Sabine *et al.*, 2004; Millero *et al.*, 2007]. Macneil and Sasse (2016) estimated that by 2100 the Revelle factor in subtropical waters would increase from 9 to 13 due to anthropogenic drivers, here we already reported an average value for the whole area of 12.4.

Moreover, large quantities of C_{ant} are already stored in central and intermediate layers of the Western South Atlantic Ocean, and likely influencing the shelf zones carbon inventories by lateral exchanges between the shelf/open ocean regimes, which allow intrusions of recently formed water masses (AAIW and SACW) nearby the study region. AAIW is formed at the surface layer of the Antarctic Circumpolar Current in the eastern South Pacific Ocean, being modified along its trajectory towards the South Atlantic Ocean, whereas the SACW have its origin at the Brazil-Malvinas Confluence zone in the South Atlantic Subtropical Convergence [Talley, 1996; Tomzack and Godfrey, 1994; Stramma and England, 1999; Silveira *et al.*, 2000]. The proximity of the formation region indicates that those waters masses were recently in contact

with the atmosphere. Thus, they are prone to absorb larger quantities of C_{ant} before sink and reach the study region.

It is known that, due to C_{ant} intrusion the Ω_{Ar} saturation horizon is becoming shallower [Feely, et al., 2004; Chierici and Frasson, 2009; Zeebe, 2012]. As a result of the effect of pressure under the solubility of CaCO_3 , the surface waters present higher Ω values than deeper waters (Table 3; Fig. 10d and h; Fig. 11d and h; and Fig.12b and d; Zeebe, 2012). It is important to observe that CaCO_3 is formed in surface waters, while it dissolves in deep waters. As the saturation horizon decreases, dissolution of CaCO_3 occurs in shallower waters. This have a great impact on calcifying organisms, since they face more difficulties to survive, considering it will be harder to build and maintain their shells and other body CaCO_3 structures [Feely et al., 2004; Andersson, 2015]. Hence, as Ω_{Ar} is more soluble than Ω_{Ca} , and have a controlling effect in calcification rates, this mineral phase is considered to be a good indicator of ocean acidification state [Millero, 2007; Wanninkhof et al., 2015].

Despite the great intrusion of C_{ant} (Table 3), saturation states have not yet been markedly affected and waters masses remain supersaturated. However, some studies suggested that saturation horizons are already becoming shallower [e.g. Feely, et al., 2004; Chierici and Frasson, 2009]. The AAIW showed an average Ω_{Ar} of 1.1 ± 0.2 , which represents a risk of undersaturation. Also, there are samples with Ω_{A} of 0.9, i.e. undersaturated. This risk in AAIW is increased by the high C_{T} and low A_{T} concentrations observed in this water mass (Table 2), which makes its buffer capacity even lower than the other water masses in the region [Salt et al., 2015; Feely et al.,

2004]. Likewise, [Salt et al. \(2015\)](#) speculated that AAIW will be undersaturated concerning Ω_{Ar} in year 2100 if the increase rate of C_{ant} continues.

The decrease observed in pH was a direct consequence of the excess absorption of CO_2 , which changed the equilibrium of the carbonate system. However, some water masses are more sensible to those changes than others due to its biogeochemical characteristics (i.e. AAIW that have low A_T and high C_T). Deeper waters tend to be more prone to acidification due to its natural higher concentration of CO_2 when compared to surface waters. Remineralization of organic matter and dissolution of $CaCO_3$ are the main natural causes of this high CO_2 concentration in deeper waters. Thus, with the absorption of more CO_2 from anthropogenic origin, those waters become more susceptible to acidification. We found that TW, AAIW and SACW were intruded by C_{ant} with average values of $94.9 \pm 21.1 \mu\text{mol kg}^{-1}$, $81.9 \pm 31.8 \mu\text{mol kg}^{-1}$ and $35.9 \pm 24.1 \mu\text{mol kg}^{-1}$, respectively. Additionally, C_{ant} accumulation combined with high C_T concentrations has the capacity to decrease the water mass pH. Since the Industrial Revolution, we ended up with an average acidification of -0.16 ± 0.036 for TW, -0.17 ± 0.066 for SACW and -0.10 ± 0.064 for AAIW. TW and SACW are found in practically all stations (except for St. E01; Table 1), which means that the subsurface and central (100 to 900 m) layers of Southeast and South shelves of Brazil are already experiencing an acidified environment. The AAIW is also acidified, but it was only detected in the stations out of the shelf-break in the open ocean regime (Table 1). Our findings (maximum acidification rate of -0.0014 yr^{-1}) agree with [Salt et al. \(2015\)](#), who reported an acidification rate of -0.0016 yr^{-1} for SACW, in the Western South Atlantic. Not only the maximum acidification rate, but also the mean value ($-$

0.0007 yr⁻¹) observed for SACW agree with those reported by [Orselli et al. \(under review\)](#) in the Argentinean Patagonia region.(maximum acidification trend of -0.0018 yr⁻¹ and mean of -0.0008 yr⁻¹).The same is also true for AAIW, since the mean acidification reported by those authors was -0.11 , while in this study we find -0.10 since the Industrial Revolution, what reflects an acidification rate of -0.0004 yr⁻¹ for both studies. Considering the maximum acidification rate observed in the AAIW from this study (-0.0009 yr⁻¹), it agrees not only with the maximum of -0.0011 yr⁻¹ reported by [Orselli et al. \(under review\)](#), but also with the -0.0010 yr⁻¹ from [Salt et al. \(2015\)](#).

[Goyet et al. \(2009\)](#) and [Hassoun et al. \(2015\)](#) applied the same approach to investigate the ocean acidification state in the eastern South Pacific Ocean and Mediterranean Sea, encountering that the water column in those regions is already acidified. For the central waters, our findings agree with those reported by [Goyet et al. \(2009\)](#), since the mean value of C_{ant} ~80 µmol kg⁻¹ was reported for the Eastern South Pacific Central Water and we report in this study a mean value of 81.9 µmol kg⁻¹ in the SACW. Considering the same water mass (SACW), our results resembles the mean value of 87.2 µmol kg⁻¹ from [Orselli et al. \(under review\)](#).

When looking to the C_{ant} content of intermediate waters, results found here for the Western South Atlantic ocean (AAIW ~36) not only agrees with [Orselli et al. \(under review\)](#), but also agree with those from [Mikaloff Fletcher et al. \(2002\)](#), [Lo Monaco et al. \(2005\)](#), [Salt et al. \(2015\)](#) and [Woosley et al. \(2016\)](#) in the South Atlantic, and [Evans et al. \(2017\)](#) for the South Atlantic and crossing the Drake passage. In addition, a large C_{ant} storage at midlatitudes is related to the AAIW [[DeVries, 2014](#)]. It is also important to highlight that the higher

storage in the South Atlantic is located up to 2000m, mainly upper 1000m, in a comparative study considering many different methods [[Khaliwala et al. 2013](#)]. Considering the fact that no C_{ant} was found in NADW, it is consistent to what is expected in this region, due to the large advection time of NASDW from the formation region to the South Atlantic. In addition, it agrees with [Sabine et al. \(2004\)](#), [Vazquez-Rodríguez et al. \(2009\)](#), [Orselli et al. \(under review\)](#) and [Woosley et al. \(2016\)](#). In the same way, [Kerr et al. \(2017\)](#) have applied this approach too in the Gerlache Strait (Southern Ocean). Thus, robust results based on the approach used here have already inferred about seawater acidification change in coastal/shelves seas and open ocean regions all around the global ocean.

6. Conclusions

The C_{ant} estimated through the TrOCA method in the western South Atlantic Ocean showed an intrusion in the water column up to about 1700 m. Below the surface layer, TW, SACW and AAIW showed large storage of C_{ant} , with averages of $94.9 \mu\text{mol kg}^{-1}$, $81.9 \mu\text{mol kg}^{-1}$ and $35.9 \mu\text{mol kg}^{-1}$, respectively. The large C_{ant} inventory reflects on lower pH values and, consequently, on an ocean acidification scenery for those water masses. SACW showed the highest decrease in pH with a maximum trend, of -0.0014 yr^{-1} since the Industrial Revolution, whereas AAIW showed a maximum ΔpH trend of -0.0009 yr^{-1} . Both results were in agreement with other studies, which showed largest seawater acidification levels for intermediate and central waters layers [[Salt et al., 2015](#); [Orselli et al., under review](#); [Ríos et al., 2015](#); [Hassoun et al., 2015](#)].

Although there is a high concentration of C_{ant} and a considerable pH decrease in the central and intermediate layers, the Ω_{Ca} and Ω_{Ar} have maintained their expected supersaturated state in the region. AAIW is the only water mass in the study region that is potentially in risk of undersaturation of Ω_{Ar} .

Finally, we presented novel data of the carbonate system in this undersampled area of the global ocean and infer about the potentially changes in the marine biogeochemistry that the shelf-break zone of the Western South Atlantic Ocean has been recently experienced. The quantification of the C_{ant} in this specific region, opens a range of possibilities to explore the future investigations on the role of Western South Atlantic Ocean in the global carbon budget and inventory.

Acknowledgements

This study provides a contribution to the activities of the Brazilian Ocean Acidification Network (BrOA; www.broa.furg.br). The BrOA dataset are provided by request. The project was sponsored by the Brazilian National Council on Research and Development (CNPq grant nº: 445506/2014-8); FAPERGS (grant nº 2075-2551/13-7), and CAPES Foundation (grant nº 23038.001421/2014-30), with logistic supported by the Brazilian Ministry of Science, Technology, Innovation, and Communication (MCTIC), and the Brazilian Navy. We thank all researchers and students from LEOC/FURG and LAGOM/UERJ laboratories for their contribution with cruise planning, sampling, analysis, and data processing. Special thanks to A.C. Garcia, F.G. da Silva, R.T. Eidt, L.L. Collares. We acknowledge L.C. da Cunha for the dissolved nutrients analysis performed and inputs to the manuscript discussion. We also thank the Brazilian Navy, especially the crew, and all the researchers onboard of the RV *Cruzeiro do Sul*, for providing logistical and sampling support during the EstARte-Sul I cruise. M.C.B. and R.K. acknowledge a CAPES MSc. fellowship and CNPq researcher grant nº 302604/2015-4, respectively.

7. References

Todas as referências mencionadas nesse manuscrito serão devidamente referenciadas no capítulo de referências ao final do documento.

Capítulo IV: Síntese dos Resultados e Discussão

Um total de seis massas de água foram identificadas na área de estudo utilizando os índices termohalinos determinados por Möller *et al.* (2008) e Emery (2003), sendo estas PPW, STSW, TW, SACW, AAIW e, NADW.

A correlação superficial entre NA_T e NC_T ($r=0.82$), considerando dados de toda a coluna de água, mostra que o processo predominante que regula a variabilidade espacial desses parâmetros é a diluição e a evaporação. A diluição das águas pode ser causada tanto pelo aporte de água doce (PPW e STSW) oriundo das descargas continentais próximas a região quanto pela intrusão, em plataforma, de massas de água offshore com salinidade relativamente baixa (e.g. AAIW). Os altos valores de A_T encontrados na superfície, média de $2366,4 \mu\text{mol kg}^{-1}$, podem ser explicados pela salinidade elevada da área, média de 36.09 ± 1 . Dado que CO_3^{2-} e HCO_3^- são

componentes principais da água do mar, a distribuição de A_T comporta-se em grande parte como uma função linear da salinidade, ou seja, maiores valores de A_T quando a salinidade é maior [Millero, 2007; Cai *et al.*, 2010].

As altas concentrações de C_{ant} encontradas na coluna de água das zonas de plataforma continental sul e sudeste do Brasil mostram que o oceano Atlântico Sul, especialmente a região sudoeste, desempenha um importante papel como acumulador do excesso de CO_2 na atmosfera. Esses resultados são corroborados pelos trabalhos de Ríos *et al.* (2010, 2012), Wanninkhof *et al.* (2010), Lencina-Avila *et al.* (2016) e Woosley *et al.* (2016). Esse fato é corroborado também pelo baixo fator de Revelle, entre 9 e 11, nas águas superficiais, o que indica que a capacidade tampão é maior e, que a água é propensa a absorver CO_2 [Sabine *et al.*, 2004, Millero *et al.*, 2007]. Quanto maior o fator Revelle, menor a capacidade de absorver CO_2 . Macneil e Sasse (2016) estimaram que até 2100 o fator Revelle em água subtropicais aumentaria de 9 para 13 devido a forçantes antropogênicas, o que corrobora com um valor médio de 12.4, reportado para o conjunto de dados analisados na região de estudo .

Além disso, verificamos que as águas centrais e intermediárias já estão acumulando alta concentração de C_{ant} , provavelmente devido à proximidade da região de estudo com a região de formação da AAIW e da SACW. A primeira é formada na camada superficial da Corrente Circumpolar Antártica, no leste do oceano Pacífico Sul e a última tem sua formação na zona de Confluência Brasil-Malvinas, na Convergência Subtropical do Atlântico Sul [Talley, 1996, Tomczak e Godfrey, 1994, Stramma e England, 1999]. A proximidade da região de formação indica que estas massas de águas estavam em contato recente

com a atmosfera, potencializando uma maior captação do C_{ant} desde sua formação até a ventilação das camadas centrais e intermediárias do oceano, na região de estudo.

Devido à captação de C_{ant} , o horizonte de saturação Ω_{Ar} está se tornando mais raso. Como resultado do efeito da pressão sob a solubilidade de $CaCO_3$, as águas superficiais apresentam valores de Ω mais altos que as águas mais profundas. É importante observar que $CaCO_3$ é formado ou precipitado em águas superficiais, enquanto se dissolve em águas mais profundas [Zeebe, 2012]. À medida que o horizonte de saturação diminui, a dissolução de $CaCO_3$ ocorre em águas mais rasas. Isso tem um grande impacto nos organismos calcificadores, uma vez que estes encontram maior dificuldades para sobreviver, ou seja, haverá uma maior dificuldade no desenvolvimento dos organismos marinhos para construir e manter suas conchas e outras estruturas corporais formadas por $CaCO_3$. Portanto, alterações do Ω_{Ar} é considerado um bom indicador do estado de acidificação oceânica [Millero, 2007; Wanninkhof *et al.*, 2015].

Apesar da grande intrusão de C_{ant} , os estados de saturação do $CaCO_3$ ainda não foram afetados de forma marcante e as águas permanecem supersaturadas. Entretanto, alguns estudos sugerem que os horizontes de saturação já estão ficando mais rasos em outras regiões do globo [Feely, *et al.*, 2004; Chierici e Frasson, 2009]. A AAIW mostrou uma média de Ω_{Ar} de 1.1 ± 0.2 (há amostras com Ω_{Ar} de 0.9), o que representa um risco potencial de subsaturação. O risco na AAIW é aumentado pelas altas concentrações de C_T e baixas concentrações de A_T observadas nesta massa de água, o que torna a sua capacidade tampão ainda menor do que as outras massas de água na

região [Salt *et al.*, 2015; Feely *et al.*, 2004]. Da mesma forma, Salt *et al.* (2015) mostram que se a taxa de aumento de C_{ant} continuar nos níveis atuais, a AAIW estará subsaturada em relação à Ω_{Ar} no ano 2100.

A diminuição do pH é uma consequência direta do excesso de absorção de CO_2 e da mudança no sistema carbonato [Doney *et al.*, 2009]. No entanto, algumas massas de água são mais sensíveis a essas mudanças do que outras. As águas mais profundas tendem a ser mais propensas à acidificação devido à sua maior concentração natural de CO_2 , quando comparamos com as águas superficiais. Verificou-se que a TW, AAIW e SACW foram invadidas por C_{ant} (médias de $94,9 \pm 21,1 \mu\text{mol kg}^{-1}$, $81,9 \pm 31,8 \mu\text{mol kg}^{-1}$ e $35,9 \pm 24,1 \mu\text{mol kg}^{-1}$, respectivamente), esta intrusão aliada a altas concentrações de CT, diminuiu o pH. Desde a Revolução Industrial, relatamos uma acidificação média de -0.16 ± 0.036 para TW, -0.17 ± 0.066 para SACW e -0.10 ± 0.064 para AAIW, o que está de acordo com os estudos recentes de Salt *et al.* (2015), para o Atlântico Sul ocidental e Orselli *et al.* (em revisão), para a região da plataforma continental da Patagônia Argentina.

Capítulo V: Síntese das Conclusões

As estimativas usando o método TrOCA mostraram intrusão de C_{ant} na coluna de água até cerca de 1700 m de profundidade. Abaixo da camada superficial, TW, SACW e AAIW apresentaram maiores concentrações de C_{ant} , com médias de $94,9 \mu\text{mol kg}^{-1}$, $81,9 \mu\text{mol kg}^{-1}$ e $35,9 \mu\text{mol kg}^{-1}$, respectivamente. Esta intrusão se reflete na diminuição dos valores de pH e, conseqüentemente, em um cenário de acidificação oceânica para essas massas de água. A SACW apresentou a maior diminuição do pH com uma tendência máxima de -0.0014 ano^{-1} , desde a Revolução Industrial, enquanto a AAIW mostrou uma tendência ΔpH máxima de $-0,0009 \text{ ano}^{-1}$. Ambos os resultados estão em concordância com outros estudos, que mostram níveis

maiores de acidificação em águas centrais e intermediárias [Salt et al., 2015; Orselli et al., Sob revisão; Ríos et al., 2015; Hassoun et al., 2015].

Mesmo havendo uma grande intrusão de C_{ant} e, uma considerável diminuição do pH, o Ω_{Ca} e Ω_{ar} ainda estão mantendo seus estados de supersaturação. A AAIW é a única massa de água em risco potencial de subsaturação de Ω_{ar} , com um valor médio de 1,1.

A falta de dados do sistema carbonato no oceano Atlântico Sul é amplamente conhecida. Aqui, nós apresentamos novos dados do sistema carbonato nesta área subamostrada do oceano global. Também inferimos sobre as potenciais mudanças na biogeoquímica marinha que a zona de quebra de plataforma do Atlântico Sul ocidental tem sofrido. Quantificar o C_{ant} nesta região específica abre uma gama de possibilidades para aprofundar as investigações sobre o papel do sudoeste do oceano Atlântico Sul no balanço global e inventário de carbono dos oceanos.

Capítulo VI: Material Suplementar

Stations	Number of Samples	Samples Depths (m)
E01	4	4, 25, 50 and 99
E02	4	6, 62, 78 and 143
E03	5	6, 46, 152, 354 and 672
E04	5	76, 142, 478, 727 and 1125
E05	6	6, 103, 203, 507, 1008 and 1343
E06	4	6, 111, 307 and 681
E07	4	6, 71, 226 and 420
E08	4	7, 51, 115 and 165
E09	4	6, 63, 98 and 182
E10	3	7, 59 and 112
E11	4	5, 100, 223 and 397
E12	6	7, 90, 288, 509, 796 and 908
E13	8	6, 84, 252, 666, 889, 1315, 1820 and 2168
E14	6	5, 52, 126, 185, 352 and 473
E15	4	5, 52, 115 and 152
E16	4	5, 71, 132 and 250
E17	5	8, 82, 162, 423 and 599
E18	4	7, 22, 75 and 118
E19	4	5, 96, 182 and 280
E20	6	20, 76, 282, 626, 759 and 933
E21	10	5, 85, 181, 252, 504, 806, 1008, 1261, 1516 and 2024
E22	5	5, 70, 232, 354 and 567
E23	3	6, 77 and 164
E24	10	5, 81, 170, 303, 406, 508, 510, 723, 823 and 1024
E25	4	7, 78, 229 and 654
E26	3	6, 22 and 68
E27	3	5, 17 and 52

Table 4: Number and depth (m) of discrete seawater samples taken in each of the 27 hydrographic stations.

Capítulo VII: Referências

Andersson AJ (2015) A fundamental paradigm for coral reef carbonate sediment dissolution. *Front. Mar. Sci.* 2:52. doi: 10.3389/fmars.2015.00052.

Barton A, Waldbusser GG, Feely RA, Weisberg SB, Newton JA, Hales B, Cudd S, Eudeline B, Langdon CJ, Jefferds I et al., 2015. Impacts of coastal acidification on the Pacific Northwest shellfish industry and adaptation strategies implemented in response. *Oceanography* 28(2):146–159. doi:[10.5670/oceanog.2015.38](https://doi.org/10.5670/oceanog.2015.38).

Arruda R, Calil PHR, Bianchi AA, Doney SC, Gruber N, Lima I, Turi C. 2015. Air–sea CO₂ fluxes and the controls on ocean surface pCO₂ variability in coastal and open-ocean southwestern Atlantic Ocean: a modeling study. *Biogeosciences* 12:5793–5809. doi:10.5194/bg-12-5793-2015

Brewer, P.G, 1978. Direct observation of the oceanic CO₂ increase. *Geophysical Research Letters*. Vol. 5, pp. 997–1000.

Broecker, W.S., 1974. “NO”, a conservative water-mass tracer. *Earth Planetary Science Letters*. Vol. 23, pp. 100–107.

Cai, W.-J., Hu, X., Huang, W.-J., Wang, Y., Peng, T.-H., Zhang, X., 2010. Alkalinity distribution in the Western North Atlantic Ocean margins. *J. Geophys. Res.*, 115. <http://dx.doi.org/10.1029/2009JC005482>.

Carpenter, J. H., 1965. The Chesapeake Bay Institute technique for the Winkler dissolved oxygen titration. *Limnology and Oceanography*, Vol. 10, pp. 141-143.

Chen, C.T., Millero, F.J., 1979. Gradual increase of oceanic CO₂. *Nature*, Vol. 277, pp. 205–206.

Chierici, M. and Fransson, A. 2009. Calcium carbonate saturation in the surface water of Arctic Ocean: undersaturation in freshwater influenced shelves. *Biogeosciences*. Vol. 6, pp. 2421 – 2432.

Culberson, C. H., Knapp, G., Willams, R. T., Zemlyak, F., 1991. A Comparison of Methods for the Determination of Dissolved Oxygen in Seawater. Report WHPO 91-2, WOCE Hydrographic Programme Office.

De Carvalho Ferreira, M. L., Kerr, R., 2017. Source water distribution and quantification of North Atlantic Deep Water and Antarctic Bottom Water in the Atlantic Ocean. *Progress in Oceanography*, Vol. 153, pp. 66-83. doi: 10.1016/j.pocean.2017.04.003

De Vries, 2014 The oceanic anthropogenic CO₂ sink: <http://onlinelibrary.wiley.com/doi/10.1002/2013GB004739/epdf>

Denman, K.L., G. Brasseur, A. Chidthaisong, P. Ciais, P.M. Cox, R.E. Dickinson, D. Hauglustaine, C. Heinze, E. Holland, D. Jacob, U. Lohmann, S. Ramachandran, P.L. da Silva Dias, S.C. Wofsy and X. Zhang, 2007: Couplings Between Changes in the Climate System and Biogeochemistry. In: *Climate Change 2007: The Physical Science Basis. Contribution of Working Group I to the Fourth Assessment Report of the Intergovernmental Panel on Climate Change* [Solomon, S., D. Qin, M. Manning, Z. Chen, M. Marquis, K.B. Averyt, M. Tignor and H.L. Miller (eds.)]. Cambridge University Press, Cambridge, United Kingdom and New York, NY, USA.

Dickson, A.G., 1990. Standard potential of the reaction: $\text{AgCl}_{(s)} + 1/2\text{H}_2 = \text{Ag}_{(s)} + \text{HCl}_{(aq)}$, and the standard acidity constant of the ion HSO₄ in synthetic sea water from 273.15 to 318.15 K. *Journal of Chemical Thermodynamics*, Vol. 22, pp. 113–127.

Dickson, A. G., Afghan, J.D., Anderson, G.C., 2003. Reference materials for oceanic CO₂ analysis: a method for the certification of total alkalinity. *Marine Chemistry*, Vol. 80, pp. 185-197.

Dickson, A., Sabine, C.L., Christian, J.R., 2007. Guide to best practices for ocean acidification research and data reporting. 175 pp.

DOE Handbook of Methods for the Analysis of the Various Parameters of the Carbon Dioxide System in Sea Water, version 2.0; Dickson, A. G., Goyet, C., Eds.; Carbon Dioxide Information Analysis Center, Oak Ridge National Laboratory, Department of Energy: Oak Ridge, TN, 1994 (<http://cdiae.ornl.gov/oceans/pubs>).

Doney, S.C., Fabry, V.J., Feely, R.A., Kleypas, J.A., 2009. Ocean acidification: the other CO₂ problem. *Ann Rev Mar Sci* 1:169-192.

Emerson, S.R. and Hedges, J.I. 2008. Chemical oceanography and the marine carbon cycle. Cambridge University Press. 453 pp.

Emery, W. J., 2003. Water types and water masses. *Ocean Circulation*. pp. 1556-1567.

Emilson, I., 1960. The Shelf and coastal waters off southern Brazil. *Boletim do Instituto Oceanográfico da Universidade de São Paulo* 11 (2), 101–112.

Evans, G.R., McDonagh, E.L., King, B.A., Bryden, H.L., Bakker, D.C.E., Brown, P.J., Schuster, U., Speer, K.G., van Heuven, S.M.A.C., 2017. South Atlantic interbasin exchanges of mass, heat, salt and anthropogenic carbon. *Progress in Oceanography*. Vol. 151, pp. 62-82. <https://doi.org/10.1016/j.pocean.2016.11.005>.

Feely, R.A., Sabine, C.L., Lee, K., Berelson, W., Kleypas, J. A., Fabry, V.J., Millero, F.J., 2004. Impact of Anthropogenic CO₂ on the CaCO₃ System in the Oceans. *Science*, Vol. 305, pp. 362-366.

Goyet, C., Coatanoan, C., Eischeid, G., Amaoka, T., Okuda, K., Healy, R., Tsunogai, S. 1999. Spatial variation of total CO₂ and total alkalinity in the northern Indian Ocean: A novel approach for the quantification of anthropogenic CO₂ in seawater. *Journal of Marine Research*. Vo.57, pp.135-163.

Goyet, C., Healy, R. J., Ryan, J. P., 2000. Global distribution of total inorganic carbon and total alkalinity below the deepest winter mixed layer depths. ORNL/CDIAC-127, NDP-076. Carbon Dioxide Information Analysis Center, Oak Ridge National Laboratory, U.S. Department of Energy, Oak Ridge, Tennessee, 40 pp.

Goyet, C, Ito, R.G., Touratier, F., 2009. Anthropogenic carbon distribution in the eastern South Pacific Ocean. *Biogeosciences*, Vol. 6, pp. 149–156.

Grasshoff, K.; Ehrardt, M.; Kremling, K. 1983. *Methods of Seawater Analysis*. Wheinhein: Verlag Chermie, p. 419.

Hassoun, A.E.R., Gemayel, E., Krasakopoulou, E., Goyet, C., Abboud-Abi Saab, M., Guglielmi, V., Touratier, F., Falco, C., 2015. Acidification of the Mediterranean sea from anthropogenic carbon penetration. *Deep-Sea Research I*.

Howes, E. L., Joos, F., Eakin, M., Gattuso, J.-P., 2015. The Oceans 2015 Initiative, Part I: An updated synthesis of the observed and projected impacts of climate change on physical and biological processes in the oceans, Studies N°02/15, IDDRI, Paris, France, 52 pp.

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, Switzerland, 151 pp.

Ito, R.G., Schneider, B., Thomas, H., 2005. Distribution of surface fCO₂ and air–sea fluxes in the Southwestern subtropical Atlantic and adjacent continental shelf. *J. Mar. Syst.* 56, 227–242.

Ito, R.G., Garcia, C.A.E., Tavano, V.M. 2016. Net sea-air CO₂ fluxes and modelled pCO₂ in the southwestern subtropical Atlantic continental shelf during spring 2010 and summer 2011. *Continental Shelf Research*. Vol. 119, pp. 68-84.

Kerr, R., da Cunha, L. C., Kikuchi, R. K., Horta, P. A., Ito, R. G., Müller, M. N., ... and Pinheiro, B. R. (2016). The western south Atlantic Ocean in a high-CO₂ world: current measurement capabilities and perspectives. *Environmental management*, 57(3), 740-752.

Kerr, R., Goyet, C., Cunha, L.C., Orselli, I.B.M., Lencina-Avila, J.M., ... and Tavano, V.M., 2017. Carbonate system properties in the Gerlache Strait, Northern Antarctic Peninsula (February 2015): II. Anthropogenic CO₂ and Seawater Acidification. Deep Sea Research. Part II. <http://dx.doi.org/10.1016/j.dsr2.2017.02.008>.

Khatiwala, S., Tanhua, T., Mikaloff Fletcher, S., Gerber, M., Doney, S. C., Graven, H. D., Gruber, N., McKinley, G. A., Murata, A., Ríos, A. F., Sabine, C. L., 2013. Global ocean storage of anthropogenic carbon. Biogeosciences, Vol. 10, pp. 2169-2191.

Le Quéré, C., Moriarty, R., Andrew, R. M., Peters, G. P., Ciais, P., Friedlingstein, P., Jones, S. D., Sitch, S., Tans, P., Arneeth, A., Boden, T. A., Bopp, L., Bozec, Y., Canadell, J. G., Chini, L. P., Chevallier, F., Cosca, C. E., Harris, I., Hoppema, M., Houghton, R. A., House, J. I., Jain, A. K., Johannessen, T., Kato, E., Keeling, R. F., Kitidis, V., Klein Goldewijk, K., Koven, C., Landa, C. S., Landschützer, P., Lenton, A., Lima, I. D., Marland, G., Mathis, J. T., Metzl, N., Nojiri, Y., Olsen, A., Ono, T., Peng, S., Peters, W., Pfeil, B., Poulter, B., Raupach, M. R., Regnier, P., Rödenbeck, C., Saito, S., Salisbury, J. E., Schuster, U., Schwinger, J., Séférian, R., Segschneider, J., Steinhoff, T., Stocker, B. D., Sutton, A. J., Takahashi, T., Tilbrook, B., van der Werf, G. R., Viovy, N., Wang, Y.-P., Wanninkhof, R., Wiltshire, A., Zeng, N., 2016. Global carbon budget 2016. Earth System Science Data, Vol. 8, pp. 605-649.

Lencina-Avila JM, Ito R, Garcia CAE, Tavano VM. Sea-air carbon dioxide fluxes along 35°S in the Atlantic Ocean and adjacent continental shelves. Deep Sea Res I. (2016), Vol. 115, pp. 175 – 187.

Lewis, E. L. and Wallace, D. W. R., 1998. Program developed for CO₂ system calculations, ORNL/CDIAC-105, Carbon dioxide information analysis center, Oak Ridge National Laboratory, U.S. Department of Energy, Oak Ridge.

Lo Monaco, C., Metzl, N., Poisson, A., Brunet, C., Schauer, B., 2005. Anthropogenic CO₂ in the Southern Ocean: Distribution and inventory at the Indian-Atlantic boundary (World Ocean Circulation Experiment line I6). Journal of Geophysical Research. Vol. 110, C06010.

Lumpkin, R., Garzoli, S., 2011. Interannual to decadal changes in the western South Atlantic's surface circulation. Journal of Geophysical Research, Vol. 116, C01014, doi:10.1029/2010JC006285

Matano, R.P., Palma. 1993. On the separation of the Brazil Current from the coast. Journal of Physical Oceanography, Vol. 23, pp. 79-90.

Matano, R.P., Palma, E.D., Piola, A.R., 2010. The influence of the Brazil and Malvinas Currents on the southwestern Atlantic shelf circulation. Journal Ocean Science, Vol. 7, pp. 1-35.

Mcneil, B.I. and Sasse, T.P. 2016. Future ocean hypercapnia driven by anthropogenic amplification of the natural CO₂ cycle. Nature Letter. Vol. 529. doi:10.1038/nature16156

Millero, F.J., Graham. T.B., Huang, F., Bustos-Serrano, H., Pierrot, D., 2006. Dissociation constants of carbonic acid in seawater as a function of salinity and temperature. Marine Chemistry, Vol. 100, pp. 80 – 94.

Millero, F. J., 2007. The marine inorganic carbon cycle. *Chemical Reviews*, Vol. 107, pp. 308-341.

Möller, O. O., Jr., Piola, A. R., Freitas, A. C., Campos, E.J.D., 2008. The effects of river discharge and seasonal winds on the shelf off Southeastern South America. *Continental Shelf Research*, Vol. 28, pp. 1607-1624.

Morse, J.W. and Mackenzie, F.T. 1990. *Geochemistry of Sedimentary Carbonates*. Elsevier Science, 1st edition. Vol. 48, 706 pp.

Mucci, A., Sundby, B., Gehlen, M., Arakaki, T., Zhong, S., Silverberg, N. 2000. The fate of carbon in continental shelf sediments of eastern Canada: a case study. *Deep-Sea Research II*. Vol. 47, pp. 733 – 760.

Orr, J.C., V.J. Fabry, O. Aumont, L. Bopp, S.C. Doney, R.A. Feely, A. Gnanadesikan, N. Gruber, A. Ishida, F. Joos, and others. (2005). Anthropogenic ocean acidification over the twenty-first century and its impact on calcifying organisms. *Nature*, 437(7059):681–686.

Orselli, I.B.M., Kerr, R., Ito, R.G., Tavano, V.M., Garcia, C.A.E. (under review). Anthropogenic carbon distribution and ocean acidification state in the Patagonian shelf break region.

Padin, X.A., Vázquez-Rodríguez, M., Castaño, M., Velo, A., Alonso-Pérez, F., Gago, J., Gilcoto, M., Álvarez, M., Pardo, P.C., de la Paz, M., Ríos, A.F., Pérez, F.F., 2010. Air-Sea CO₂ fluxes in the Atlantic as measured during boreal spring and autumn. *Biogeosciences* 7, 1587–1606. <http://dx.doi.org/10.5194/bg-7-1587-2010>.

Palma, E. D., R. P. Matano, and A. R. Piola (2008), A numerical study of the Southwestern Atlantic Shelf circulation: Stratified ocean response to local and offshore forcing, *J. Geophys. Res.*, 113, C11010, doi:10.1029/2007JC004720.

Pardo, P.C., Pérez, F.F., Khatiwala, S., Ríos, A.F., 2013. Anthropogenic CO₂ estimates in the Southern Ocean: Storage partitioning in the different water masses *Progress in Oceanography*.

Peterson, R.G., Stramma, L. 1991. Upper-level circulation in the South Atlantic Ocean. *Prog. Oceanog.* Vol.26, pp.1-73.

Pierrot D., Lewis E., Wallace D.W.R., 2006. MS Excel Program Developed for CO₂ System Calculations. ORNL/CDIAC-105. Carbon Dioxide Information Analysis Center, Oak Ridge National Laboratory, U.S. Department of Energy, Oak Ridge, Tennessee.

Poole, R. and Tomczak, M. 1999. Optimum multiparameter analysis of the water mass structure in the Atlantic Ocean thermocline. *Deep-sea Research I*. Vol. 46, pp. 1895 – 1921.

Revelle, R. and H. E. Suess, 1957. Carbon dioxide exchange between atmosphere and ocean and the question of an increase of atmospheric CO₂ during past decades, *Telus*, Vol. 9, pp. 18-27.

Ríos, A.F., Vázquez-Rodríguez, M., Padin, X.A., Pérez, F.F. 2010. Anthropogenic carbon dioxide in the South Atlantic western basin. *Journal of Marine Systems*. Vol.83, pp. 38-44.

Ríos, A.F., Velo, A., Pardo, P.C., Hoppema, M., Pérez, F.F. 2012. An update of anthropogenic CO₂ storage rates in the western South Atlantic basin and the role of Antarctic Bottom Water. *Journal of Marine Systems*. Vol.94, pp.197-203.

Ríos, A.F., Resplandy, L., García-Ibáñez, M.I., Fajar, N.M., Velo, A., ... and Pérez, F.F. 2015. Decadal Acidification in the water masses of the Atlantic Ocean. *PNAS*. Vol. 112, nº 32, pp. 9950 – 9955.

Rossi-Wongtschowski, C.L.D-B., Madureira, L.S-P. 2006. O Ambiente Oceanográfico da Plataforma Continental e do Talude na Região Sudeste-Sul do Brasil. Editora da Universidade de São Paulo. pp.472.

Sabine, C. L., Feely, R. A., Gruber, N., Key, R. M, Lee, K., Bullister, J. L., Wanninkhof, R., Wong, C. S., Wallace, D. W. R., Tilbrook, B., Millero, F. J., Peng, T. H., Kozyr, A., Ono, Tsueno, Rios, A. F., 2004. The Ocean Sink for Anthropogenic CO₂. *Science*, Vol. 305 (5682), pp. 367-371.

Salt, L. A., van Heuven, S. M. A. C., Claus, M. E., Jones, E. M., de Baar, H. J. W., 2015. Rapid acidification of mode and intermediate waters in the southwestern Atlantic Ocean. *Biogeosciences*, Vol. 12, pp. 1387–1401.

Sandrini, S., Ait-ameur, N., Rivaro, P., Massolo, S., Touratier, F., Tositti, L., Goyet, C., 2007. Anthropogenic carbon distribution in the Ross Sea, Antarctica. *Antarctic Science*, Vol. 19 (3), pp. 395–407.

Silveira, I.C.A., Schimdt, A.C.K., Campos, E.J.D., Godoi, S.S., Ikeda, Y. 2000. A Corrente do Brasil ao Largo da Costa Leste Brasileira. *Rev.Bras.Oceanogr.* Vol.48(2), pp.171-183.

Sprintall, J. and M. Tomczak, 1993. On the formation of the Central Water and thermocline ventilation in the southern hemisphere. *Deep-Sea Research*, Vol. 40, pp. 827-848.

Stramma, L. and England, M., 1999. On the water masses and mean circulation of the South Atlantic Ocean. *Journal of Geophysical Research*, Vol. 104, pp. 20863–20883.

Strickland, J.D.H.; Parsons, T.R. 1965. A manual for seawater analysis. Fisheries Research Board of Canada, v.125, p. 117-127.

Strub, T., James, C., Combes, V., Matano, R., Piola, A., Palma, E., Saraceno, M., Guerrero, R., Fenco, H., Etcheverry, L. R., 2015. Altimeter Derived Seasonal Circulation on the Southwest Atlantic Shelf: 27° – 43°S. *Journal of Geophysical Research: Oceans*.

Talley, L.D., 1996. Antarctic Intermediate Water in the South Atlantic *from* Wefer, G., Berger, W.H., Siedler, G., Webb, D.J. (eds), 1996. The South Atlantic: Present and Past Circulation. Springer-Verlag, Berlin Heidelberg, pp. 219 – 238.

Tans, P. & Keeling, R., 2013. NOAA/ESRL (www.esrl.noaa.gov/gmd/ccgg/trends/) e Scripps Institution of Oceanography (scrippsco2.ucsd.edu/).

Tanhua, T., Bates, N.R., Körtzinger, A. 2013. Chapter 30 - The Marine Carbon Cycle and Ocean Carbon Inventories. *Ocean Circulation and Climate*. Vol.103, pp.787-810. <http://dx.doi.org/10.1016/B978-0-12-391851-2.00001-5>

Tomczak M., Godfrey J.S. (1994). Chapter 6 - Antarctic oceanography. *Regional Oceanography*, Pergamon. 62-87. <http://dx.doi.org/10.1016/B978-0-08-041021-0.50010-2>.

Touratier, F., Goyet, C., 2004a. Definition, properties, and Atlantic Ocean distribution of the new tracer TrOCA. *Journal of Marine Systems*. Vol. 46, pp. 169–179.

Touratier, F., Goyet, C., 2004b. Applying the new TrOCA approach to assess the distribution of anthropogenic CO₂ in the Atlantic Ocean. *Journal of Marine Systems*. Vol.46, pp. 181–197.

Touratier, F., Azouzi, L., Goyet, C., 2007. CFC-11, $\Delta C^{14}C$ and 3H tracers as a means to assess anthropogenic CO₂ concentrations in the ocean. *Tellus*. Vol. 59B, pp. 318-325.

Tsunogai S, Watanabe S, Sato T (1999) Is there a “continental shelf pump” for the absorption of atmospheric CO₂? *Tellus B* 51:701–712.

Uppström L.R., 1974. The boron/chlorinity ratio of the deep-sea water from the Pacific Ocean. *Deep Sea Research and Oceanographic Abstracts*, Vol. 21 (2), pp. 161–162.

Vázquez-Rodríguez, M., Touratier, F., Lo Monaco, C., Waugh, D.W., PAdin, X.A., Bellerby, R.G.J., Goyet, C., Metzl, N., Ríos, A.F. and Pérez, F.F., 2009. Anthropogenic carbon distribution in the Atlantic Ocean: data-based estimates from the Arctic to the Antarctic. *Biogeosciences*. Vol. 6, pp. 439-451.

Waldbusser, G.G., Hales, B., Langdon, C.J., Haley, B.A., Schrader, P., Brunner, E.L., Gray, M.W., Miller, C.A. and Gimenez, I., 2014. Saturation-state sensitivity of marine bivalve larvae to ocean acidification. *Nature Climate Change*. doi:10.1038/NCLIMATE2479

Wang, Z.A., Wanninkhof, R., Peng, T.-H., Cai, W.-J., Hu, X., Huang, W.-J., Byrne, R., 2013. The marine inorganic carbon system along the Gulf of Mexico and Atlantic coasts of the United States: insights from a transregional coastal carbon study. *Limnol. Oceanogr.* 58, 325–342. <http://dx.doi.org/10.4319/lo.2013.58.1.0325>.

Wanninkhof, R., S. C. Doney, J. L. Bullister, N. M. Levine, M. Warner, and N. Gruber (2010), Detecting anthropogenic CO₂ changes in the interior Atlantic Ocean between 1989 and 2005, *J. Geophys. Res.*, 115, C11028, doi:10.1029/2010JC006251.

Wanninkhof, R., Barbero, L., Byrne, R., Cai, W. J., Huang, W. J., Zhang, J. Z., ... and Langdon, C. (2015). Ocean acidification along the Gulf Coast and East Coast of the USA. *Continental Shelf Research*, 98, 54-71.

Waugh, D.W., Hall, T.M., Mcneil, B.I., Key, R., Matear, R.J. 2006. Anthropogenic CO₂ in the oceans estimated using transit time distributions. *Tellus*. Vol.58B, pp.376-389.

Woosley, R. J., Millero, F., Wanninkhof, R., 2016. Rapid Anthropogenic Changes in CO₂ and pH in the Atlantic Ocean: 2003-2014. *Global Biogeochemical Cycles*. Vol, 30, pp.

Zeebe, R.E. 2012. History of Seawater Carbonate Chemistry, Atmospheric CO₂, and Ocean Acidification. *Annu. Rev. Earth Planet. Sci.* 2012. Vol. 40, 141–65. doi: 10.1146/annurev-earth-042711-105521