



UNIVERSIDADE FEDERAL DE PERNAMBUCO
CENTRO DE TECNOLOGIA E GEOCIÊNCIAS
DEPARTAMENTO DE OCEANOGRAFIA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM OCEANOGRAFIA

MARCOS DE ALMEIDA

**USO DE INDICADORES DO ESTADO DO SISTEMA CARBONATO DA ÁGUA DO
MAR NA REGIÃO DO ATOL DAS ROCAS, ATLÂNTICO SUL OCIDENTAL**

Recife

2024

MARCOS DE ALMEIDA

**USO DE INDICADORES DO ESTADO DO SISTEMA CARBONATO DA ÁGUA DO
MAR NA REGIÃO DO ATOL DAS ROCAS, ATLÂNTICO SUL OCIDENTAL**

Tese apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Oceanografia da Universidade Federal de Pernambuco, como requisito parcial para a obtenção do Grau de Doutor em Oceanografia. Área de concentração: Oceanografia Abiótica.

Orientador: Prof. Dr. Manuel de Jesus Flores Montes

Coorientador: Prof. Dr. Natan Silva Pereira

Recife

2024

.Catalogação de Publicação na Fonte. UFPE - Biblioteca Central

Almeida, Marcos de.

Uso de indicadores do estado do sistema carbonato da água do mar na região do Atol das Rocas, Atlântico Sul Ocidental / Marcos de Almeida. - Recife, 2024.

85f.: il.

Tese (Doutorado) - Universidade Federal de Pernambuco, Centro de Tecnologia e Geociências, Programa de Pós-Graduação em Oceanografia, 2024.

Orientação: Manuel de Jesus Flores Montes.

Coorientação: Natan Silva Pereira.

1. Acidificação oceânica; 2. Carbono antropogênico; 3. Ambiente recifal; 4. Carbono inorgânico dissolvido; 5. Alcalinidade; 6. Monitoramento contínuo. I. Montes, Manuel de Jesus Flores. II. Pereira, Natan Silva. III. Título.

UFPE-Biblioteca Central

CDD 551.46

MARCOS DE ALMEIDA

**USO DE INDICADORES DO ESTADO DO SISTEMA CARBONATO DA ÁGUA DO
MAR NA REGIÃO DO ATOL DAS ROCAS, ATLÂNTICO SUL OCIDENTAL**

Tese apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Oceanografia da Universidade Federal de Pernambuco, como requisito parcial para a obtenção do Grau de Doutor em Oceanografia. Área de concentração: Oceanografia Abiótica.

Aprovada em: 30/07/2024.

BANCA EXAMINADORA

Prof. Dr. Manuel de Jesus Flores-Montes (Orientador)
Universidade Federal de Pernambuco

Dr^a. Cybelle Menolli Longhini (Examinadora externa)
Universidade Federal do Rio Grande do Norte

Dr. Brenno Januário da Silva (Examinador externo)
Universidade Federal do Rio Grande

Dr. Humberto L. Varona Gonzalez (Examinador externo)
CEERMA-Universidade Federal de Pernambuco

Dr. Marius Nils Muller (Examinador interno)
Universidade Federal de Pernambuco

Dedico esta tese à minha amada mãe Hercília Pinheiro de Almeida (*in memoriam*), cujo incentivo foi essencial em toda minha vida, sendo minha maior fonte de inspiração.

AGRADECIMENTOS

Agradeço primeiramente *in memoriam* à minha mãe, Hercília Pinheiro de Almeida que partiu durante a realização desse doutorado. Sua enorme coragem e determinação, mesmo diante de todas as dificuldades da vida, foram (e são) sem dúvida minha maior fonte de inspiração e a principal responsável pela minha resiliência durante todos os obstáculos que tenho superado em minha vida. Agradeço também *in memoriam* ao meu amado irmão que sempre acreditou em meu potencial e que também partiu durante esse doutorado. Agradeço ainda a minha família que foi minha base durante toda minha trajetória até aqui. Agradeço ainda a minha esposa que foi meu suporte durante todo esse doutorado seja nos momentos alegres ou nos mais difíceis.

Agradeço ao meu orientador Manuel de Jesus Flores Montes pelo acolhimento e colaboração na UFPE, pelas trocas de conhecimentos, pela compreensão durante os momentos mais difíceis do doutorado e por acreditar em meu potencial.

Ao meu coorientador Natan Silva Pereira pela colaboração, apoio, trocas de conhecimentos e pelas palavras de incentivo.

Agradeço a todos e todas do Loquim. Foi muito especial ter tido pessoas como vocês durante esses anos em que estive na UFPE, longe de minha cidade. Muito obrigado Brenno, James, Keyla, Lukita, Lucas Inácio e Bruno.

Agradeço a Bárbara Pinheiro pelas discussões científicas valiosas e incentivo.

Agradeço ao ICMBio e à Reserva Biológica do Atol das Rocas, especialmente a Zelinha, chefe da reserva, por permitir e facilitar o acesso ao campo e por seu total apoio durante a realização dos trabalhos de campo.

Agradeço à FACEPE pela concessão da bolsa de pesquisa de doutorado.

RESUMO

As intensas emissões de dióxido de carbono (CO_2) na atmosfera, oriundas de atividades antrópicas, vêm causando grandes impactos em diversos ecossistemas oceânicos a partir da acidificação oceânica (AO). Ambientes recifais são um dos mais impactados diante da AO, tendo uma significativa redução da saturação do carbonato de cálcio (CaCO_3) local, um composto essencial para a formação das estruturas calcárias. No Atlântico Sul Ocidental, localiza-se a reserva biológica do Atol das Rocas (REBIO Atol das Rocas), uma Área Marinha Protegida reconhecida cientificamente por sua importância na compreensão dos efeitos das mudanças climáticas e por sua relevância biológica. O principal objetivo deste estudo foi analisar a estrutura do sistema carbonato da região interna e externa do atol. Além disso, o estudo visou identificar fatores que indiquem a influência do aumento das emissões antrópicas de CO_2 na química do carbonato nesta REBIO. Na área interna do atol, foram realizados monitoramentos contínuos de pH e temperatura, além de amostragens periódicas para a caracterização da química do carbonato. Para área externa do atol, foram utilizados os dados obtidos em 2012 durante o cruzeiro Camadas Finas II, abrangendo desde a superfície até 500 m de profundidade. A região interna do atol apresentou alta variabilidade diária de pH, H^+ e temperatura, com médias de $0,29 \pm 0,08$ unidades de pH, $4,72 \pm 1,41 \text{ nmol kg}^{-1}$ e $1,34 \pm 0,43 \text{ }^\circ\text{C}$, respectivamente. As variações ocorreram em periodicidades de aproximadamente 24 horas, relacionadas ao ciclo diário de luz, e de aproximadamente 12 horas, associadas aos ciclos de marés semi-diurnas do local. A química do carbonato foi modulada principalmente pelo balanço entre a fotossíntese e respiração (produção líquida da comunidade - NCP). A coluna de água no entorno do atol foi caracterizada por uma forte estratificação vertical, não sendo observadas diferenças significativas entre os lados do atol. Entretanto, o efeito ilha alterou a distribuição de clorofila *a* no lado sudoeste do atol, sem causar influências significativas nos parâmetros do sistema carbonato. Desde a era pré-industrial (~1750) até 2012, as massas de água das camadas subsuperficial (Água Subsuperficial Subtropical: ASS) e de fundo (Água Central do Atlântico Sul: ACAS) apresentaram altas concentrações de carbono antropogênico (C_{ant}) com concentrações médias de $94,87 \pm 2,57 \text{ } \mu\text{mol kg}^{-1}$ e $54,94 \pm 8,16 \text{ } \mu\text{mol kg}^{-1}$, respectivamente. O armazenamento de C_{ant} na ASS e ACAS

resultou em reduções de pH de $-0,156 \pm 0,003$ e $-0,141 \pm 0,005$ unidade de pH, respectivamente. Os resultados desta pesquisa destacam a importância de realizar registros contínuos para elucidar os principais processos que afetam o equilíbrio do sistema carbonato nessa região da REBIO Atol das Rocas.

Palavras-chave: acidificação oceânica; carbono antropogênico; ambiente recifal; carbono inorgânico dissolvido; alcalinidade; monitoramento contínuo.

ABSTRACT

Intense emissions of carbon dioxide (CO₂) into the atmosphere from anthropogenic activities have significantly affected several marine ecosystems through ocean acidification (OA). Reef environments are among the most affected, experiencing a significant reduction in the calcium carbonate saturation state, an essential compound for forming of calcareous structures. The oceanic region of the Western South Atlantic is an oligotrophic region, mainly subject to oceanic and atmospheric processes. The Rocas Atoll Biological Reserve (Rocas Atoll REBIO), a marine protected area scientifically recognized for its importance in understanding the effects of climate change and for its biological relevance, is located in this area. The main objective of this study was to analyze the structure of the carbonate system both inside and outside of the atoll. Additionally, the study aims to identify factors that indicate the influence of increased anthropogenic CO₂ emissions on the carbonate chemistry in this REBIO. In the area inside the atoll, continuous monitoring of pH and temperature and periodic sampling to characterize the carbonate chemistry were performed. For the area outside the atoll, data collected during the “Camadas Finas II” cruise in 2012, which covered the surface to a depth of 500 m, were used. The inside of the atoll showed high daily variability in pH, H⁺ and temperature, with mean values of 0.29 ± 0.08 pH units, 4.72 ± 1.41 nmol kg⁻¹ and 1.34 ± 0.43 °C, respectively. Variations occurred mainly at intervals of about 24 h, associated with the daily light cycle, and about 12 h, associated with the semi-diurnal tidal cycles of the site. Carbonate chemistry was mainly modulated by the balance between photosynthesis and respiration (net community production - NCP). The water column around the atoll was characterized by strong vertical stratification, and no significant differences were observed between the sides of the atoll. However, the island effect altered the distribution of chlorophyll *a* on the southwestern side of the atoll without causing significant effects on the parameters of the carbonate system. From the pre-industrial era (~1750) to 2012, the water masses of the subsurface (Subtropical Underwater: SUW) and bottom layers (South Atlantic Central Water: SACW) showed high concentrations of anthropogenic carbon (C_{ant}) with average concentrations of 94.87 ± 2.57 μmol kg⁻¹ and 54.94 ± 8.16 μmol kg⁻¹, respectively. Storage of C_{ant} in the SUW and SACW resulted in pH decreases of -0.156 ± 0.003 and -0.141 ± 0.005 pH units,

respectively. The results of this research highlight the importance of carrying out continuous records to elucidate the main processes affecting the balance of the carbonate system in this region of the Rocas Atoll REBIO.

Keywords: ocean acidification; anthropogenic carbon; reef environment; dissolved inorganic carbon; alkalinity; continuous monitoring.

LISTA DE FIGURAS

ARTIGO 1 – O SISTEMA CARBONATO NA REGIÃO DO ENTORNO DO ATOL DAS ROCAS, OCEANO ATLÂNTICO SUL OCIDENTAL: CO₂ ANTROPOGÊNICO E CAPACIDADE TAMPONAMENTO

- Figura 1** – (a) Localização do Atol das Rocas (retângulo aberto) com as setas indicando as direções das correntes oceânicas: cSEC, Corrente Equatorial Sul Central; SEUC, Subcorrente Equatorial Sul. (b) Localização das estações de amostragem nos transectos sudoeste (SW; S12R, S13, S14R e S16R) e nordeste (NE; S17, S18, S20 e S21R) como parte do projeto “Camadas Finas II” (CFII – 2012) 24
- Figura 2** - Diagrama $\theta - S_A$ dos dados de temperatura conservativa θ e salinidade absoluta S_A obtidos durante a campanha oceanográfica do Projeto Camadas Finas em 2012 (CFII-2012) nos transectos SW e NE na região do Atol das Rocas. As linhas cinzas indicam as isopicnais de densidade potencial (σ_θ , kg m⁻³) referenciados à pressão na superfície estão indicadas 32
- Figura 3** - Variações longitudinais em (a) salinidade e (b) temperatura (°C) ao longo do transectos SW e NE entre a superfície e 500 m de profundidade. Perfis verticais de (c) salinidade e (d) temperatura (°C). Os transectos SW e NE são plotadas ao longo da distância (em km) de S12R a S17 33
- Figura 4** - Variações longitudinais em (a) DO ($\mu\text{mol kg}^{-1}$), (b) AOU ($\mu\text{mol kg}^{-1}$) e (c) clorofila a (mg m^{-3}) ao longo do transectos SW e NE entre a superfície e 500 m de profundidade. Perfis verticais de (d) DO ($\mu\text{mol kg}^{-1}$), (e) AOU ($\mu\text{mol kg}^{-1}$) e (f) clorofila a (mg m^{-3}) 34
- Figura 5** - Variações longitudinais em (a) TA, (b) DIC e (c) fator Revelle ao longo do transectos SW e NE entre a superfície e 500 m de profundidade. Perfis verticais de (d) TA, (e) DIC e (f) fator Revelle 35
- Figura 6** - Variações longitudinais em (a) fCO₂, (b) pH, (c) Ω_{ar} e (d) Ω_{ca} ao longo do transectos SW e NE entre a superfície e 500 m de profundidade. Perfis verticais de (e) fCO₂, (f) pH, (g) Ω_{ar} e (h) Ω_{ca} 37

Figura 7 - Análise de componentes principais (PCA) de temperatura ($^{\circ}\text{C}$), salinidade, uso aparente do oxigênio (AOU, $\mu\text{mol kg}^{-1}$), clorofila a (mg m^{-3}), pH, fator Revelle, estados de saturação da aragonita (Ω_{Ar}) e calcita (Ω_{Ca}), alcalinidade (TA, $\mu\text{mol kg}^{-1}$) e carbono inorgânico dissolvido (DIC, $\mu\text{mol kg}^{-1}$) ao longo dos transectos SW-NE no entorno do Atol das Rocas durante o cruzeiro Camadas Finas II no ano de 2012 durante o período de estiagem..... 38

Figura 8 – Variações longitudinais em (a) CO_2 antropogênico (C_{ant}), (b) ΔpH , (c) ΔRF e (d) ΔC032 – ao longo do transectos SW e NE entre a ~95 e 500 m de profundidade desde a era pré-industrial (~1750) até o ano de 2012, região do Atol das Rocas, Atlântico Sul Ocidental. Perfis verticais de (e) C_{ant} , (f) ΔpH , (g) ΔRF e (h) ΔC032 – .39

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO GERAL	13
1.1	CENÁRIO DE MUDANÇAS CLIMÁTICAS E ACIDIFICAÇÃO OCEÂNICA	14
1.1.1	Sistema carbonato nos oceanos	16
1.2	RESERVA BIOLÓGICA DO ATOL DAS ROCAS	20
1.3	OBJETIVO GERAL	21
1.3.1	Objetivos específicos	21
2	ARTIGO 1 – PROPRIEDADES DO SISTEMA CARBONATO NA REGIÃO DO ATOL DAS ROCAS, ATLÂNTICO SUL OCIDENTAL: CO₂ ANTRÓPICO E ESTIMATIVA DE ACIDIFICAÇÃO	22
3	CONSIDERAÇÕES FINAIS	50
	REFERÊNCIAS	52
	APÊNDICE A – PROPRIEDADES DO SISTEMA CARBONATO NA REGIÃO DO ATOL DAS ROCAS, ATLÂNTICO SUL OCIDENTAL: CO₂ ANTRÓPICO E ESTIMATIVA DE ACIDIFICAÇÃO	56
	APÊNDICE B – DAILY VARIABILITY OF PH AND TEMPERATURE IN SEAWATER FROM A NEAR-PRISTINE OCEANIC ATOLL, SOUTHWEST ATLANTIC	61
	APÊNDICE C – DAILY VARIABILITY OF PH AND TEMPERATURE IN SEAWATER FROM A NEAR-PRISTINE OCEANIC ATOLL, SOUTHWEST ATLANTIC	74

1 INTRODUÇÃO GERAL

A presente tese está dividida em três capítulos. Este primeiro capítulo apresenta uma introdução geral, o segundo contém o artigo 2 e no terceiro capítulo traz as considerações finais.

O artigo 1, intitulado “Propriedades do sistema carbonato na região do Atol das Rocas, Atlântico Sul Ocidental: CO₂ antrópico e estimativa de acidificação”, utiliza dados coletados no projeto Camadas Finas II, durante os cruzeiros oceanográficos realizados em 2012, em parceria com a Marinha do Brasil. Esses dados são essenciais para caracterizar o sistema carbonato e o estado de acidificação oceânica no entorno do Atol das Rocas. O Apêndice A apresenta o material suplementar desse artigo, contendo tabelas e figura suplementares.

O Apêndice B traz o artigo “*Daily variability of pH and temperature in seawater from a near-pristine oceanic atoll, Southwest Atlantic*”, publicado na *Marine Pollution Bulletin*. Este artigo discute dados de alta frequência do monitoramento contínuo de pH e temperatura, juntamente com dados de baixa frequência do sistema carbonato na área interna do Atol das Rocas. O foco principal deste artigo é a variabilidade diária desses parâmetros e a identificação dos processos responsáveis por essa variabilidade. Este estudo fornece dados inéditos de monitoramento contínuo de alta frequência do pH em um ambiente recifal, informação crucial para a gestão futura dessa reserva biológica, considerando as mudanças climáticas e a acidificação oceânica.

Por fim, o Apêndice C apresenta o material suplementar desse artigo, contendo textos, tabelas e figuras suplementares.

1.1 CENÁRIO DE MUDANÇAS CLIMÁTICAS E ACIDIFICAÇÃO OCEÂNICA

O aumento da concentração de dióxido de carbono (CO_2) na atmosfera devido às atividades antrópicas, como a queima de combustíveis fósseis, produção de cimento e o desmatamento, é uma preocupação central no contexto das mudanças climáticas (Painel Intergovernamental sobre Mudanças Climáticas: IPCC, 2023). Desde a Revolução Industrial, a pressão parcial de CO_2 ($p\text{CO}_2$) na atmosfera aumentou de 280 ± 10 ppm (PRENTICE *et al.*, 2001) para o nível atual de ~ 420 ppm (NOAA, 2024; <http://www.esrl.noaa.gov/gmd/ccgg/trends/>), representando um aumento de mais de 40%. Os oceanos têm absorvido cerca de 30% do carbono antropogênico (C_{ant}) em excesso na atmosfera, sendo um importante sumidouro do C_{ant} com uma absorção líquida de 29 ± 5 Pg C entre 1994 e 2007 (GRUBER *et al.*, 2019). Esse sumidouro de C_{ant} é governado pelo sistema carbonato, que é composto pelas variáveis pH (ou íon hidrogênio, H^+), alcalinidade total (TA), íons carbonato (CO_3^{2-}), bicarbonato (HCO_3^-), $p\text{CO}_2$ e carbono inorgânico dissolvido (DIC) (ZEEBE; WOLF-GLADROW, 2001). Embora os oceanos desempenhem um papel crucial na mitigação das emissões de C_{ant} , isso tem provocado mudanças no sistema carbonato marinho (KLEYPAS *et al.*, 2006; RIEBESELL; GATTUSO, 2015).

Quando o CO_2 reage com a água do mar, causa um aumento na concentração de íons H^+ e HCO_3^- , e uma diminuição na concentração de CO_3^{2-} . Estas reações levam a uma diminuição do pH (expressa como log negativo das concentrações de íons H^+) e o estado de saturação da água do mar em relação aos (CO_3^{2-}), o que resulta num processo conhecido como acidificação oceânica (CALDEIRA; WICKETT, 2005). A absorção de C_{ant} pelos oceanos já causou uma queda de 0,1 unidade do pH médio da superfície oceânica, representando um aumento de aproximadamente 30% na concentração de H^+ (RAVEN *et al.*, 2005).

Desde o final da década de 1980, o pH das águas superficiais do oceano aberto estão acidificando-se continuamente em intervalos de 0,017 a 0,027 unidades de pH por década (BINDOFF *et al.*, 2022). Estas alterações diminuirão significativamente a capacidade de tamponamento dos oceanos. Uma outra consequência do C_{ant} é o aquecimento dos oceanos causado pela absorção de calor pela água do mar, ocasionando o aumento de sua temperatura interna (KLEYPAS *et*

al., 2006). Estima-se que de 2005 a 2017 as camadas do oceano entre 0-700 m e 700-2000 m aqueceram a taxas de $0,33 \pm 0,03$ e $0,25 \pm 0,06$ W m⁻², respectivamente (BINDOFF *et al.*, 2022).

O ecossistema recifal está entre os mais ameaçados do mundo (BINDOFF *et al.*, 2022; HUGHES *et al.*, 2017). O aumento da dissolução e bioerosão nesses ambientes tem impactado a distribuição das espécies de coral e tem levado a mudanças na comunidade (AGOSTINI *et al.*, 2018), não apenas devido a acidificação do oceano (JIANG, L. *et al.*, 2018), mas também devido ao aumento da temperatura superficial do mar decorrente do aquecimento global (KAO *et al.*, 2018). Isso ocorre porque os organismos calcificadores mobilizam o cálcio (Ca²⁺) e carbonatos (CO₃²⁻) presentes na água do mar para formar seus esqueletos e estruturas calcárias (Equação 4) (SREEUSH *et al.*, 2019). A concentração desses elementos na água do mar é um fator crucial para o metabolismo e calcificação nos recifes. No entanto, os ambientes recifais em diversas partes do mundo têm sido afetados por episódios recorrentes de branqueamento e mortalidade após exposição a temperatura extremamente quente da superfície do mar, que persistem por dias durante eventos de ondas de calor marinhas (MHW) (GASPAR *et al.*, 2021; HUGHES *et al.*, 2017).

Desta forma, torna-se de suma importância quantificar os parâmetros do sistema carbonato por meio de monitoramentos de séries temporais, tanto discretas quanto contínuas em alta resolução. O estado do sistema carbonato da água do mar desempenha um papel crucial na regulação da acidez dos oceanos e é um indicador-chave das alterações climáticas. Sua condição pode ser avaliada mediante monitoramento e/ou obtenção indireta de variáveis, incluindo carbono inorgânico dissolvido (DIC), alcalinidade total (TA), pH, estado de saturação da aragonita (Ω_{ar}) e calcita (Ω_{ca}), fator Revelle (RF) e pressão parcial de dióxido de carbono (pCO₂) e parâmetros auxiliares, como temperatura e salinidade. O monitoramento destes parâmetros fornece informações valiosas sobre o estado geral do sistema carbonato, permitindo avaliar os impactos da acidificação dos oceanos e prever mudanças futuras.

1.1.1 Sistema carbonato nos oceanos

O sistema carbonato marinho é uma parte importante do ciclo biogeoquímico do carbono, pois fornece a capacidade tampão ácido-base para a água do mar (RAVEN *et al.*, 2005) , o que mantém o pH das águas oceânicas superficiais ligeiramente alcalino, com um pH global médio de $8,07 \pm 0,02$ (JIANG *et al.*, 2019), além de controlar o fluxo de CO_2 entre a biosfera, a litosfera, a atmosfera e os oceanos (DEVRIES, 2022).

O sistema carbonato é regido pelo equilíbrio termodinâmico de uma série de reações químicas que se iniciam com a dissolução do dióxido de carbono ($CO_{2(g)}$) na água do mar, formando uma mistura de dióxido de carbono aquoso ($CO_{2(aq)}$) e de ácido carbônico (H_2CO_3) (Equação 1). A soma das concentrações de $[CO_{2(aq)}]$ e $[H_2CO_3]$ é representada pela concentração da espécie hipotética $[CO_{2(aq)}^*]$, devido a dificuldade analítica de diferenciá-las (ZEEBE; WOLF-GLADROW, 2001) . A rápida dissociação do H_2CO_3 resulta na liberação do íon bicarbonato (HCO_3^-) e um próton (H^+) (Equação 2). Em seguida, o HCO_3^- se dissocia, liberando o íon carbonato (CO_3^{2-}) e H^+ (Equação 3) (MILLERO, 2007). O íon carbonato (CO_3^{2-}) pode ainda reagir com o íon cálcio (Ca^{2+}) formando o carbonato de cálcio ($CaCO_{3(s)}$) (Equação 4).



Onde, K_0 é o coeficiente de solubilidade do CO_2 na água do mar (Equação 5), K_1 e K_2 (Equações 6 e 7) são constantes de equilíbrio estequiométrico e K_{ps} é a solubilidade aparente na água do mar (Equação 8). As constantes de equilíbrio são

influenciadas pela temperatura, salinidade e pressão (MILLERO, 1995, 2007; ZEEBE; WOLF-GLADROW, 2001).

$$K_0 = \frac{[CO_2^*]}{fCO_2} \quad (5)$$

$$K_1 = \frac{[HCO_3^-][H^+]}{CO_2} \quad (6)$$

$$K_2 = \frac{[CO_3^{2-}][H^+]}{HCO_3^-} \quad (7)$$

$$K_{ps} = \frac{[Ca^{2+}]}{[CO_3^{2-}]} \quad (8)$$

Onde as quantidades entre colchetes são concentrações em mol por kg de solução ($mol\ kg_{soln}^{-1}$). $f(CO_2)$ representa a fugacidade do dióxido de carbono na fase gasosa em μatm .

O estado de saturação do $CaCO_3$ (Ω) na água do mar é expresso por (Equação 9):

$$\Omega = \frac{[Ca^{2+}] \times [CO_3^{2-}]}{K_{ps}}, \quad (9)$$

onde $[Ca^{2+}]$ e $[CO_3^{2-}]$ são as concentrações dos íons de cálcio e carbonato dissolvidos na água do mar, respectivamente, e K_{ps} refere-se a solubilidade aparente na água do mar. Os estados de saturação de $CaCO_3$ (Ω) na água do mar com relação as formas minerais da aragonita e calcita podem estar supersaturados ($\Omega > 1$), favorecendo a precipitação de $CaCO_3$, subsaturados ($\Omega < 1$), o que promove a dissolução de $CaCO_3$, e estando em equilíbrio quando $\Omega = 1$ (ZEEBE; WOLF-GLADROW, 2001).

Para caracterizar os parâmetros do sistema carbonato na água do mar, isto é, carbono inorgânico dissolvido (DIC), alcalinidade (TA), pH, pCO_2 , $[CO_2]$, $[HCO_3^-]$ e $[CO_3^{2-}]$, é necessário a medição de pelo menos dois parâmetros para uma dada temperatura, salinidade e pressão (ZEEBE; WOLF-GLADROW, 2001). Assim, utilizando programas como o Excel CO2SYS (PIERROT; WALLACE, 2006) e pacote

Seacarb em R (RIEBESSELL; GATTUSO, 2015) , entre outros (ORR; EPITALON; GATTUSO, 2015).

O carbono inorgânico dissolvido (DIC; também denotado como TCO_2 ou C_T , por exemplo) é o somatório de todas as formas do carbono inorgânico: o CO_2 aquoso ou dissolvido, ácido carbônico (H_2CO_3), bicarbonatos (HCO_3^-) e carbonatos (CO_3^{2-}) (Equação 10) (ZEEBE; WOLF-GLADROW, 2001).

$$\text{DIC} = [\text{CO}_2] + [\text{H}_2\text{CO}_3] + [\text{HCO}_3^-] + [\text{CO}_3^{2-}] \quad (10)$$

Em águas marinhas com um pH típico de 8,2, a especiação entre $[\text{CO}_2^*_{(aq)}]$, $[\text{HCO}_3^-]$ e $[\text{CO}_3^{2-}]$ é de 0,5%, 89% e 10,5%, respectivamente (ZEEBE, 2012). Assim, a Equação 10 pode ser simplificada como indicado por Libes (2009) (Equação 11):

$$\text{DIC} = [\text{HCO}_3^-] + [\text{CO}_3^{2-}] \quad (11)$$

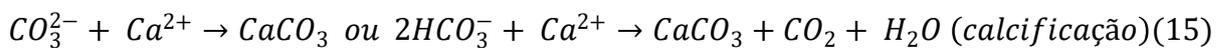
A alcalinidade total (TA) é outro parâmetro importante na descrição do sistema carbonato. Ela está relacionada com o balanço de cargas na água do mar, sendo definida como a concentração de todas as bases que podem aceitar H^+ ou capazes de realizar o efeito de tamponamento da água do mar (ZEEBE; WOLF-GLADROW, 2001). A TA pode ser expressa pela seguinte equação:

$$\begin{aligned} \text{TA} = & [\text{HCO}_3^-] + 2 [\text{CO}_3^{2-}] + [\text{B(OH)}_4^-] + [\text{B(OH)}_4^-] + [\text{HPO}_4^{2-}] + 2 [\text{PO}_4^{3-}] + \\ & [\text{H}_3\text{SiO}_4^-] + 2 [\text{H}_2\text{SiO}_4^{2-}] + [\text{NH}_3] - [\text{H}^+] + [\text{OH}^-] + \\ & [\textit{outras bases conjugadas de ácidos fracos}] \end{aligned} \quad (12)$$

Cerca de 96% da TA é contribuída pela alcalinidade carbonática (CA), representada pelo HCO_3^- e CO_3^{2-} (LIBES, 2009) . TA e DIC são quantidades relativamente conservativas, ou seja, as suas concentrações ($\mu\text{mol}\cdot\text{kg}^{-1}$) não são afetadas por alterações de pressão ou temperatura em um sistema fechado, por

exemplo, e obedecem à lei da mistura linear (ZEEBE, 2012) . Isso implica, por exemplo, que DIC e TA não são afetadas pelo processo de mistura de diferentes massas de água (WOLF-GLADROW *et al.*, 2007).

Os principais processos responsáveis pela entrada do CO₂ no oceano são as bombas biológica e de solubilidade (LIBES, 2009; MILLERO, 2013) . A bomba biológica pode ser subdividida em bomba de carbono orgânico (Equações 13 e 14), que é regida pela produção de matéria orgânica particulada (POM) durante a fotossíntese nas águas superficiais da camada fótica e pela matéria orgânica dissolvida (DOM) durante a respiração (remineralização) em toda a coluna de água, e pela bomba de carbonato de cálcio (Equações 15 e 16), que é governada pela incorporação biológica de carbono nas conchas de carbonato de cálcio e sua subsequente dissolução. A bomba biológica sequestra o carbono para o interior dos oceanos em escalas que variam de meses a séculos. A bomba de solubilidade, por sua vez, está relacionada a entrada de CO₂ nos oceanos por meio de processos físicos que transportam CO₂ entre a atmosfera e oceano e entre as massas de água. Sua eficiência depende da temperatura, que afeta a solubilidade do CO₂, das reações químicas envolvendo o CO₂ na água do mar e da estratificação térmica do oceano (LIBES, 2009).



No ambiente recifal o sistema carbonato marinho pode ser afetado por diversos processos de origem abiótica, como variações de maré e aportes continentais, bem como por processos de origem biológica, como a fotossíntese, respiração, calcificação e dissolução de CaCO₃. A fotossíntese (durante o dia) e a dissolução do carbonato de CaCO₃ (durante a noite) aumentam o pH da água do

mar, enquanto a respiração (durante a noite) e a precipitação do carbonato de cálcio (durante o dia) diminuem o pH da água do mar. Assim, o equilíbrio relativo do metabolismo líquido do carbono orgânico (produção líquida da comunidade; NCP: fotossíntese menos respiração) e do metabolismo líquido do carbono inorgânico (calcificação líquida da comunidade; NCC: calcificação menos dissolução de CaCO_3) são os principais processos biológicos que definem a variabilidade diária do pH (ALBRIGHT; LANGDON; ANTHONY, 2013; CYRONAK *et al.*, 2018, 2020; PAGE *et al.*, 2016; SHAW *et al.*, 2015). Na NCP o balanço entre fotossíntese (Equação 1) e respiração (Equação 2) o DIC varia ± 1 para cada mol de carbono orgânico (CH_2O) produzido ou consumido, sem alterações significativas na alcalinidade total (TA). Enquanto que no NCC, o balanço entre a calcificação (Equação 3) e a dissolução de CaCO_3 (Equação 4) o DIC varia ± 1 e a AT varia ± 2 (CYRONAK *et al.*, 2018; SHAW *et al.*, 2015; ZEEBE; WOLF-GLADROW, 2001).

1.2 RESERVA BIOLÓGICA DO ATOL DAS ROCAS

Reconhecido pela Unesco como um patrimônio da humanidade e único atol do Oceano Atlântico Sul, o recife biogênico de Atol das Rocas pode ser considerado um atol oceânico, pois possui uma plataforma elíptica e circular, tem um anel recifal constituído com a predominância de algas calcárias e moluscos vermetídeos, além dos corais escleractínios (KIKUCHI, 1994). Esse atol se desenvolveu no topo de montes vulcânicos submersos cuja base encontra-se a mais de 4000 metros de profundidade no assoalho oceânico, possui uma laguna rasa e ilhas arenosas no lado do platô recifal oposto ao que recebe o vento predominante (como nos atóis caribenhos) e uma maior largura do anel recifal na porção barlavento (SOARES *et al.*, 2009). Transformado em uma unidade de conservação da categoria Reserva Biológica (REBIO) em 1979, cujo objetivo é proteger integralmente o Atol e águas circundantes de até 1.000 metros de profundidade, a REBIO não é aberta ao público, sendo permitido apenas o monitoramento ambiental, o patrulhamento e estudos científicos.

1.3 OBJETIVO GERAL

O principal objetivo deste trabalho foi analisar a estrutura (interna e externa) do sistema carbonato na Reserva Biológica Atol das Rocas (REBIO), Atlântico tropical, e identificar fatores que indiquem a influência do aumento das emissões antrópicas de CO₂ no equilíbrio do ecossistema desta REBIO.

1.3.1 Objetivos específicos

- Observar processos de calcificação através da variação temporal (diurna) da saturação de aragonita e variação do pH;
- Identificar os principais processos que afetem o equilíbrio do sistema carbonato em ambiente recifal oceânico;
- Identificar processos bióticos e abióticos que influenciem na dinâmica diurna do sistema carbonato na área interna do Atol das Rocas;
- Caracterizar a distribuição do sistema carbonato em águas do entorno do atol;
- Estimar o carbono antrópico (C_{ant}) e identificar um provável processo de acidificação nas massas de água da região do Atol das Rocas, desde a era pré-industrial (~1750) até 2012;
- Contribuir para a disponibilização e ampliação de base dados sobre a dinâmica do sistema carbonato em recifes oceânicos, visando subsidiar estudos futuros e ações de conservação.

2 ARTIGO 1 – PROPRIEDADES DO SISTEMA CARBONATO NA REGIÃO DO ATOL DAS ROCAS, ATLÂNTICO SUL OCIDENTAL: CO₂ ANTRÓPICO E ESTIMATIVA DE ACIDIFICAÇÃO

2.1 INTRODUÇÃO

O oceano é um importante sumidouro das emissões antropogênicas de dióxido de carbono (CO_2). De acordo com Friedlingstein *et al.* (2022), aproximadamente 170 ± 20 Gt de carbono foram absorvidos pelos oceanos desde 1850, equivalente a 26% das emissões de carbono antropogênico (C_{ant}). Esse sumidouro global de carbono é resultado dos fluxos de CO_2 na interface ar-mar. Assim, uma série de reações químicas se iniciam com a dissolução de $CO_{2(g)}$ na água do mar, formando uma mistura contendo dióxido de carbono aquoso ($CO_{2(aq)}$) e ácido carbônico (H_2CO_3) ($CO_{2(aq)}^*$). O $CO_{2(aq)}^*$ se dissocia rapidamente em íon bicarbonato ($HCO_{3(aq)}^-$) e um próton ($H_{(aq)}^+$), e em seguida, se dissocia em íon carbonato ($CO_{3(aq)}^{2-}$) e mais um próton ($H_{(aq)}^+$) (MILLERO, 2007).

Essas reações químicas são responsáveis pelo equilíbrio químico do sistema carbonato marinho, sendo fundamentais para manutenção do pH da água do mar com características ligeiramente alcalinas (ZEEBE; WOLF-GLADROW, 2001), com uma média global de $8,07 \pm 0,02$ (JIANG *et al.*, 2019). No entanto, a absorção contínua de C_{ant} tem levado a uma diminuição do pH da água do mar (ou aumento das concentrações de H^+), reduzindo as concentrações de CO_3^{2-} e os estados de saturação do carbonato de cálcio (Ω_{ar}). Desde a Revolução Industrial (~1750), estima-se que o pH da superfície dos oceanos tenha diminuído em ~0,1 unidades de pH (DONEY *et al.*, 2009; GATTUSO *et al.*, 2015), um processo conhecido como acidificação oceânica (CALDEIRA; WICKETT, 2005).

Essas mudanças afetam a capacidade de tamponamento do CO_2 nos oceanos (RIEBESSELL; KÖRTZINGER; OSCHLIES, 2009), frequentemente medida pelo fator Revelle (RF) (REVELLE; SUESS, 1957). O RF mede a mudança na pressão parcial de CO_2 na água do mar devido a uma mudança no carbono inorgânico total (DIC), sendo inversamente proporcional à capacidade de tamponamento da água do mar. Nas águas tropicais quentes de baixa latitude, o RF

é tipicamente em torno de 9, enquanto no Oceano Antártico pode chegar até 15, diminuindo com a profundidade. A média global do RF é aproximadamente 10, e seus valores atuais são cerca de uma unidade mais altos do que no oceano pré-industrial (SABINE *et al.*, 2004).

Os esforços da comunidade científica para caracterizar o sistema carbonato têm aumentado diante do atual cenário de mudanças climáticas e acidificação oceânica (CARVALHO-BORGES *et al.*, 2018; GOYET; GONÇALVES; TOURATIER, 2009). Melhorar a compreensão dos processos que afetam as distribuições de carbono inorgânico dissolvido (DIC) e alcalinidade (TA) é particularmente importante, principalmente, para estimar C_{ant} que é uma pequena parte da composição do DIC. O C_{ant} não pode ser medido diretamente, com isso diversos métodos têm sido aplicados para quantificá-lo (por exemplo, RÍOS *et al.*, 2012; TOURATIER; AZOUZI; GOYET, 2007; WAUGH *et al.*, 2006; WAUGH; HAINE; HALL, 2004). Cada um dos métodos terá pontos fortes e fracos. No presente estudo, utilizamos o método TrOCA (TOURATIER; AZOUZI; GOYET, 2007), que é conhecido por sua simplicidade e robustez com aplicação fiável em várias regiões oceânicas (por exemplo, CARVALHO-BORGES *et al.*, 2018; GOYET; GONÇALVES; TOURATIER, 2009; HASSOUN *et al.*, 2015; NADIA *et al.*, 2023).

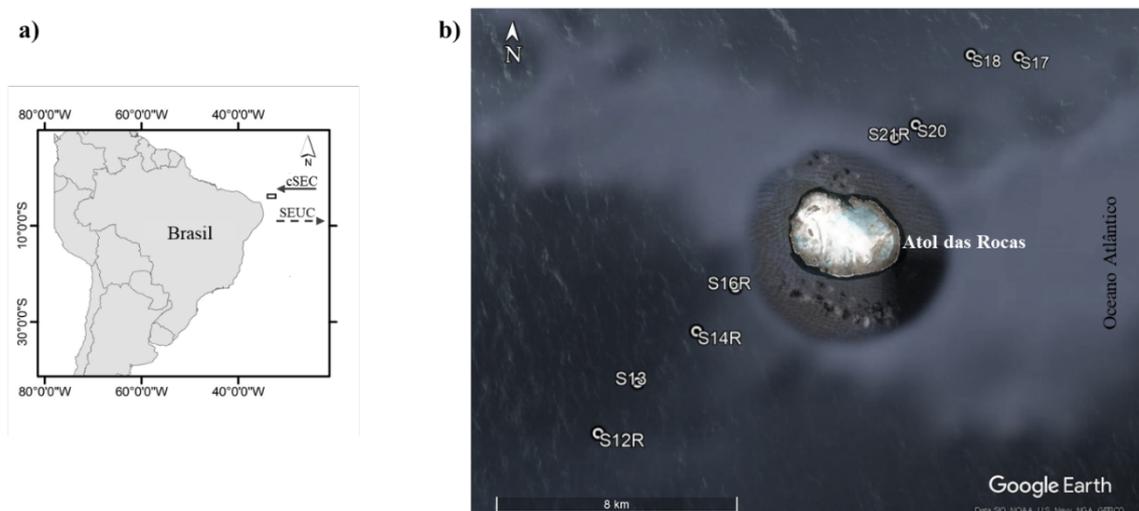
A região do Atol das Rocas é uma área marinha protegida (MPA) no Atlântico Sul Ocidental. Estudos indicam que esta área atua como fonte de CO_2 para a atmosfera (por exemplo, ARAUJO *et al.*, 2019; CARVALHO *et al.*, 2017; GUIMARÃES; MONTES; LEFÈVRE, 2024). Contudo, o sistema carbonato e processo de acidificação oceânica nessa região do atol ainda são poucos estudados. Desta forma, este trabalho visou investigar o sistema carbonato marinho com base em dados coletados durante um cruzeiro oceanográfico do projeto Camadas Finas (CFII-2012), realizado em 2012, desde a superfície até 500 m de profundidade no entorno do Atol das Rocas. Assim, os principais objetivos desta pesquisa foram (i) caracterizar o sistema carbonático marinho, (ii) quantificar o carbono antropogênico (C_{ant}) através do traçador TrOCA e (iii) avaliar o estado de acidificação desde a era pré-industrial até 2012.

2.2 MATERIAIS E MÉTODOS

2.2.1 Área de estudo

A área de estudo está localizada na Reserva Biológica do Atol das Rocas, Atlântico Sul Ocidental (3°51' S, 33°49' W, Figura 1). O atol fica localizado na Zona Econômica Exclusiva (ZEE) em águas oligotróficas. A região é influenciada pelos ventos alísios de sudeste. As águas superficiais do atol são influenciadas pelo fluxo para oeste do ramo central da Corrente Sul Equatorial (cSEC) e, em subsuperfície, pelo fluxo para leste da Subcorrente Sul Equatorial (SEUC) (COSTA DA SILVA *et al.*, 2021; TCHAMABI *et al.*, 2017). A cSEC apresenta sua máxima intensidade entre março e julho, com velocidades em torno de $0,35 \text{ m s}^{-1}$, enfraquecendo entre agosto e fevereiro (TCHAMABI *et al.*, 2017). A SEUC possui uma extensão vertical de 200 a 500 m (SCHOTT *et al.*, 2003), transportando água rica em oxigênio para o oeste (STRAMMA; SCHOTT, 1999). A região do entorno do atol, principalmente em seu lado oeste, é caracterizada pela ocorrência do “efeito ilha”, onde é notada uma elevada produtividade primária nas águas em subsuperfície (JALES *et al.*, 2015; TCHAMABI *et al.*, 2017).

Figura 1 – (a) Localização do Atol das Rocas (retângulo aberto) com as setas indicando as direções das correntes oceânicas: cSEC, Corrente Equatorial Sul Central; SEUC, Subcorrente Equatorial Sul. (b) Localização das estações de amostragem nos transectos sudoeste (SW; S12R, S13, S14R e S16R) e nordeste (NE; S17, S18, S20 e S21R) como parte do projeto “Camadas Finas II” (CFII – 2012)



Fonte: Adaptado de Almeida *et al.* (2023).

De acordo com as propriedades termohalinas, são descritas três massas de água entre 0 e ~500 m de profundidade para essa região do Atlântico Sul Ocidental: a Água Tropical Superficial (ATS), a Água Subtropical Subsuperficial (ASS), Água Central do Atlântico Sul (ACAS) (NADW) (COSTA DA SILVA *et al.*, 2021; SCHOTT; FISCHER; STRAMMA, 1998; STRAMMA; SCHOTT, 1999). Na camada superficial encontra-se a ATS com temperaturas em cerca de 27 °C. Em subsuperfície, abaixo da ATS, está a ASS, que é caracterizada por um máximo de salinidade, localizada a cerca 100 m de profundidade. A ASS é formada na região de alta evaporação na transição trópicos/subtrópicos por subducção (STRAMMA; ENGLAND, 1999). A ACAS é caracterizada pela relação quase linear entre temperatura e salinidade, provavelmente, tem origem a partir do Atlântico Sul meridional e do Oceano Índico Sul, fluindo para o norte com a Corrente de Benguela e depois para o oeste em direção ao Atlântico tropical transportada pela cSEC (STRAMMA; SCHOTT, 1999).

2.3.2 Amostragem e análises

A amostragem foi conduzida entre 17 de setembro a 1° de outubro de 2012, durante a estação seca, a bordo do navio de pesquisa Cruzeiro do Sul (navio hidroceanográfico NHOH-38), em oito estações distribuídas ao longo de dois transectos (sudoeste, SW; e nordeste, NE) no entorno do Atol das Rocas (3°51' S, 33°49' W), localizado no Atlântico Sul Ocidental (Figura 1). Os transectos foram definidos de acordo com a direção e intensidade da cSEC no local. Esse cruzeiro foi realizado como parte do Projeto Camadas Finas (CFII-2012), uma parceria entre o Departamento de Oceanografia da Universidade Federal de Pernambuco (DOCEAN – UFPE) e da Diretoria de Hidrografia e Navegação da Marinha do Brasil (DHN).

Perfis verticais dos parâmetros físico-químicos (isto é, temperatura, salinidade, oxigênio dissolvido e fluorescência) foram realizados desde a superfície até aproximadamente 500 m de profundidade usando uma sonda CTD (condutividade, temperatura e profundidade) Seabird SBE911plus com sensores auxiliares de oxigênio dissolvido (DO; $\mu\text{mol kg}^{-1}$) e fluorescência para determinação de clorofila a (Chl-a; mg m^{-3}). Durante o cruzeiro CFII-2012, para calibrar os sensores CTD para o DO e determinar as concentrações de alcalinidade total (TA) e carbono inorgânico dissolvido (DIC) foram coletadas amostras de água *in situ* utilizando uma roseta com

garrafas Niskin de 5 L na superfície, na profundidade máxima de Chl-a (PMC), no topo, no meio e na base da termoclina e na zona de mínimo de oxigênio (ZMO).

As amostras para determinação de DO foram analisadas no laboratório do navio hidroceanográfico NHOH-38, de acordo com o método de Winkler, modificado por Strickland e Parsons (1972).

Para a determinação da TA e DIC, as amostras foram preservadas com cloreto de mercúrio (HgCl_2) e analisadas posteriormente. As medições foram realizadas por titulação potenciométrica em uma célula fechada (Edmond 1970), seguindo o método descrito por Dickson e Goyet (1994). A precisão de TA e DIC foi avaliada utilizando material de referência certificado (CRM, Scripps Institution of Oceanography, San Diego, CA, EUA), sendo de $\pm 2,53 \mu\text{mol kg}^{-1}$ e $\pm 1,0 \mu\text{mol kg}^{-1}$, respectivamente.

Para estimar os valores de TA ao longo da coluna de água até 500 m de profundidade no entorno do Atol das Rocas, foi utilizada a equação descrita por Silva *et al.* (2019) (Equação 2.1). Além disso, para estimar os valores de DIC, foi gerada uma equação de regressão linear com base em dados de temperatura, salinidade e oxigênio dissolvido, obtidos durante o Cruzeiro CFII-2012, nas regiões do Atol das Rocas e Fernando de Noronha ($n= 12$).

$$\text{TA} = 193,18 + (60,42 \times \text{salinidade}) + (-1,63 \times \text{temperatura}) + (0,20 \times \text{DO})$$

(2.1),

onde a temperatura é medida em graus Celsius ($^{\circ}\text{C}$) e oxigênio dissolvido (DO) é medida em micromoles por quilograma ($\mu\text{mol kg}^{-1}$). Os erros associados a TA (Equação 2.1) é $\pm 0,06$.

2.3.4 Cálculo do sistema carbonato

Para o cálculo do sistema carbonato na região do Atol das Rocas foram utilizados os dados estimados de TA e DIC, além dos dados medidos de temperatura e salinidade utilizando programa Excel CO2SYS (PIERROT; WALLACE, 2006). Foram empregadas as constantes de dissociação do ácido carbônico K1 e K2 de Mehrbach *et al.* (1973) reajustadas por Dickson e Millero (1987) e o K_2SO_4 para o íon bissulfato de Dickson (1990). Assim, foram obtidos os valores do fator Revelle, estado de saturação da aragonita (Ω_{Ar}), estado de saturação da calcita (Ω_{Ca}), íons bicarbonato (HCO_3^-) e carbonato (CO_3^{2-}), fugacidade do CO_2 (fCO_2 : equivale a pCO_2 corrigida para o comportamento não ideal do gás; PFEIL *et al.*, 2013) e pH.

2.3.5 Outros parâmetros derivados

Utilizando o software Ocean Data View® (SCHLITZER, 2018), foram derivados os seguintes parâmetros acessórios: uso aparente de oxigênio (AOU, $\mu\text{mol kg}^{-1}$), saturação de oxigênio (%DO), temperatura potencial (θ , °C) e anomalia de densidade potencial (σ_θ , kg m^{-3}). Os dados de AOU e %DO foram gerados utilizando o conjunto de dados de profundidade (m), temperatura (°C), salinidade (PSU) e oxigênio dissolvido ($\mu\text{mol kg}^{-1}$). Os valores de θ (°C) e σ_θ (kg m^{-3}) foram derivados a partir das equações termodinâmicas TEOS-10 da água do mar.

2.3.6 Identificação das massas de água

Para identificar as massas de água entre 0-500 m de profundidade baseou-se na temperatura conservativa da massa de água (Θ) e salinidade absoluta (S_A) (SCHOTT; FISCHER; STRAMMA, 1998; STRAMMA; SCHOTT, 1999). Para geração dos perfis, tanto verticais quanto superficiais, empregou-se o software Ocean Data View® (SCHLITZER, 2018). Os conjuntos de dados foram interpolados usando a grade de Análise Variacional de Interpolação de Dados (DIVA).

2.3.7 Método TrOCA

O carbono antropogênico (C_{ant}) na água do mar pode ser calculado usando o método TrOCA (Traçador combinando oxigênio, carbono e alcalinidade total) proposto por Touratier e Goyet (2004a) e Touratier e Goyet (2004b), e atualizado por Touratier et al. (2007). O conceito de determinação de C_{ant}^{Troca} baseia-se nas razões de Redfield, isto é, C:N:P:O = 106:16:1:-138 (REDFIELD, 1934, 1958). O TrOCA consiste na definição de um traçador quase conservativo que combina as concentrações de oxigênio dissolvido (DO), carbono inorgânico dissolvido (DIC) e alcalinidade (TA). Esse método parte do princípio que DO e TA não são afetados pela penetração do carbono antropogênico. Assim, segundo Touratier et al., 2007, a concentração C_{ant}^{Troca} pode ser estimada utilizando a equação 2.2:

$$C_{ant}^{Troca} = \frac{DO + 1,279 * (DIC - 0,5 * TA) - e^{\left[7,511 - (0,01087 * \theta) - \left(\frac{7,81 * 10^5}{TA^2}\right)\right]}}{1,279} \quad (2.2),$$

onde θ é a temperatura potencial. DO, DIC e TA são expressos em $\mu\text{mol kg}^{-1}$. De acordo com Touratier et al. (2007), a incerteza estimada para este método é de aproximadamente $6 \mu\text{mol kg}^{-1}$.

A camada superficial do oceano não foi incluída na estimativa do C_{ant} , pois o conteúdo de carbono dessas águas é influenciado por processos biológicos e trocas de CO_2 na interface mar-ar (TOURATIER et al., 2007; TOURATIER et al., 2016).

2.3.8 Avaliação de acidificação

Para calcular o estado de acidificação da água do mar desde o período pré-industrial (~1750) até 2012 foi calculado primeiro o $\text{DIC}_{\text{preind}}$. Ele foi obtido subtraindo a fração antropogênica calculada (C_{ant}) do DIC estimado para o ano de 2012 (DIC_{2012}) ao longo da coluna de água (Eq. 3.3). Em seguida, assumindo que TA está em condição de estado estacionário (TOURATIER; GOYET, 2004b) e substituindo os valores do DIC_{2012} por $\text{DIC}_{\text{preind}}$ nos parâmetros de entrada do programa Excel CO2SYS (PIERROT; WALLACE, 2006) foi possível determinar os parâmetros do

sistema carbonato referente ao período pré-industrial, isto é, pH_{preind} , $\Omega_{(Ca\ ou\ Ar)preind}$, RF_{preind} e $fCO_{2preind}$ (Equações 2.4, 2.5, 2.6 e 2.7, respectivamente).

$$DIC_{preind} = DIC_{2012} - C_{ant} \quad (2.3)$$

$$\Delta pH = pH_{2012} - pH_{(preind)} \quad (2.4)$$

$$\Delta \Omega_{(Ca\ ou\ Ar)} = \Omega_{(Ca\ ou\ Ar)_{2012}} - \Omega_{(Ca\ ou\ Ar)_{preind}} \quad (2.5)$$

$$\Delta RF = RF_{2012} - RF_{preind} \quad (2.6)$$

$$\Delta fCO_2 = fCO_{2_{2012}} - fCO_{2_{preind}} \quad (2.7)$$

2.3.8 Análises dos dados

Foi realizada a análise de variância permutacional multivariada (PERMANOVA), em um nível de significância de 5% com 999 permutações. A PERMANOVA foi utilizada para testar as diferenças entre as massas de água e/ou lados do atol com relação aos parâmetros ambientais, como clorofila *a*, temperatura, salinidade, oxigênio dissolvido, uso aparente do oxigênio (AOU), carbono inorgânico dissolvido (DIC), alcalinidade (TA), estados de saturação da aragonita (Ω_{Ar}) e calcita (Ω_{Ca}), pH, fator Revelle, CO_2 e fCO_2 . As análises foram realizadas usando o R Studio (R Core Team, 2022).

2.4 RESULTADOS

2.4.1 Equação empírica para estimativa de valores de carbono inorgânico dissolvido

Os valores de DIC medidos *in situ* durante o Cruzeiro CFII-2012 na região do Atol das Rocas e Fernando de Noronha (n= 12) apresentaram correlações significativas com salinidade ($R^2= 0,84$), temperatura ($R^2= 0,98$) e oxigênio dissolvido ($R^2= 0,97$). Desta forma, foi gerada uma equação para o DIC ao longo da coluna de água (Equação 2.8; $R^2= 0,989$).

$$\text{DIC} = 497,05 + (54,15 \times \text{salinidade}) + (-11,82 \times \text{Temperatura}) + (-0,41 \times \text{DO}) \quad (2.8),$$

onde a temperatura é medida em graus Celsius ($^{\circ}\text{C}$) e oxigênio dissolvido (DO) é medida em micromoles por quilograma ($\mu\text{mol kg}^{-1}$). Os erros associados a DIC (Equação 2.8) é $\pm 6,81 \mu\text{mol kg}^{-1}$.

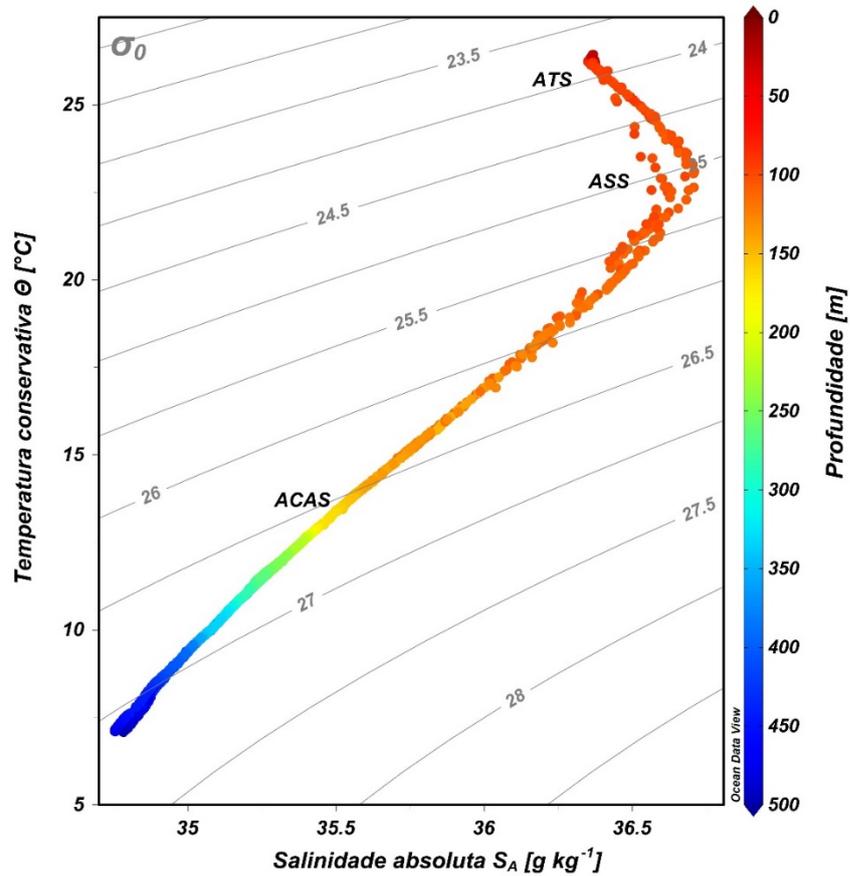
2.4.2 Distribuição das propriedades oceanográficas (temperatura, salinidade, oxigênio dissolvido e clorofila a)

De acordo com as propriedades termohalinas descritas anteriormente para a região, foram identificadas três massas de água entre 0 e 500 m de profundidade: a Água Tropical Superficial (ATS), Água Subtropical Subsuperficial (ASS) e Água Central do Atlântico Sul (ACAS). O diagrama $\theta - S_A$ (temperatura potencial θ – salinidade absoluta S_A) com a identificação da ATS, ASS e ACAS é apresentado na Figura 2. Uma forte estratificação vertical é observada na região e com a presença da termoclina e haloclina entre aproximadamente 95 e 110 m de profundidade (Figura 3). Resultados similares foram descritos por Silva et al. (2019) para a região do Arquipélago de Fernando de Noronha, que fica localizado no mesmo conjunto de ilhas.

A ATS estava situada acima da isopicnal $\sigma_\theta = 24,5 \text{ kg m}^{-3}$, a uma profundidade máxima de aproximadamente 100 m, apresentando características oceanográficas relativamente homogêneas, com salinidades superiores a 36,0 e temperaturas superiores a 25 °C. A ASS encontra-se logo abaixo da ATS, caracterizada por apresentar uma salinidade máxima local ($\sim 36,5$), entre as isopicnais $\sigma_\theta = 24,5 \text{ kg m}^{-3}$ e $\sigma_\theta = 25,5 \text{ kg m}^{-3}$, em uma faixa de profundidade entre aproximadamente 94 a 112 m. Apresentou valores de temperatura entre 20,33 e 25,69 °C. Finalmente, abaixo da ASS encontra-se a ACAS, identificada pelo trecho linear no diagrama $\theta - S_A$, situada entre as isopicnais $\sigma_\theta = 25,5$ a $26,5 \text{ kg m}^{-3}$, abrangendo profundidades de aproximadamente 103 a 500 m. Esta massa de água exibiu uma ampla faixa de temperatura, entre aproximadamente 7 e 21 °C, e salinidade variando entre 34,6 e 36,4 (Figura 2).

As concentrações de oxigênio dissolvido (DO) apresentaram valores mais elevados na camada superficial, variando entre 186,6 e 203,5 $\mu\text{mol kg}^{-1}$ (ATS; $201,9 \pm 2,0 \mu\text{mol kg}^{-1}$), com valores relativamente menores em subsuperfície, variando entre 159,3 e 193,9 $\mu\text{mol kg}^{-1}$ (ASS; $\sim 175,6 \pm 9,0 \mu\text{mol kg}^{-1}$), e mais baixos no fundo, variando entre 103,3 e 167,1 $\mu\text{mol kg}^{-1}$ (ACAS; $122,0 \pm 12,3 \mu\text{mol kg}^{-1}$). O uso aparente do oxigênio (AOU) apresentou baixos valores na ATS, variando entre -3,9 e 18,9 $\mu\text{mol kg}^{-1}$ ($-1,6 \pm 2,6 \mu\text{mol kg}^{-1}$), maiores na ASS, variando entre 10,1 e 62,0 $\mu\text{mol kg}^{-1}$ ($36,7 \pm 13,8 \mu\text{mol kg}^{-1}$), e valores máximos na ACAS, variando entre 51,0 e 186,4 $\mu\text{mol kg}^{-1}$ ($145,7 \pm 18,0 \mu\text{mol kg}^{-1}$). A clorofila *a* apresentou valores intermediários na ATS, variando entre $\sim 0,1$ e $0,9 \text{ mg m}^{-3}$ ($\sim 0,2 \pm 0,1 \text{ mg m}^{-3}$), concentração máxima na ASS na profundidade de clorofila máxima (DCM), com valores entre 0,4 e $1,0 \text{ mg m}^{-3}$ ($0,6 \pm 0,1 \text{ mg m}^{-3}$), e concentrações mínima na ACAS, variando entre ~ 0 e $0,6 \text{ mg m}^{-3}$ ($\sim 0,1 \pm 0,1 \text{ mg m}^{-3}$) (Figura 4; Tabela S01 no Apêndice A).

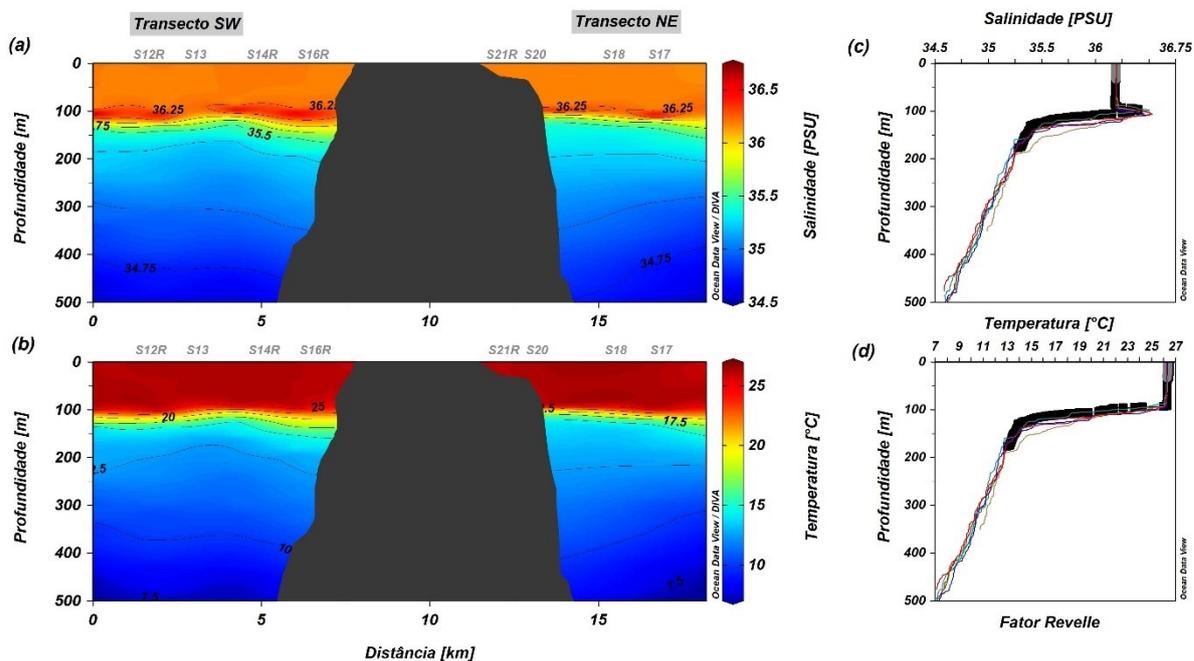
Figura 2 - Diagrama $\theta - S_A$ dos dados de temperatura conservativa θ e salinidade absoluta S_A obtidos durante a campanha oceanográfica do Projeto Camadas Finas em 2012 (CFII-2012) nos transectos SW e NE na região do Atol das Rocas. As linhas cinzas indicam as isopicnais de densidade potencial (σ_θ , kg m^{-3}) referenciados à pressão na superfície estão indicadas



Legenda: Água Tropical Superficial, ATS; Água Subtropical Subsuperficial, ASS; Água Central do Atlântico Sul, ACAS.

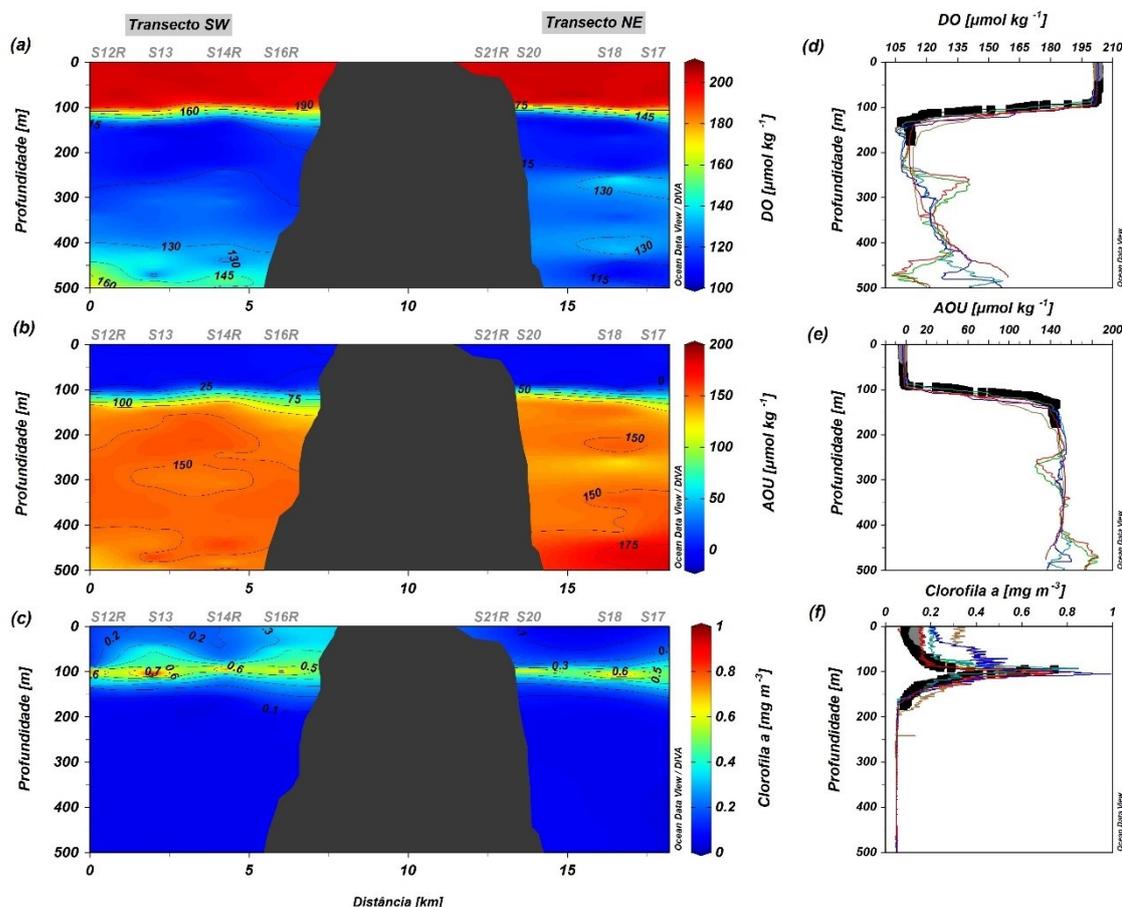
Fonte: O autor (2024).

Figura 3 - Variações longitudinais em (a) salinidade e (b) temperatura (°C) ao longo dos transectos SW e NE entre a superfície e 500 m de profundidade. Perfis verticais de (c) salinidade e (d) temperatura (°C). Os transectos SW e NE são plotados ao longo da distância (em km) de S12R a S17



Fonte: O autor (2024).

Figura 4 - Variações longitudinais em (a) DO ($\mu\text{mol kg}^{-1}$), (b) AOU ($\mu\text{mol kg}^{-1}$) e (c) clorofila a (mg m^{-3}) ao longo dos transectos SW e NE entre a superfície e 500 m de profundidade. Perfis verticais de (d) DO ($\mu\text{mol kg}^{-1}$), (e) AOU ($\mu\text{mol kg}^{-1}$) e (f) clorofila a (mg m^{-3})



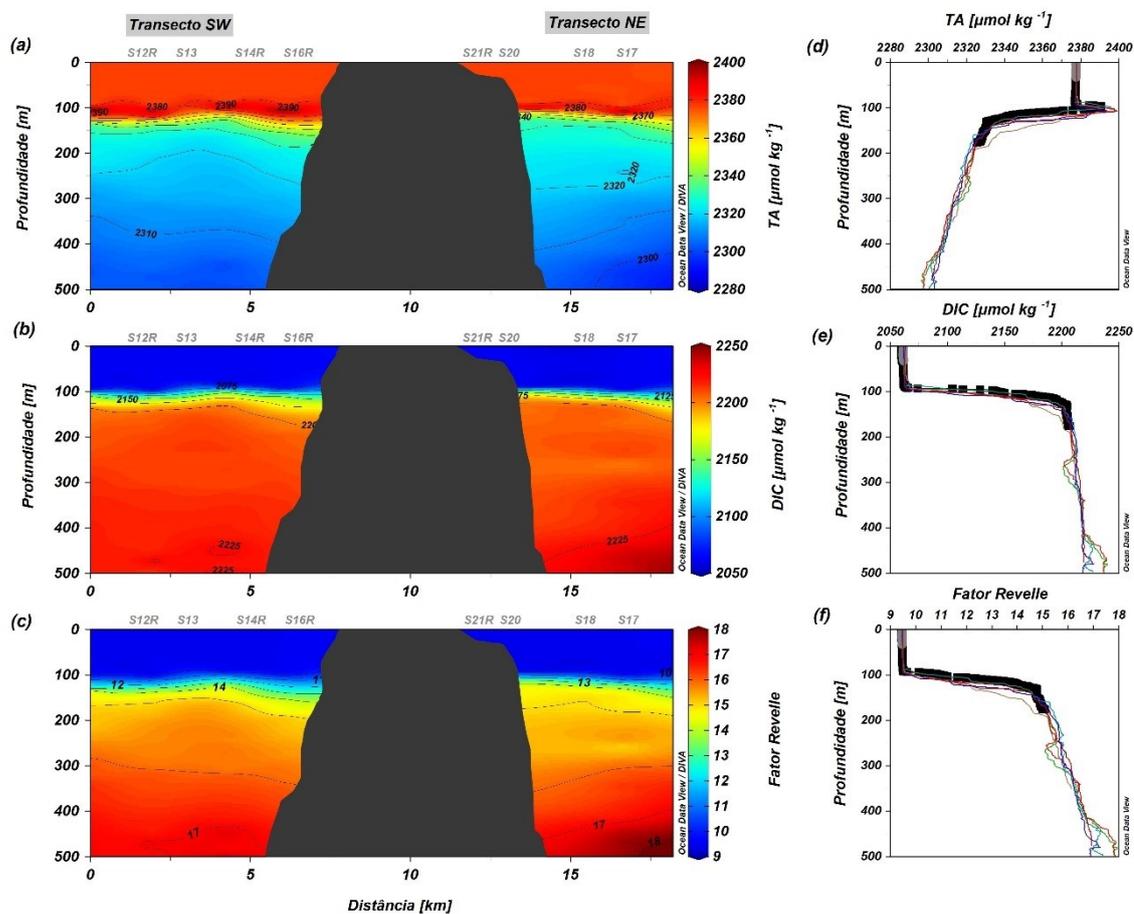
Fonte: O autor (2024).

2.4.3 Parâmetros do sistema carbonato

A distribuição vertical dos parâmetros TA, pH, Ω_{ar} , Ω_{ca} e CO_3^{2-} apresentou os maiores valores na camada superficial, exceto para a TA que apresentou maiores valores em subsuperfície, e menores nas maiores profundidades (500 m). Por outro lado, o DIC, fator Revelle e fCO_2 foram menores na superfície e aumentaram com o aumento da profundidade (Figuras 5 e 6; Tabela S2 no Apêndice A). A TA variou entre 2.296,32 e 2.399,13 $\mu\text{mol kg}^{-1}$, apresentando um perfil similar ao da salinidade ($R^2 \approx 0,99$). O valor médio da TA na camada superficial (ATS) foi de $2.377,71 \pm 1,43$ $\mu\text{mol kg}^{-1}$, com um gradiente vertical relativamente baixo (13,03 $\mu\text{mol kg}^{-1}$). Na zona de salinidade máxima, em subsuperfície (ASS), a concentração média foi de $2.391,40 \pm 4,33$ $\mu\text{mol kg}^{-1}$, com um máximo coincidindo com a base da camada

fótica (topo da termoclina) e um gradiente vertical ligeiramente maior que na superfície ($18,27 \mu\text{mol kg}^{-1}$). Abaixo da termoclina, na ACAS, a concentração média da TA foi de $2.319,12 \pm 16,26 \mu\text{mol kg}^{-1}$, com um gradiente vertical de concentração relativamente alto ($93,91 \mu\text{mol kg}^{-1}$) (Figura 5-a e 5-d). O DIC apresentou um gradiente vertical de concentração crescente, variando entre $2.059,71$ e $2.240,26 \mu\text{mol kg}^{-1}$. A ATS apresentou a concentração média mais baixa ($2.063,06 \pm 4,28 \mu\text{mol kg}^{-1}$), com rápido aumento médio na ASS ($2.128,31 \pm 18,66 \mu\text{mol kg}^{-1}$) e atingindo concentração média mais elevada na ACAS ($2.211,42 \pm 13,44 \mu\text{mol kg}^{-1}$) (Figuras 5-b e 5-e). As concentrações de DIC apresentaram uma alta correlação com o AOU ao longo da coluna de água ($R^2= 0,99$). O fator Revelle (RF) apresentou valores médios menores na ATS ($9,50 \pm 0,05$), levemente maiores na ASS ($10,50 \pm 0,41$) e mais elevados na ACAS ($15,70 \pm 1,23$, respectivamente) (Figuras 5-c e 5-f).

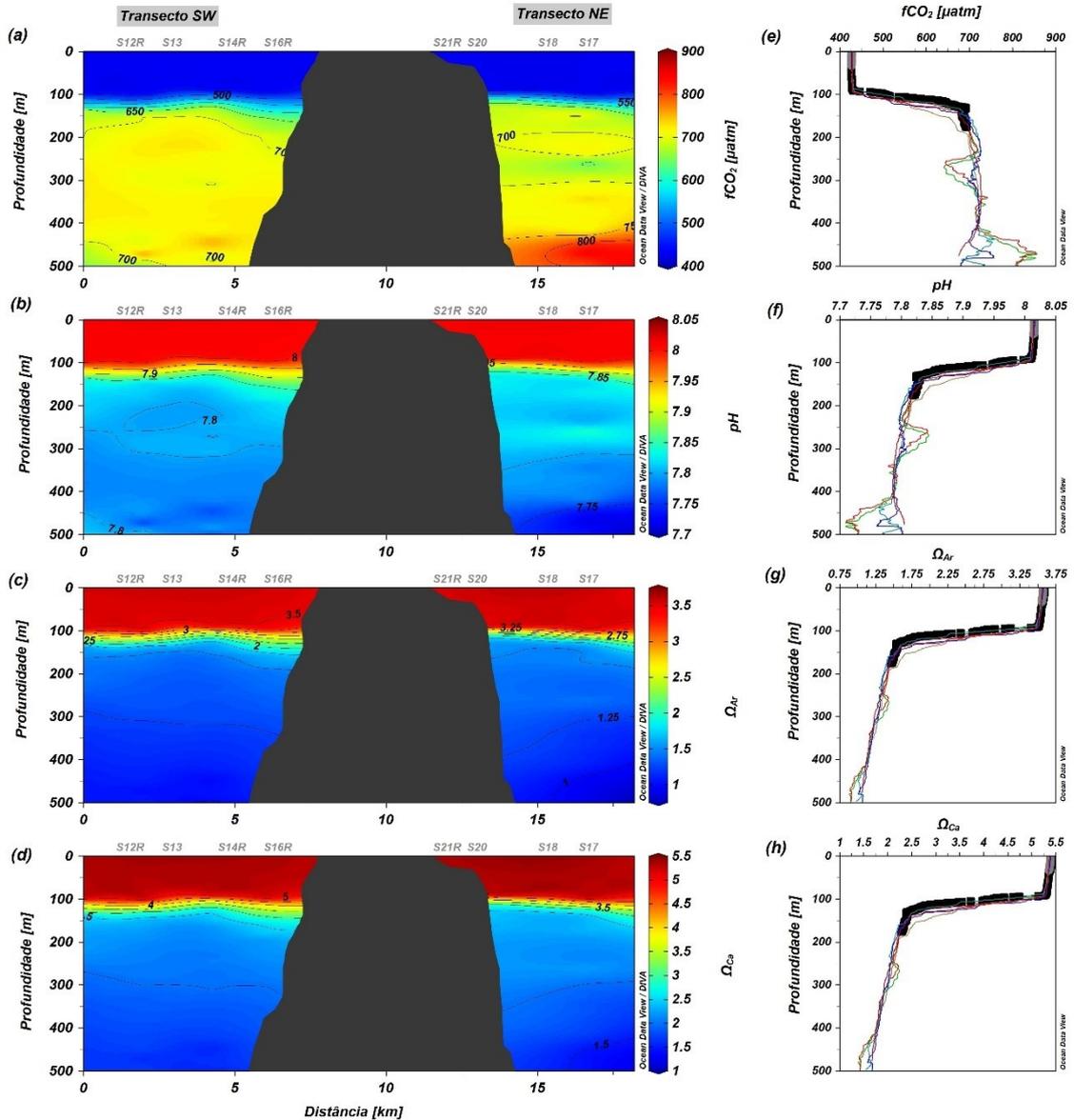
Figura 5 - Variações longitudinais em (a) TA, (b) DIC e (c) fator Revelle ao longo do transectos SW e NE entre a superfície e 500 m de profundidade. Perfis verticais de (d) TA, (e) DIC e (f) fator Revelle



Fonte: O autor (2024).

Na camada superficial (ATS), os valores da $f\text{CO}_2$ variaram entre 426,7 e 457,9 μatm (média = $429,2 \pm 3,4 \mu\text{atm}$). Na camada subsuperficial (ASS), os valores da $f\text{CO}_2$ foram maiores que na ATS, variando entre 444,1 a 519,5 μatm (média = $483,3 \pm 19,2 \mu\text{atm}$). A camada de fundo apresentou os valores mais elevados, com $f\text{CO}_2$ variando de 502,3 a 857,2 μatm (média = $704,1 \pm 49,7 \mu\text{atm}$). O pH apresentou perfis opostos a $f\text{CO}_2$, com maiores valores na ATS ($8,01 \pm 0,00$), com leve diminuição na ASS ($7,97 \pm 0,01$) e menores na ACAS ($7,81 \pm 0,04$) (Figuras 6-b e 6-f). As águas superficiais (ATS) e em subsuperfície (ASS) estão supersaturadas ($\Omega > 1$) em relação as formas dos minerais do carbonato de cálcio (CaCO_3), apresentando valores elevados de Ω_{Ar} ($3,54 \pm 0,04$ e $2,95 \pm 0,21$ respectivamente) e Ω_{Ca} ($5,33 \pm 0,06$ e $4,48 \pm 0,30$, respectivamente), enquanto no fundo (ACAS) está mais próximo do ponto de saturação ($\Omega_{\text{Ar}} = 1,34 \pm 0,29$; $\Omega_{\text{Ca}} = 2,09 \pm 0,45$) (Figuras 6-c-g e 6-d-h).

Figura 6 - Variações longitudinais em (a) $f\text{CO}_2$, (b) pH, (c) Ω_{Ar} e (d) Ω_{Ca} ao longo do transectos SW e NE entre a superfície e 500 m de profundidade. Perfis verticais de (e) $f\text{CO}_2$, (f) pH, (g) Ω_{Ar} e (h) Ω_{Ca}



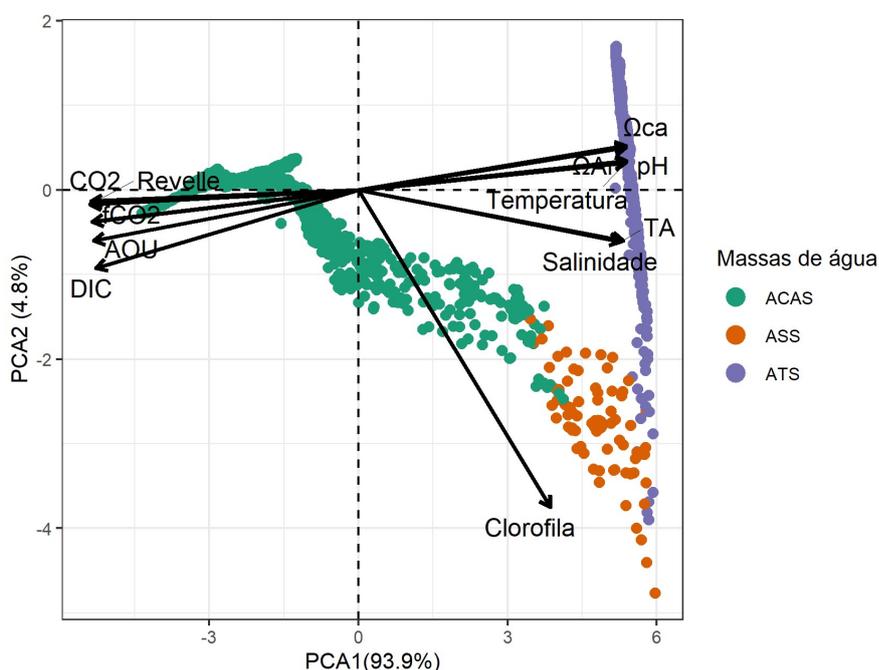
Fonte: O autor (2024).

2.4.4 Análise multivariada

A análise PERMANOVA do conjunto de dados (salinidade, temperatura, AOU, clorofila *a*, TA, DIC, RF, pH, Ω_{Ca} , Ω_{Ar} , HCO_3^- , CO_3^{2-} , e $f\text{CO}_2$) apontou diferenças significativas entre as massas de água ($p < 0,05$). No entanto, não foram observadas diferenças significativas entre os lados sudoeste (SW) e nordeste (NE) do atol. A análise de componente principal 1 e 2 (PCA1 e PCA2) explicou 98,7% da variabilidade dos dados. A PCA1 explicou 93,9% da variância, sendo definida pelas

variáveis do sistema carbonato e parâmetros físico-químico. A PCA2 explicou 4,8% e foi definida principalmente pela clorofila *a*, sendo essa componente associada a produtividade biológica (Figura 7; Tabela S3 no Apêndice A).

Figura 7 - Análise de componentes principais (PCA) de temperatura (°C), salinidade, uso aparente do oxigênio (AOU, $\mu\text{mol kg}^{-1}$), clorofila *a* (mg m^{-3}), pH, fator Revelle, estados de saturação da aragonita (Ω_{Ar}) e calcita (Ω_{Ca}), alcalinidade (TA, $\mu\text{mol kg}^{-1}$) e carbono inorgânico dissolvido (DIC, $\mu\text{mol kg}^{-1}$) ao longo dos transectos SW-NE no entorno do Atol das Rocas durante o cruzeiro Camadas Finas II no ano de 2012 durante o período de estiagem



Fonte: O autor (2024).

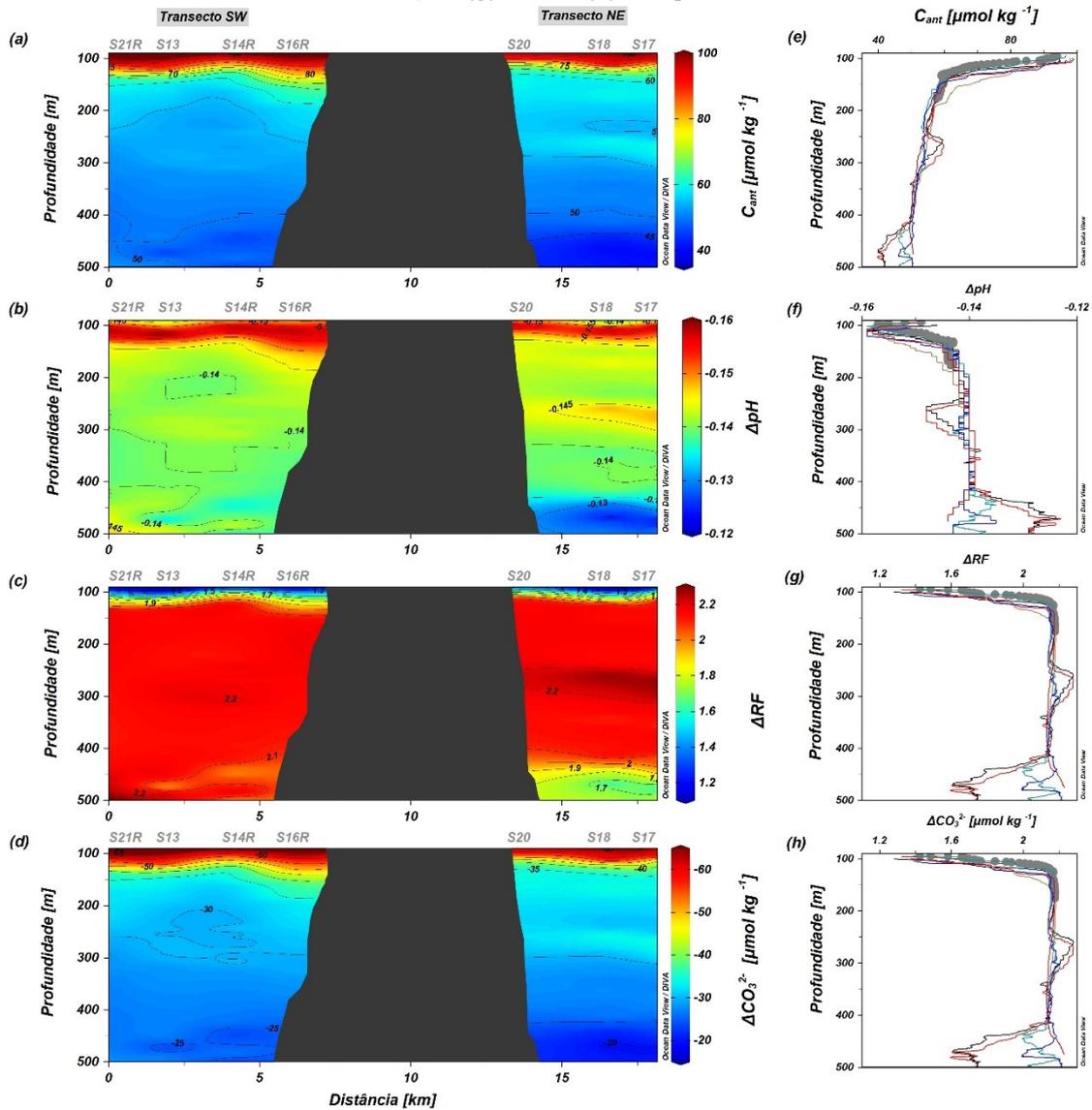
2.4.5 Carbono antropogênico (C_{ant}) e estado de acidificação oceânica

2.4.5.1 Distribuição vertical do Carbono Antropogênico Dissolvido (C_{ant})

A distribuição vertical de C_{ant} da subsuperfície (ASS; ≥ 94 m) até o fundo (ACAS; ≤ 500 m) é apresentada na Figura 8 e Tabela S2 no Apêndice A. O C_{ant} já se distribuiu por toda a extensão das massas de água estudadas. A camada subsuperficial (ASS) apresentou as maiores concentrações de C_{ant} ($94,87 \pm 2,57 \mu\text{mol kg}^{-1}$), atingindo as menores concentrações nas águas mais profundas (ACAS=

$54,94 \pm 8,16 \mu\text{mol kg}^{-1}$). O C_{ant} apresentou uma correlação negativa com o fator Revelle, com coeficiente de determinação (R^2) igual a 0,68 e 0,97 na ASS e ACAS, respectivamente.

Figura 8 – Variações longitudinais em (a) CO_2 antropogênico (C_{ant}), (b) ΔpH , (c) ΔRF e (d) ΔCO_3^{2-} ao longo do transectos SW e NE entre a ~95 e 500 m de profundidade desde a era pré-industrial (~1750) até o ano de 2012, região do Atol das Rocas, Atlântico Sul Ocidental. Perfis verticais de (e) C_{ant} , (f) ΔpH , (g) ΔRF e (h) ΔCO_3^{2-}



Legenda: $\Delta\text{pH} = \text{pH}^{2012} - \text{pH}^{\text{preind}}$; $\Delta\Omega_{\text{Ca}} = \Omega_{\text{Ca}}^{2012} - \Omega_{\text{Ca}}^{\text{preind}}$; $\Delta\Omega_{\text{Ar}} = \Omega_{\text{Ar}}^{2012} - \Omega_{\text{Ar}}^{\text{preind}}$; e $\Delta\text{RF} = \text{RF}^{2012} - \text{RF}^{\text{preind}}$.

Fonte: O autor (2024).

2.4.5.2 Estado de acidificação da água do mar

Valores de ΔpH ($\Delta\text{pH}=\text{pH}_{2012} - \text{pH}_{\text{preind.}}$) variaram entre aproximadamente -0,16 e -0,12 unidade de pH. A camada subsuperficial (ASS) apresentou a maior diminuição no pH ($\Delta\text{pH}=\text{pH}_{2012} - \text{pH}_{\text{preind.}}$), com um decréscimo de $-0,156 \pm 0,003$ unidade de pH ($\sim -0,0006$ unidade de pH ano⁻¹), enquanto, no fundo (ACAS) a ΔpH foi menor, com um decréscimo de $-0,141 \pm 0,005$ unidade de pH ($\sim -0,0005$ unidade de pH ano⁻¹) (Tabela 2). As concentrações de íons carbonato diminuíram em média $-61,1 \pm 1,9 \mu\text{mol kg}^{-1}$ e $-30,8 \pm 6,3 \mu\text{mol kg}^{-1}$ na ASS e ACAS, respectivamente. Isso representa uma redução de cerca de 24% e 25% nas concentrações de CO_3^{2-} na ASS e ACAS, respectivamente. O valor da ΔRF ($\Delta\text{RF}=\text{RF}_{2012} - \text{RF}_{\text{preind.}}$) aumentou em $1,57 \pm 0,13$ e $2,12 \pm 0,11$ na ASS e ACAS, respectivamente, em comparação aos valores pré-industriais (Tabela S3 no Apêndice A), resultando em uma menor capacidade de tamponamento da água mar.

2.5 DISCUSSÃO

2.5.1 Dinâmica dos fatores que influenciam a variabilidade do sistema carbonato

Essa região oceânica do Atlântico Sul tropical é caracterizada por apresentar águas superficiais oligotróficas, com baixas concentrações de nutrientes e clorofila *a* (CORDEIRO *et al.*, 2013; JALES *et al.*, 2015; SILVA *et al.*, 2019). No entanto, foi observado um aumento nas concentrações de clorofila *a* superficial no lado SW do atol (Figura 4-c e 4-f), relacionado a ocorrência do “Efeito massa ilha” (IME). Esse fenômeno foi relatado anteriormente na região em 2010 (JALES *et al.*, 2015). Apesar da ocorrência do IME, as concentrações de clorofila *a* foram baixas ($< 1,0 \text{ mg m}^{-3}$), conforme relatado em estudos anteriores ($< 1,1 \text{ mg m}^{-3}$) (JALES *et al.*, 2015).

A ocorrência do IME não causou alterações significativas nos parâmetros do sistema carbonato no entorno do atol, semelhante ao observado no entorno do Arquipélago de Fernando de Noronha (AFN) (SILVA *et al.*, 2019). A distribuição de TA e DIC ao longo da coluna de água apresentou padrões muito similares aos descritos por Silva *et al.* (2019) para a AFN. As maiores concentrações observadas em subsuperfície podem ser explicadas pela origem dessa massa de água que é formada na região de alta evaporação no giro subtropical do Atlântico Sul, sendo assim caracterizada pela alta salinidade (STRAMMA; ENGLAND, 1999). No Atlântico Tropical, a TA é altamente correlacionada com a salinidade (ARAUJO *et al.*, 2019; BONOU *et al.*, 2016; LEFÈVRE; DIVERRE; GALLOIS, 2010; SILVA *et al.*, 2019), resultando em perfis similares de TA e salinidade ao longo da coluna de água (Figuras 3 e 5). De acordo com Millero *et al.* (1998), no oceano aberto tropical e subtropical a distribuição de TA geralmente corresponde à da salinidade, pois, as variações da TA na superfície associadas às mudanças induzidas pelo balanço hídrico na salinidade são responsáveis por mais de 80% da variabilidade total da TA.

Os valores de DIC apresentaram perfis inversos ao da TA, com menores concentrações em superfície e aumentando com a profundidade (Figura 5). Isso ocorre porque, em massas de água mais antigas, como a Água Central do Atlântico Sul (ACAS), o processo de remineralização da matéria orgânica libera CO_2 , que

reage com CO_3^{2-} , deslocando o equilíbrio da reação estequiométrica em direção ao HCO_3^- . Desta forma, o estado de subsaturação em relação ao mineral carbonato de cálcio aumenta (LIBES, 2009), contribuindo para a diminuição observada em TA e aumento em DIC.

Tanto o DIC quanto a TA são afetados pela temperatura que influencia na solubilidade do CO_2 e as concentrações de íons carbonato, além dos processos fotossintéticos que ocorrem na superfície (LIBES, 2009). A alta correlação entre as concentrações de DIC e AOU ao longo da coluna de água são indicativos dos efeitos da absorção pela produtividade biológica nas águas superficiais e da remineralização em águas mais profundas, com consumo de oxigênio e liberação de CO_2 . No entanto, devido à baixa produção primária nessa região, as propriedades físicas e químicas da massa de água exercem uma maior influência na variabilidade do sistema carbonato. Isso é evidente na análise de componentes principais, onde a maior variabilidade é explicada pelos parâmetros físicos e químicos (PCA1≈ 93,9%) e a menor pelo biológico (Chl *a*) (PCA2≈ 4,8) (Figura 8), ou seja, os fatores abióticos têm uma influência maior.

A fugacidade do CO_2 na água do mar (fCO_2) apresentou valores médios acima da concentração global média de CO_2 atmosférico ($\sim 390,6 \pm 0,1 \mu atm$, Observatório Mauna Loa NOAA). Estudos anteriores vêm indicando essa região do Atlântico Sul tropical funciona como uma fonte de CO_2 para a atmosfera (ARAUJO *et al.*, 2019; BONOU *et al.*, 2016; LEFÈVRE, Nathalie; DIVERRÈS; GALLOIS, 2010).

A pesar disso, o fator Revelle, juntamente com a razão DIC:TA (Figura S1 do Apêndice A), indicou que águas superficiais do entorno do atol ainda apresentam alta capacidade de tamponamento. Além disso, a região encontra-se em estado de supersaturação em relação aos minerais aragonita e calcita (>1).

2.5.2 Estado de acidificação

Nossos resultados indicam que as massas de água no entorno do Atol das Rocas, Atlântico Sul Sudoeste, estão em processo de acidificação. Desde o período pré-industrial até o ano de 2012, o pH diminuiu, em média, $-0,156 \pm 0,003$ e $-0,141 \pm 0,005$ unidade de pH na ASS e ACAS, respectivamente. Esses resultados são

semelhantes aos descritos por Carvalho-Borges *et al.* (2018) para as plataformas continentais e taludes do sudeste e sul do Brasil entre as $\sim 24^{\circ}\text{S}$ e $\sim 32^{\circ}\text{S}$, onde a ΔpH na ACAS foi de $-0,17 \pm 0,07$ unidade de pH do período pré-industrial até 2014. Valores similares foram encontrados por Hassoun *et al.* (2015) na coluna de água do Mar Mediterrâneo, onde a acidificação variou entre $-0,055$ e $-0,156$ unidades de pH desde o período pré-industrial até 2013.

A acidificação relativamente menor observada na ACAS pode ser atribuída à menor concentração de C_{ant} nessa massa de água mais profunda, que é mais antiga, resultando em processos de mistura mais lentos em comparação a camada logo acima (SABINE *et al.*, 2004). Durante a subducção da ACAS, na região do Atlântico Sul meridional e Oceano Índico Sul, essa massa de água esteve em contato com uma atmosfera com $f\text{CO}_2$ mais baixa do que a condição de $f\text{CO}_2$ da massa de água mais jovem logo acima (ASS). Além disso, nas águas mais profundas, a remineralização da matéria orgânica é mais intensa resultando em valores mais elevados do RF (e razão DIC:TA, Figura S1 do Apêndice A). Desta forma, uma diminuição do pH resulta em diminuição da capacidade tampão e aumento do RF na água do mar (SANTANA-CASIANO; GONZÁLEZ-DÁVILA, 2011). Assim, à medida que o RF aumenta com a profundidade, observa-se também um perfil decrescente de C_{ant} e da ΔpH na região.

2.6 CONCLUSÃO

Existem indicadores do estabelecimento de um processo de acidificação oceânica no entorno do Atol das Rocas, Atlântico Sul Ocidental. Devido à área ser oligotrófica, a atividade biológica apresentou pouca influência na variabilidade dos parâmetros do sistema carbonato. O efeito massa ilha (IME), em pequena escala, foi observado no lado sudoeste do atol, alterando a distribuição da clorofila *a*, mas não foi suficiente para causar mudanças significativas no sistema carbonato. Por outro lado, o processo de remineralização da matéria orgânica acumulada abaixo da camada fótica, exerceu grande influência na variabilidade desses parâmetros nas camadas mais profundas. Os dados de $f\text{CO}_2$ na camada superficial, na interface oceano-atmosfera, estavam acima do valor atmosférico, indicando que essa região oceânica atua como potencial fonte de CO_2 para a atmosfera.

Os valores de carbono antropogênico (C_{ant}), estimados pelo traçador TrOCA (Traçador combinando oxigênio, carbono e alcalinidade total), mostram que as camadas subsuperficial (ASS) e fundo (ACAS; $\sim 55 \mu\text{mol kg}^{-1}$) apresentam altas concentrações de C_{ant} armazenada ($\sim 95 \mu\text{mol kg}^{-1}$ e $\sim 55 \mu\text{mol kg}^{-1}$, respectivamente). Esse acúmulo de C_{ant} desde a era pré-industrial até 2012 resultou no processo de acidificação dessa região oceânica. A maior parte da coluna de água estudada, no Atol das Rocas, ainda está supersaturada em relação aos minerais calcita e aragonita. Entretanto, a região mais profunda nessa região ($> \sim 430 \text{ m}$) já se encontra subsaturada em relação a aragonita. Registros contínuos são essenciais para avaliar as mudanças no equilíbrio do sistema carbonato neste local de grande importância biológica. Compreender a dinâmica oceânica da área é importantíssimo para tomada de decisões sobre a preservação desta reserva biológica.

REFERÊNCIAS

- A. CORDEIRO, T. *et al.* Deep Chlorophyll Maximum in Western Equatorial Atlantic - How does it Interact with Islands Slopes and Seamounts? **Marine Science**, 1 mar. 2013. v. 3, n. 1, p. 30–37.
- ARAUJO, M. *et al.* On the variability in the CO₂ system and water productivity in the western tropical Atlantic off North and Northeast Brazil. **Journal of Marine Systems**, 1 jan. 2019. v. 189, p. 62–77. Acesso em: 5 jun. 2024.
- BONOU, F. K. *et al.* Distribution of CO₂ parameters in the Western Tropical Atlantic Ocean. **Dynamics of Atmospheres and Oceans**, mar. 2016. v. 73, p. 47–60.
- CALDEIRA, K.; WICKETT, M. E. Ocean model predictions of chemistry changes from carbon dioxide emissions to the atmosphere and ocean. **Journal of Geophysical Research: Oceans**, 21 set. 2005. v. 110, n. C9.
- CARVALHO, A. C. O. *et al.* Air-sea CO₂ fluxes for the Brazilian northeast continental shelf in a climatic transition region. **Journal of Marine Systems**, set. 2017. v. 173, p. 70–80.
- CARVALHO-BORGES, M. De *et al.* Seawater acidification and anthropogenic carbon distribution on the continental shelf and slope of the western South Atlantic Ocean. **Journal of Marine Systems**, nov. 2018. v. 187, p. 62–81.
- COSTA DA SILVA, A. *et al.* Surface Circulation and Vertical Structure of Upper Ocean Variability Around Fernando de Noronha Archipelago and Rocas Atoll During Spring 2015 and Fall 2017. **Frontiers in Marine Science**, 23 abr. 2021. v. 8.
- DICKSON, A.G., 1990. Thermodynamics of the dissociation of boric acid in synthetic seawater from 273.15 to 318.15 K. **Deep Sea Res. Part A. Oceanogr. Res. Pap.** 37, 755–766. [https://doi.org/10.1016/0198-0149\(90\)90004-F](https://doi.org/10.1016/0198-0149(90)90004-F).
- DICKSON, A.G., MILLERO, F.J., 1987. A comparison of the equilibrium constants for the dissociation of carbonic acid in seawater media. **Deep Sea Res. Part A. Oceanogr. Res. Pap.** 34, 1733–1743. [https://doi.org/10.1016/0198-0149\(87\)90021-5](https://doi.org/10.1016/0198-0149(87)90021-5).

DONEY, S. C. *et al.* Ocean Acidification: The Other CO₂ Problem. **Annual Review of Marine Science**, jan. 2009. v. 1, n. 1, p. 169–192.

GATTUSO, J.-P. *et al.* Contrasting futures for ocean and society from different anthropogenic CO₂ emissions scenarios. **Science**, 3 jul. 2015. v. 349, n. 6243.

GOYET, C.; GONÇALVES, R. I.; TOURATIER, F. Anthropogenic carbon distribution in the eastern South pacific ocean. **Biogeosciences**, 2009. v. 6, n. 2, p. 149–156. Acesso em: 2 jun. 2024.

GUIMARÃES, L. M.; MONTES, M. J. F.; LEFÈVRE, Nathalie. Regional differences in the air–sea CO₂ flux between 3 and 14°S in the south-western tropical Atlantic. **Marine and Freshwater Research**, 9 maio. 2024. v. 75, n. 7.

HASSOUN, A. E. R. *et al.* Acidification of the Mediterranean Sea from anthropogenic carbon penetration. **Deep Sea Research Part I: Oceanographic Research Papers**, 1 ago. 2015. v. 102, p. 1–15. Acesso em: 4 jul. 2024.

JALES, M. C. *et al.* Phytoplankton biomass dynamics and environmental variables around the Rocas Atoll Biological Reserve, South Atlantic. **Brazilian Journal of Oceanography**, out. 2015. v. 63, n. 4, p. 443–454.

JIANG, L.-Q. *et al.* Surface ocean pH and buffer capacity: past, present and future. **Scientific Reports**, 9 dez. 2019. v. 9, n. 1, p. 18624.

LEFÈVRE, Nathalie; DIVERRÈS, D.; GALLOIS, F. Origin of CO₂ undersaturation in the western tropical Atlantic. **Tellus B: Chemical and Physical Meteorology**, 1 jan. 2010. v. 62, n. 5, p. 595.

LIBES, S. M. **Introduction to marine biogeochemistry**. [S.l.]: Elsevier/Academic, 2009.

MEHRBACH, C., CULBERSON, C.H., HAWLEY, J.E., PYTKOWICX, R.M., 1973. Measurement of the apparent dissociation constants of carbonic acid in seawater at atmospheric pressure 1. **Limnol. Oceanogr.** 18, 897–907. <https://doi.org/10.4319/LO.1973.18.6.0897>.

MILLERO, F. J. The Marine Inorganic Carbon Cycle. **Chemical Reviews**, 1 fev. 2007. v. 107, n. 2, p. 308–341.

MILLERO, F. J.; LEE, K.; ROCHE, M. Distribution of alkalinity in the surface waters of the major oceans. **Marine Chemistry**, fev. 1998. v. 60, n. 1–2, p. 111–130.

NADIA, B. H. *et al.* Anthropogenic carbon estimation in the surface ocean from atmospheric CO₂ fugacity at the BATS (Bermuda Atlantic Time-series Study) station. **Marine Chemistry**, out. 2023. v. 256, p. 104310.

PFEIL, B. *et al.* A uniform, quality controlled Surface Ocean CO₂ Atlas (SOCAT). **Earth System Science Data**, 4 abr. 2013. v. 5, n. 1, p. 125–143.

PIERROT, D. E. L.; WALLACE, D. W. R. **MS Excel program developed for CO₂ system calculations. ORNL/CDIAC-105a. Carbon Dioxide Information Analysis Center, Oak Ridge National Laboratory, US Department of Energy.** [S.l.]: [s.n.], 2006. Disponível em: <https://cdiac.ess-dive.lbl.gov/ftp/co2sys/CO2SYS_calc_XLS_v2.1/>.

R Core Team, 2022. R: A language and environment for statistical computing. R Foundation for Statistical Computing, Vienna, Austria. [WWW Document]. URL <https://www.r-project.org/>.

REDFIELD, A. C. On the proportions of organic derivatives in sea water and their relation to the composition of plankton. **University Press of Liverpool**, 1934. v. 1, p. 176–192.

_____. The biological control of chemical factors in the environment. **American scientist**, 1958. v. 46, p. 230A–221.

REVELLE, R.; SUESS, H. E. Carbon Dioxide Exchange Between Atmosphere and Ocean and the Question of an Increase of Atmospheric CO₂ during the Past Decades. **Tellus**, fev. 1957. v. 9, n. 1, p. 18–27.

RIEBESSELL, U.; KÖRTZINGER, A.; OSCHLIES, A. Sensitivities of marine carbon fluxes to ocean change. **Proceedings of the National Academy of Sciences**, 8 dez. 2009. v. 106, n. 49, p. 20602–20609.

RÍOS, A. F. *et al.* An update of anthropogenic CO₂ storage rates in the western South Atlantic basin and the role of Antarctic Bottom Water. **Journal of Marine Systems**, jun. 2012. v. 94, p. 197–203.

SABINE, C. L. *et al.* The oceanic sink for anthropogenic CO₂. **Science**, jul. 2004. v. 305, n. 5682, p. 367–371.

SANTANA-CASIANO, J. M.; GONZÁLEZ-DÁVILA, M. pH Decrease and Effects on the Chemistry of Seawater. **Oceans and the Atmospheric Carbon Content**. Dordrecht: Springer Netherlands, 2011, p. 95–114.

SCHLITZER, R. 2018. Ocean data view. Disponível em: <<http://odv.awi.de>>

SCHOTT, F. A. *et al.* The zonal currents and transports at 35°W in the tropical Atlantic. **Geophysical Research Letters**, abr. 2003. v. 30, n. 7.

_____; FISCHER, J.; STRAMMA, L. Transports and Pathways of the Upper-Layer Circulation in the Western Tropical Atlantic. **Journal of Physical Oceanography**, out. 1998. v. 28, n. 10, p. 1904–1928.

SILVA, B. J. *et al.* Carbon chemistry variability around a tropical archipelago. **Marine and Freshwater Research**, 2019. v. 70, n. 6, p. 767.

STRAMMA, L.; SCHOTT, F. The mean flow field of the tropical Atlantic Ocean. **Deep Sea Research Part II: Topical Studies in Oceanography**, 1 jan. 1999. v. 46, n. 1–2, p. 279–303. Acesso em: 18 jun. 2024.

STRAMMA, L.; ENGLAND, M. On the water masses and mean circulation of the South Atlantic Ocean. **Journal of Geophysical Research: Oceans**, 15 set. 1999. v. 104, n. C9, p. 20863–20883.

STRICKLAND, J. D.; PARSONS, T. R. A practical handbook of seawater analysis. **Bulletin of Fisheries Research**, 1972, 167, 1–311

TCHAMABI, C. C. *et al.* A study of the Brazilian Fernando de Noronha island and Rocas atoll wakes in the tropical Atlantic. **Ocean Modelling**, 1 mar. 2017. v. 111, p. 9–18. Acesso em: 11 jan. 2023.

TOURATIER, F.; AZOUZI, L.; GOYET, C. CFC-11, $\Delta^{14}\text{C}$ and ^3H tracers as a means to assess anthropogenic CO₂ concentrations in the ocean. **Tellus B**, abr. 2007. v. 59, n. 2, p. 318–325.

TOURATIER, Franck; GOYET, Catherine. Definition, properties, and Atlantic Ocean distribution of the new tracer TrOCA. **Journal of Marine Systems**, maio. 2004a. v. 46, n. 1–4, p. 169–179.

_____; _____. Applying the new TrOCA approach to assess the distribution of anthropogenic CO₂ in the Atlantic Ocean. **Journal of Marine Systems**, maio. 2004b. v. 46, n. 1–4, p. 181–197.

WAUGH, D. W. *et al.* Anthropogenic CO₂ in the oceans estimated using transit time distributions. **Tellus B: Chemical and Physical Meteorology**, 1 jan. 2006. v. 58, n. 5, p. 376.

WAUGH, Darryn W.; HAINE, T. W. N.; HALL, Timothy M. Transport times and anthropogenic carbon in the subpolar North Atlantic Ocean. **Deep Sea Research Part I: Oceanographic Research Papers**, nov. 2004. v. 51, n. 11, p. 1475–1491.

ZEEBE, R. E.; WOLF-GLADROW, D. A. **CO₂ in seawater: equilibrium, kinetics, isotopes**. [S.l.]: [s.n.], 2001. V. 65.

3 CONSIDERAÇÕES FINAIS

O presente estudo investigou o sistema carbonato na região do Atol das Rocas, Oceano Atlântico Sul Ocidental. Os estudos apresentados nos artigos 1 e 2 fornecem insights valiosos sobre a dinâmica ambiental complexa do Atol das Rocas e sobre o processo de acidificação oceânica nas águas circundantes do único atol do Atlântico Sul.

Na área interna do atol, observou-se uma alta variabilidade diária dos parâmetros ambientais, como pH, concentração de íons hidrogênio ($[H^+]$) e temperatura, impulsionada principalmente pelo ciclo diário de luz e pelas marés. Esses fatores desempenham papéis cruciais no metabolismo líquido do carbono orgânico do recife e consequente modulação diária do pH. Apesar da forte correlação entre a temperatura e o pH da água do mar, a bomba biológica tem um papel mais significativo na variabilidade diária do sistema carbonato no interior do atol.

Na área externa do atol, os parâmetros do sistema carbonato são influenciados principalmente pelas propriedades termohalinas, isto é, pela bomba de solubilidade e, em menor grau, pela produtividade primária (bomba biológica) na camada superficial. Nas camadas mais profundas a remineralização da matéria orgânica é o fator crucial na variabilidade do sistema carbonato. O acúmulo de carbono antropogênico (C_{ant}) desde a era pré-industrial resultou no processo de acidificação oceânica na região, com a camada profunda ($> \sim 430$ m) já estando subsaturada em relação à aragonita. Embora a maior parte da coluna de água ainda esteja supersaturada em relação à calcita e aragonita, seus estados de saturação estão diminuído em resposta ao processo de acidificação instalado, representando um risco significativo para o equilíbrio do ecossistema a longo prazo.

Os resultados destes estudos destacam a necessidade de pesquisas mais detalhadas e monitoramento contínuo na região, tanto na área interna quanto na externa do atol. Os efeitos das mudanças climáticas já estão sendo observados mesmo em um ambiente oceânico quase prístino, que é influenciado, predominantemente, por processos oceânicos e atmosféricos. Portanto, é recomendável realizar estudos integrados que incluam parâmetros ambientais (como

pH, temperatura e alcalinidade) e as respostas das comunidades biológicas (como metabolismo do recife) considerando os cenários de mudanças climáticas atuais e projetados para o final do século.

REFERÊNCIAS

AGOSTINI, S. *et al.* Ocean acidification drives community shifts towards simplified non-calcified habitats in a subtropical–temperate transition zone. **Scientific Reports**, 27 jul. 2018. v. 8, n. 1, p. 11354.

ALBRIGHT, R; LANGDON, C; ANTHONY, K. R. N. Dynamics of seawater carbonate chemistry, production, and calcification of a coral reef flat, central Great Barrier Reef. **Biogeosciences**, 2013. v. 10, p. 6747–6758. Disponível em: <www.biogeosciences.net/10/6747/2013/>. Acesso em: 25 maio 2020.

BINDOFF, N. L. *et al.* Changing Ocean, Marine Ecosystems, and Dependent Communities. **The Ocean and Cryosphere in a Changing Climate**. [S.l.]: Cambridge University Press, 2022, p. 447–588.

CALDEIRA, K.; WICKETT, M. Ocean model predictions of chemistry changes from carbon dioxide emissions to the atmosphere and ocean. **Journal of Geophysical Research C: Oceans**, 8 set. 2005. v. 110, n. 9, p. 1–12.

COSTA DA SILVA, A. *et al.* Surface Circulation and Vertical Structure of Upper Ocean Variability Around Fernando de Noronha Archipelago and Rocas Atoll During Spring 2015 and Fall 2017. **Frontiers in Marine Science**, 23 abr. 2021. v. 0, p. 425. . Acesso em: 9 set. 2021.

CYRONAK, T. *et al.* Taking the metabolic pulse of the world’s coral reefs. **PLOS ONE**, 1 jan. 2018. v. 13, n. 1, p. e0190872. Disponível em: <<https://journals.plos.org/plosone/article?id=10.1371/journal.pone.0190872>>. Acesso em: 17 ago. 2021.

_____ *et al.* Diel temperature and pH variability scale with depth across diverse coral reef habitats. **Limnology and Oceanography Letters**, 20 abr. 2020. v. 5, n. 2, p. 193–203. Disponível em: <<https://onlinelibrary.wiley.com/doi/abs/10.1002/lol2.10129>>. Acesso em: 26 set. 2020.

DEVRIES, T. The Ocean Carbon Cycle. **Annual Review of Environment and Resources**, 17 out. 2022. v. 47, n. 1, p. 317–341.

_____; HOLZER, M.; PRIMEAU, F. Recent increase in oceanic carbon uptake driven by weaker upper-ocean overturning. **Nature**, 9 fev. 2017. v. 542, n. 7640, p. 215–218.

GASPAR, T. L. *et al.* Severe coral bleaching of *Siderastrea stellata* at the only atoll in the South Atlantic driven by sequential Marine Heatwaves. **Biota Neotropica**, 12 abr. 2021. v. 21, n. 2, p. 2021. Disponível em: <<http://www.scielo.br/j/bn/a/npKnvRgS4tgcR5YXVzZd3Ry/?lang=en>>. Acesso em: 11 jul. 2021.

GRUBER, N. *et al.* The oceanic sink for anthropogenic CO₂ from 1994 to 2007. **Science**, 2019. v. 363, n. 6432, p. 1193–1199. Disponível em: <<https://www.science.org/doi/abs/10.1126/science.aau5153>>.

HUGHES, T. P. *et al.* Coral reefs in the Anthropocene. **Nature**. Nature Publishing Group. Disponível em: <<https://www.nature.com/articles/nature22901>>. Acesso em: 30 jun. 2021.

JIANG, L. *et al.* Increased temperature mitigates the effects of ocean acidification on the calcification of juvenile *Pocillopora damicornis*, but at a cost. **Coral Reefs**, 31 mar. 2018. v. 37, n. 1, p. 71–79.

JIANG, L. Q. *et al.* Surface ocean pH and buffer capacity: past, present and future. **Scientific Reports 2019 9:1**, 9 dez. 2019. v. 9, n. 1, p. 1–11. Disponível em: <<https://www.nature.com/articles/s41598-019-55039-4>>. Acesso em: 12 abr. 2023.

KAO, K.-W. *et al.* Repeated and Prolonged Temperature Anomalies Negate Symbiodiniaceae Genera Shuffling in the Coral *Platygyra verweyi* (Scleractinia; Merulinidae). **Zoological studies**, 2018. v. 57, p. e55.

KLEYPAS, J. A. *et al.* **Impacts of Ocean Acidification on Coral Reefs and Other Marine Calcifiers: A Guide for Future Research Contributing Authors**. St. Petersburg, FL: [s.n.], 2006. Disponível em: <<http://www.fedworld.gov/onow/>>. Acesso em: 27 jul. 2020.

LIBES, S. M. **Introduction to marine biogeochemistry**. [S.l.]: Elsevier/Academic, 2009.

MILLERO, F. J. Thermodynamics of the carbon dioxide system in the oceans. **Geochimica et Cosmochimica Acta**, fev. 1995. v. 59, n. 4, p. 661–677.

_____. The marine inorganic carbon cycle. **Chemical Reviews**, 2007. v. 107, n. 2, p. 308–341. Disponível em: <<https://pubs-acsc-org.ez16.periodicos.capes.gov.br/doi/full/10.1021/cr0503557>>. Acesso em: 16 abr. 2023.

_____. **Chemical Oceanography**. 4th Edition ed. [S.l.]: CRC Press, 2013.

NAKANO, H. *et al.* Anthropogenic CO₂ uptake, transport, storage, and dynamical controls in the ocean imposed by the meridional overturning circulation: A modeling study. **Global Biogeochemical Cycles**, 16 out. 2015. v. 29, n. 10, p. 1706–1724.

ORR, J C; EPITALON, J.-M.; GATTUSO, J.-P. Comparison of ten packages that compute ocean carbonate chemistry. **Biogeosciences**, 9 mar. 2015. v. 12, n. 5, p. 1483–1510. Disponível em: <<https://bg.copernicus.org/articles/12/1483/2015/>>.

PAGE, H. N. *et al.* Differential modification of seawater carbonate chemistry by major coral reef benthic communities. **Coral Reefs** **2016 35:4**, 24 ago. 2016. v. 35, n. 4, p. 1311–1325. Disponível em: <<https://link.springer.com/article/10.1007/s00338-016-1490-4>>. Acesso em: 18 ago. 2021.

PIERROT, D. E. L.; D. W. R. WALLACE. **MS Excel program developed for CO₂ system calculations. ORNL/CDIAC-105a. Carbon Dioxide Information Analysis Center, Oak Ridge National Laboratory, US Department of Energy**. [S.l.]: [s.n.], 2006. Disponível em: <https://cdiac.ess-dive.lbl.gov/ftp/co2sys/CO2SYS_calc_XLS_v2.1/>.

PRENTICE, I. C. *et al.* **The carbon cycle and atmospheric carbon dioxide**. [S.l.]: [s.n.], 2001. Disponível em: <<https://hal.science/hal-03333974>>.

RAVEN, J. *et al.* **Ocean acidification due to increasing atmospheric carbon Dioxide**. [S.l.]: The Royal Society, 2005.

RIEBESSELL, U.; GATTUSO, Jean-Pierre. Lessons learned from ocean acidification research. **Nature Climate Change**, 18 jan. 2015. v. 5, n. 1, p. 12–14.

SCHOTT, F. A. *et al.* The zonal currents and transports at 35°W in the tropical Atlantic. **Geophysical Research Letters**, abr. 2003. v. 30, n. 7.

SHAW, E. C. *et al.* Natural in situ relationships suggest coral reef calcium carbonate production will decline with ocean acidification. **Limnology and Oceanography**, 1 maio. 2015. v. 60, n. 3, p. 777–788. Disponível em: <<http://doi.wiley.com/10.1002/lno.10048>>. Acesso em: 10 jun. 2020.

SREEUSH, M. G. *et al.* Variability, trend and controlling factors of Ocean acidification over Western Arabian Sea upwelling region. **Marine Chemistry**, 20 fev. 2019. v. 209, p. 14–24. . Acesso em: 24 abr. 2023.

STRAMMA, L.; SCHOTT, F. The mean flow field of the tropical Atlantic Ocean. **Deep Sea Research Part II: Topical Studies in Oceanography**, 1 jan. 1999. v. 46, n. 1–2, p. 279–303. . Acesso em: 27 fev. 2024.

TCHAMABI, C. C. *et al.* A study of the Brazilian Fernando de Noronha island and Rocas atoll wakes in the tropical Atlantic. **Ocean Modelling**, 1 mar. 2017. v. 111, p. 9–18. . Acesso em: 21 abr. 2021.

WOLF-GLADROW, D. A. *et al.* Total alkalinity: The explicit conservative expression and its application to biogeochemical processes. **Marine Chemistry**, 1 jul. 2007. v. 106, n. 1–2, p. 287–300. . Acesso em: 10 mar. 2024.

ZEEBE, R. E. History of Seawater Carbonate Chemistry, Atmospheric CO₂, and Ocean Acidification. **Annual Review of Earth and Planetary Sciences**, 30 maio. 2012. v. 40, n. 1, p. 141–165. Disponível em: <<http://www.annualreviews.org/doi/10.1146/annurev-earth-042711-105521>>. Acesso em: 27 ago. 2020.

_____; WOLF-GLADROW, D. **CO₂ in Seawater: Equilibrium, Kinetics, Isotopes**. [S.l.]: [s.n.], 2001. V. 65.

**APÊNDICE A – PROPRIEDADES DO SISTEMA CARBONATO NA REGIÃO DO
ATOL DAS ROCAS, ATLÂNTICO SUL OCIDENTAL: CO₂ ANTRÓPICO E
ESTIMATIVA DE ACIDIFICAÇÃO**

MATERIAL SUPLEMENTAR

Tabelas suplementares

Tabela S 1 - Média, desvio padrão (DP), mediana, intervalo (mínimo e máximo) dos parâmetros físico-químico nas massas de água no entorno do Atol das Rocas

Massa de água		Profun. (m)	S (PSU)	T (°C)	DO ($\mu\text{mol kg}^{-1}$)	AOU ($\mu\text{mol kg}^{-1}$)	Clorofila a (mg m^{-3})
ATS	Geral	1-99	-	-	-	-	-
	Média	-	36,20	26,26	201,87	-1,57	0,24
	±DP	-	0,02	0,19	1,97	2,56	0,14
	Mediana	-	36,19	26,29	202,27	-2,05	0,20
	Mín.	-	36,18	24,69	186,62	-3,91	0,06
	Máx.	-	36,38	26,48	203,56	18,86	0,86
ASS	Geral	94-112	-	-	-	-	-
	Média	-	36,42	22,84	175,60	36,66	0,64
	±DP	-	0,07	1,31	9,03	13,81	0,12
	Mediana	-	36,42	22,74	174,85	37,22	0,63
	Mín.	-	36,27	20,33	159,26	10,09	0,40
	Máx.	-	36,54	25,69	193,94	61,97	0,99
ACAS	Geral	103-500	-	-	-	-	-
	Média	-	35,09	11,45	121,97	145,71	0,08
	±DP	-	0,34	2,67	12,30	18,00	0,08
	Mediana	-	35,04	11,29	120,31	149,22	0,05
	Mín.	-	34,59	7,13	103,25	50,96	0,04
	Máx.	-	36,40	21,33	167,07	186,40	0,56

Legenda: T = temperatura em °C; S= salinidade em unidade prática de salinidade (PSU); ATS= Água Tropical Superficial; ASS = Água Subtropical Subsuperficial; ACAS = Água Central do Atlântico Sul.

Fonte: O autor (2024).

Tabela S2 - Média, desvio padrão (DP), mediana, intervalo mínimo e máximo para para TA ($\mu\text{mol kg}^{-1}$), DIC, razão DIC:TA, fator Revelle (RF), $f\text{CO}_2$ (μatm), pH, Ω_{ar} e Ω_{ca} e íon carbonato (CO_3^{2-}) ($\mu\text{mol kg}^{-1}$) e carbono antropogênico (C_{ant}) ($\mu\text{mol kg}^{-1}$) nas massas de água no entorno do Atol das Rocas

Massa de água		Profun. (m)	TA	DIC	Razão DIC:TA	RF	$f\text{CO}_2$	pH	Ω_{Ar}	Ω_{Ca}	CO_3^{2-}	Cant
ATS	Geral	1-99	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
	Média	-	2377,71	2063,06	0,87	9,50	429,20	8,01	3,54	5,33	224,84	-
	$\pm\text{DP}$	-	1,43	4,28	0,00	0,05	3,44	0,00	0,04	0,06	1,97	-
	Mediana	-	2377,55	2062,19	0,87	9,49	428,41	8,01	3,54	5,34	225,13	-
	Mín.	-	2376,54	2059,71	0,87	9,44	426,65	7,99	3,24	4,90	208,94	-
	Máx.	-	2389,57	2098,33	0,88	9,95	457,86	8,02	3,59	5,42	227,04	-
ASS	Geral	94-112	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
	Média	-	2391,40	2126,31	0,89	10,50	483,28	7,97	2,95	4,49	192,10	94,87
	$\pm\text{DP}$	-	4,33	18,66	0,01	0,41	19,24	0,01	0,21	0,30	12,47	2,57
	Mediana	-	2391,11	2129,27	0,89	10,50	485,13	7,97	2,94	4,48	192,12	94,71
	Mín.	-	2380,86	2077,59	0,87	9,70	444,12	7,95	2,57	3,93	169,03	89,73
	Máx.	-	2399,13	2155,59	0,90	11,30	519,47	8,00	3,38	5,11	217,26	99,02
ACAS	Geral	103-500	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
	Média	-	2.319,12	2.211,42	0,95	15,70	704,06	7,81	1,34	2,09	92,12	54,94
	$\pm\text{DP}$	-	16,26	13,44	0,01	1,23	49,70	0,04	0,29	0,45	17,98	8,16
	Mediana	-	2.312,46	2.216,16	0,96	16,16	711,20	7,80	1,22	1,91	85,23	51,73
	Mín.	-	2.296,32	2.144,07	0,90	10,96	502,29	7,71	0,89	1,39	63,88	39,71
	Máx.	-	2.390,23	2.240,26	0,98	17,95	857,17	7,96	2,72	4,15	178,10	91,98

Legenda: ATS= Água Tropical Superficial; ASS = Água Subtropical Subsuperficial; ACAS = Água Central do Atlântico Sul.

Fonte: O autor (2024).

Tabela S3 – Carbono antropogênico (C_{ant} ; $\mu\text{mol kg}^{-1}$), as variações do pH (ΔpH), dos estados de saturação da água do mar em relação à calcita ($\Delta\Omega_{Ca}$) e aragonita ($\Delta\Omega_{Ar}$), íon carbonato (Δ) e fator Revelle (RF; ΔRF) desde a era pré-industrial (~1750; calculado pelo TrOCA) e o ano de 2012 (contemporâneo) na ASS e ACAS

Massa de água		C_{ant}	ΔpH	$\Delta\Omega_{Ca}$	$\Delta\Omega_{Ar}$	ΔCO_3^{2-}	ΔRF
ASS	Média	94,872	-0,156	-1,426	-0,937	-61,05	1,566
	± SD	2,569	0,003	0,047	0,034	1,92	0,127
	Mín	89,728	-0,157	-1,499	-0,989	-64,07	1,28
	Máx.	99,018	-0,146	-1,329	-0,868	-57,11	1,798
ACAS	Média	54,94	-0,141	-0,698	-0,448	-30,83	2,122
	± SD	8,16	0,005	0,156	0,103	6,31	0,115
	Mín.	39,71	-0,159	-1,372	-0,897	-58,85	1,593
	Máx.	91,98	-0,123	-0,416	-0,265	-19,13	2,281

Legenda: $\Delta\text{pH} = \text{pH}^{2012} - \text{pH}^{\text{preind}}$; $\Delta\Omega_{Ca} = \Omega_{Ca}^{2012} - \Omega_{Ca}^{\text{preind}}$; $\Delta\Omega_{Ar} = \Omega_{Ar}^{2012} - \Omega_{Ar}^{\text{preind}}$,
 $\Delta\text{CO}_3^{2-} = \text{CO}_3^{2- 2012} - \text{CO}_3^{2- \text{preind}}$ e $\Delta\text{RF} = \text{RF}^{2012} - \text{RF}^{\text{preind}}$.

Fonte: O autor (2024).

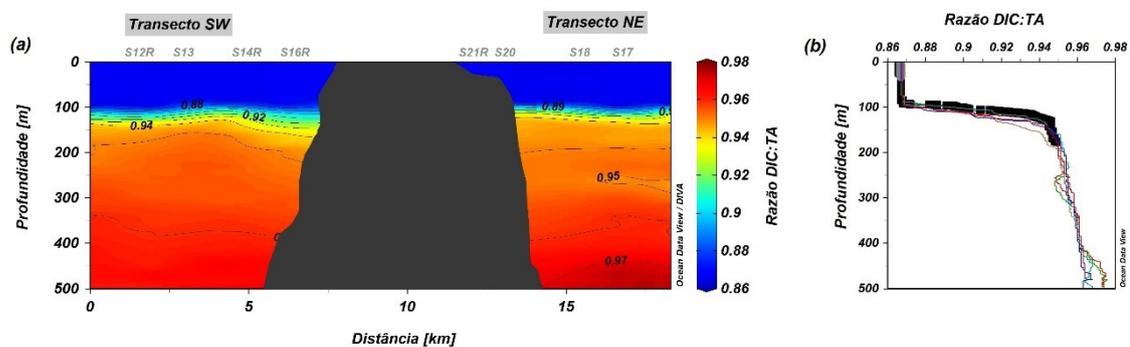
Tabela S4 - Análise de componentes principais realizada com dados do sistema carbonato e variáveis físico químicas da região do Atol das Rocas

Variáveis	PCA 1	PCA 2
Temperatura	0,29623	0,078752
Clorofila a	0,212168	-0,91105
Salinidade	0,290209	-0,14816
TA	0,293279	-0,1451
DIC	-0,29106	-0,22449
Fator Revelle	-0,29743	-0,04182
fCO ₂	-0,29502	-0,09086
Ω_{Ca}	0,296094	0,121774
Ω_{Ar}	0,295867	0,126616
CO ₂	-0,29589	-0,03263
pH	0,296753	0,083641
AOU	-0,29319	-0,14648

Fonte: O autor (2024).

Figura Suplementar

Figura S1 - Variação longitudinal (a) e perfil vertical (b) da razão DIC:TA ao longo do transectos SW e NE entre a superfície e 500 m de profundidade



Fonte: O autor (2024).

APÊNDICE B – DAILY VARIABILITY OF PH AND TEMPERATURE IN SEAWATER FROM A NEAR-PRISTINE OCEANIC ATOLL, SOUTHWEST ATLANTIC

Marine Pollution Bulletin 196 (2023) 115670



Contents lists available at ScienceDirect

Marine Pollution Bulletin

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



Daily variability of pH and temperature in seawater from a near-pristine oceanic atoll, Southwest Atlantic

Marcos de Almeida ^{a,*}, Lucas Torreão da Fonseca ^a, Bárbara Ramos Pinheiro ^b,
Natan Silva Pereira ^c, Manuel de Jesus Flores Montes ^a

^a Department of Oceanography, Federal University of Pernambuco, Recife, Pernambuco, Brazil

^b Postgraduate Program in Water Resources and Sanitation, Federal University of Alagoas, Maceió, Alagoas, Brazil

^c Department of Exact and Earth Sciences, State University of Bahia, Salvador, Bahia, Brazil

ARTICLE INFO

Keywords:

Continuous monitoring
Rocas Atoll
Reef ecosystems
Ocean acidification
Carbonate system
Daily variability

ABSTRACT

The study of pH and temperature variability in reef environments, and the underlying processes that control this variability, is of great importance for ocean acidification research. Therefore, in the reef environment of Rocas Atoll, we conducted continuous monitoring of pH and temperature and periodic sampling of carbonate chemistry, and we hypothesize that seawater temperature is not the determining factor in the daily variability of pH at this atoll. Our results showed that the seawater of the atoll presented a high daily variability in pH, $[H^+]$, and temperature. The cycles of variations occurred primarily with a periodicity of ~24 h, related to the daily light cycle, and secondarily with a periodicity of ~12 h, associated with the semi-diurnal tidal cycles of the atoll. The results indicate that the relative balance of net organic carbon metabolism is the main process modulating carbonate chemistry on the atoll throughout the day.

1. Introduction

Oceanic and coastal reef environments are among the most vulnerable marine ecosystems, as local and global stressors have intensified in recent decades (Hoegh-Guldberg et al., 2007; Hughes et al., 2017). On a local scale, pollution and predatory fishing are some of the factors associated with the degradation of reef environments (Hughes et al., 2003; Dutra et al., 2021). On a global scale, continuous increases in sea surface temperature (SST), and decreases in seawater pH are some of the most significant contemporary threats to these ecosystems (Hughes et al., 2017; Cyronak et al., 2020). Projections indicate that, by the end of the century (2100), SST will have increased by an average of 2.58 °C and pH will have decreased by 0.32 units (The Intergovernmental Panel on Climate Change - IPCC, 2019). Anthropogenic activities have increased the pressure of carbon dioxide (CO_2) in the atmosphere from 280 parts per million (ppm) since the beginning of the industrial revolution to the current level of 419 ppm (US Department of Commerce, NOAA, 2022), an increase of >40 %. The oceans have been responsible for absorbing about 25 % of all this CO_2 released by human activities (IPCC, 2019). The dissolution of this CO_2 in seawater has altered the marine carbonate system, leading to a decrease in the pH (or increases in

the concentration of H^+ ions) and saturation state of calcium carbonate (Ω_{ar}), resulting in the process known as ocean acidification (Caldeira and Wickett, 2003). The surface of the oceans has had its pH decreased by 0.1 unit, resulting in a ~30 % increase in hydrogen ion concentration ($[H^+]$) and a ~20 % decrease in carbonate ion concentration (CO_3^{2-}) (Doney et al., 2009). The excess H^+ readily combines with CO_3^{2-} to form more bicarbonate ions (HCO_3^-), which reduces the availability of CO_3^{2-} in seawater (Feely et al., 2009). Corals, crustose coralline algae, and other marine organisms use calcium (Ca^{2+}) and carbonate (CO_3^{2-}) to form their skeletons and calcareous structures (i.e., calcium carbonate: $CaCO_{3(s)}$). However, at low concentrations of CO_3^{2-} ions in seawater, the calcification rates of these organisms may be hindered (Feely et al., 2009; Meyer and Riebesell, 2015).

The SST and pH are two important environmental parameters monitored at high-frequency resolution in the reef environment. The diurnal SST in these environments can range from <1 °C to >6 °C (e.g., Kline et al., 2015; Cyronak et al., 2020) and is influenced by solar heating and cloud cover variations (Pereira et al., 2017). The diurnal pH in reef environments can range from <1.0 pH units to >1.0 pH units (e.g., Comeau et al., 2014; Kline et al., 2015; DeCarlo et al., 2017). These

* Corresponding author.

E-mail address: marcosalmeida.mds@hotmail.com (M. de Almeida).

<https://doi.org/10.1016/j.marpolbul.2023.115670>

Received 28 February 2023; Received in revised form 10 October 2023; Accepted 13 October 2023

Available online 21 October 2023

0025-326X/© 2023 Elsevier Ltd. All rights reserved.

diurnal oscillations are mainly influenced by the net metabolic balance occurring in these ecosystems, i.e. net community production (NCP) and net community calcification (NCC). Where NCP is given by the difference between primary production and respiration, and NCC is given by the difference between calcification and CaCO_3 dissolution.

The development of pH sensors over the last decade has allowed scientists to monitor in situ pH and temperature in reef environments with high-frequency resolution (Shaw et al., 2012; Kline et al., 2015; Reid et al., 2019; Cyronak et al., 2020; Pezner et al., 2021). High-frequency continuous monitoring provides a valuable management tool for characterizing pH, temperature, and other environmental parameters, particularly in reef environments that are logistically difficult to access. These high-frequency data can provide spatial and temporal information on the variability of the physicochemical parameters of seawater. Furthermore, they can be used to identify the processes that influence these variations in a reef environment.

Rocas Atoll is a biological reserve located about 266 km of the Northeast coast of Brazil. This atoll has an average benthic cover similar to other reef environments in the Brazilian Province. In general, the coverage of coastline and offshore reef-building corals in the provinces is low, with a mean of 4.38 % (± 8.17), and is dominated by massive species, mainly colonies of the genera *Siderastrea*, *Montastraea*, and

Mussismilia (Aued et al., 2018). This atoll is a relatively pristine reef complex, considered a natural laboratory with minimal local direct anthropogenic impacts, i.e., there are no direct impacts from tourism, fishing, or pollution, and it is generally subject to oceanic and atmospheric processes. Therefore, this ecosystem provides a suitable opportunity to investigate in situ the natural variability of physicochemical parameters of seawater. Previous studies monitoring seawater environmental parameters in this atoll were based on low-frequency observations (periodic sampling, e.g., Pinheiro, 2016), with the exception of temperature, which was previously monitored at high frequency in studies by Pereira et al. (2017) and Evangelista et al. (2018). Here we present high-frequency (continuous monitoring) and low-frequency (periodic sampling) data of seawater pH and temperature from the reef environment of Rocas Atoll, aiming to (1) capture the daily variability and the dominant frequencies (periodicity) and how tides influence pH, $[\text{H}^+]$, and temperature; (2) verify the occurrence of days with extreme diurnal variability (peak-to-peak); and (3) identify the main processes that modulate carbonate chemistry throughout the day (i.e., net community production: NCP or net community calcification: NCC). Therefore, we hypothesize that seawater temperature is not the determining factor in the daily variability of pH in the reef environment of Rocas Atoll.

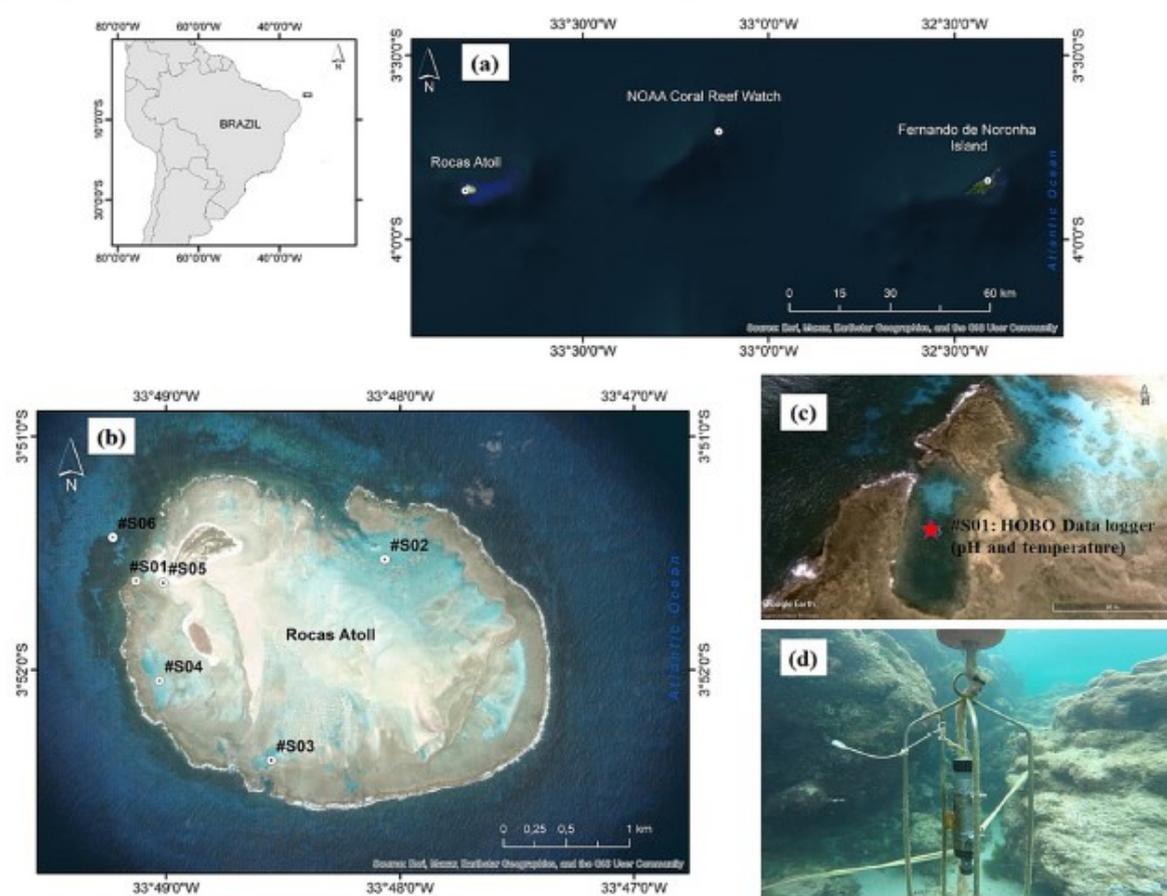


Fig. 1. (a) Studied site location at Rocas Atoll, and NOAA Coral Reef Watch monitoring area and Fernando de Noronha Island, West South Atlantic, Brazil; (b) sampling and monitoring area at Rocas Atoll (#S01, #S02, #S03, #S04, #S05 and #S06); (c) HOBO Data logger with pH and temperature sensors at the Falsa Barreta open pool; (d) HOBO Data logger with pH and temperature sensors fixed at -1.0 m above the substrate and -1.5 m deep in relation to the low water level. Legend: (#S01) - Falsa Barreta open pool; (#S02) - Barretão Channel; (#S03) - Tartarugas closed pool; (#S04) - Cemitério closed pool; (#S05) - tide pool; (#S06) - outside area of the atoll.

2. Materials and methods

2.1. Study site

This study was conducted in the Rocas Atoll Biological Reserve, the only atoll in the Western South Atlantic (3°51' S, 33°49' W, Fig. 1). It was established in 1979 as a Marine Biological Reserve and then as a Marine Protected Area (MPA) (De Oliveira Soares, 2018). Since 2001 it has been considered a World Natural Heritage Site. This atoll has an area of approximately 6.56 km², its dimensions being 3.35 km in its major axis (E-W orientation) and 2.49 km in its minor portion (N-S orientation; De Oliveira Soares et al., 2011; Pereira et al., 2010). Its reefs are built primarily by encrusting coralline red algae, and the secondary framework builders are composed of vermetid gastropods, encrusting foraminifera, polychaete tubes, and corals. The three main habitats found in the inner reef area of the atoll are a shallow permanent lagoon, and closed and open pools (Longo et al., 2015).

The tidal regime in the atoll is semidiurnal and meso-tidal, with a range of 2.3 m. Salinity ranges from 36 to 37 (Gherardi and Bosenice, 1999), while outer the atoll Jales et al. (2015) found values between 36 and 36.43. Seasonality is defined by the dry (August to February) and rainy (March to July) seasons. The Rocas Atoll region has its dynamics influenced by the Intertropical Convergence Zone (ITCZ). During the austral summer (February to March), the ITCZ reaches its southernmost latitude, near the equator, in response to warming SST (Waliser and Gautier, 1993). This atoll is under the influence of the central branch of the South Equatorial Current (cSEC), with a constant westward flow (Tchamabi et al., 2017).

This study was conducted at six sampling stations on the atoll. These stations were located at an open pool (Falsa Barreta: #S01), in the lagoon (Barretão Channel: #S02), at two closed pools (Tartarugas: #S03; and Cemitério: #S04), at a tidal pool (#S05), and at the outer area of the atoll near the Falsa Barreta open pool (#S06) (Fig. 1). The monthly climatological sea surface temperature dataset for the Rocas Atoll region was downloaded from the NOAA Coral Reef Watch program. This monitoring station is located between Rocas Atoll and Fernando de Noronha Island (Fig. 1a; for more details consult the Supplementary material Text S1). The HOBO data logger equipment with pH and temperature sensors (HOBO MX2501, Onset Computer, Bourne, MA, USA) was anchored at #S01 (3°51'37" S, 33°49'84" W, Fig. 1). This open pool has a depth ranging from 1 to 7 m (Aued et al., 2019). Information about the benthic cover of #S01 is described in Supplementary material Text S2.

2.2. Discrete sample collection and sample analysis

To characterize the carbonate system of the Rocas Atoll reef environment, discrete seawater samples were collected during two sampling expeditions (Fig. 1b and Table S1). During the first expedition, conducted between September 30 and October 13, 2019, discrete samples were collected at stations #S01, #S02, #S03, #S04, #S05, and #S06 (Table S1). During the second expedition, conducted between September 10 and September 25, 2020, discrete samples were collected only at stations #S01, #S02, #S05, and #S06 (Table S1). To assess the diurnal variation of the carbonate system in the atoll discrete seawater samples were collected over one day at station #S05 during high and low tides periods. Sampling intervals occurred every 5 h during the first expedition (n = 4) and every 3 h during the second expedition (n = 7). Samples were also collected on the outside of the atoll (#S06, n = 2) to verify the environmental conditions of the seawater before entering the interior of the atoll. Due to logistical difficulties in accessing Rocas Atoll, mainly due to COVID-19, the discrete sampling regime of the present study was sporadic. In addition, in some sampling stations, it was only sampled during low tide (#S01 and #S04; Table S1), while others only sampled during high tide (#S02, #S03, and #S06; Table S1). Therefore, the discrete sample data from the two sampling campaigns were

combined into two groups for statistical analyses. The first group consisted of samples collected in open pools (OP) (#S01, #S02, and #S06; n = 22), while the second group consisted of samples from closed pools (CP) (#S03, #S04, and #S05; n = 15). This design is similar to the strategy used in a previous study at this atoll by Pinheiro et al. (2016). Thus, it allows us to include samples collected at both high and low tide within the same natural pool type (i.e., open pools and closed pools) (Table S1).

To validate the measurements of the pH sensor deployed at the Falsa Barreta open pool in Rocas Atoll (#S01), seawater samples were collected for pH analysis using spectrophotometric methods. These samples were collected daily (near the HOBO data logger) during low tide for the first 13 days of environmental monitoring (October 1 to October 13, 2019, n = 13). All samples were collected using a Niskin bottle and stored in 300 mL amber glass bottles to analyze the environmental parameters of total alkalinity (TA) and pH. To inhibit biological activity, these samples (TA and pH) were fixed with 200 µL of saturated mercuric chloride (HgCl₂) solution immediately after collection. During sampling, seawater temperature was measured using a thermometer with a resolution of 0.1 and salinity was measured using a multi-parameter probe (AKSO, AK88) with a resolution of 0.1, appropriately calibrated and checked with standard salinity samples.

TA and pH discrete samples were analyzed by potentiometric titration with 0.1 N hydrochloric acid (HCl) in an open cell and spectrophotometric method, respectively, according to Dickson et al. (2007). The details of the analyses are described in Supplementary material Text S5. Discrete pH samples collected daily to validate the measurements of the pH sensor (HOBO data logger) were analyzed immediately after collection at the laboratory at the base of the Rocas Atoll Biological Reserve. Discrete pH samples (preserved with HgCl₂) for characterization of the reef environment were analyzed at the Chemical Oceanography Laboratory of the Federal University of Pernambuco.

2.3. Environmental monitoring

The equipment with pH and temperature sensors (HOBO MX2501, Onset Computer, Bourne, MA, USA), was anchored ~1.0 m above the substrate and ~1.5 m deep from the low tide level at the Falsa Barreta open pool (#S01; 3°51'37" S, 33°49'8" W, Fig. 1). The position of the HOBO data logger varied approximately between 1.5 and 4.0 m depth considering the tidal variation during the monitoring period at the atoll. High-frequency data acquisition occurred between October 1, 2019 and May 31, 2020 for the temperature data, while the pH sensor recorded data in the period from October 1, 2019 to February 29, 2020. The measurement cycle of the sensors was in 30 min intervals in order to capture variability and daily cycles on the reef (pH, n = 7296; temperature, n = 11,712). The pH sensor (reported on the total hydrogen scale) has an accuracy of ±0.10 pH units and a resolution of 0.01 pH. The temperature sensor (°C) had an accuracy of ±0.2 °C and a resolution of 0.024 °C. Before anchoring the HOBO data logger, its pH sensor was calibrated using three standards (pH = 4.01, 7.00, and 10.01) according to the manufacturer's protocols. More details about the equipment HOBO MX2501 and the calibration consult the Supplementary material Text S3.

2.4. Satellite sea surface temperature (SST) data

To compare the monthly mean SST recorded by the Hobo equipment in the atoll reef environment with the monthly SST climatology, monthly SST climatology data were downloaded from the NOAA Coral Reef Watch (CRW) program for the area covering Rocas Atoll (Fig. 1a; for more details consult the Supplementary material Text S1).

2.5. Predicted tide data

To verify the possible influence of the semi-diurnal tidal regime on

the variability of pH, $[H^+]$, and temperature in the reef environment of the atoll, predicted tidal height data were generated every 30 min using SISBAHIA software. This estimation was performed for Fernando de Noronha Island, which is the nearest tide gauge station to Rocas Atoll.

2.6. Data analysis

2.6.1. Discrete data

For characterization of the carbonate system, discrete data of total alkalinity (TA), hydrogen potential (pH), salinity, and temperature were used to calculate dissolved inorganic carbon (DIC), partial pressure of carbon dioxide (pCO_2), aragonite saturation state (Ω_{ar}), Revelle factor and concentrations of bicarbonate $[HCO_3^-]$ and carbonate $[CO_3^{2-}]$ ions using the Excel program CO2SYS (Pierrot and D. W. R. Wallace, 2006), employing the CO_2 acidity constants K_1 and K_2 from Mehrbach et al. (1973) as readjusted by Dickson and Millero (1987) and the K_2SO_4 for the bisulfate ion from Dickson (1990). The Revelle factor was also calculated to assess the buffering capacity of the seawater on the atoll. The nonparametric Mann-Whitney test was used for statistical comparisons between two sites (closed pool and open pool).

All total alkalinity (TA) and dissolved inorganic carbon (DIC) data from discrete samples collected at the atoll between the years 2019 and 2020 ($n = 37$) were subjected to type II linear regression analysis in Matlab using the least squares fitting code lsqfitna.m MODEL-2 (<http://www.mbari.org/staff/etp3/regress.htm>). The slope value of the TA-DIC regression indicates the dominant process in reef net metabolism. The percentage of relative influence of NCP on DIC changes (%NCP) was also calculated according to Eq. (1) (Cyronak et al., 2018):

$$\%NCP = \left(1 - \frac{m_{TA-DIC}}{2}\right) \times 100 \quad (1)$$

where m_{TA-DIC} is the slope of the TA-DIC regression. Another useful expression is the NCC:NCP ratio which can be calculated indirectly using the slope of the TA-DIC relationship (m_{TA-DIC}). To calculate this ratio, it was assumed that NCC (calcification-dissolution) and NCP (photosynthesis-respiration) affect TA and DIC in different proportions. That is, in NCC, each mole of $CaCO_3$ precipitated (or dissolved) alter TA and DIC in a ratio of 2:1; whereas, in NCP, each mole of organic carbon produced (or decomposed), 1 mol of DIC is consumed (or released), with little change in TA. Therefore, the NCC:NCP ratio was calculated according to the following Eq. (2) (Albright et al., 2013; Kowek et al., 2015):

$$\frac{NCC}{NCP} = \left(\frac{m_{TA-DIC}}{2 - m_{TA-DIC}}\right). \quad (2)$$

2.6.2. Continuous data

The high-frequency datasets monitored continuously in the present study were temperature and pH. In addition, hydrogen ion concentrations ($[H^+]$) were calculated in an Excel spreadsheet using the pH datasets. Basic descriptive statistics analyses (mean, standard deviation, median, maximum, minimum values, and frequency of occurrence), as well as regression analyses, were performed. The diurnal peak-to-peak amplitudes (daily maximum - minimum) of pH, $[H^+]$, and temperature were computed. These diurnal amplitudes were used to calculate days with extreme diurnal variability according to Frölicher et al. (2018) and Torres et al. (2021) who thus defined them as days with a daily amplitude greater than the 99th percentile. The correlation between high-frequency pH and temperature datasets measured in situ at Rocas Atoll by pH and temperature sensors (HOBO data logger) was also checked. In the present study, the high-frequency pH datasets are also presented in terms of $[H^+]$. According to Fassbender et al. (2021), this type of approach is important because changes in pH reflect a relative change in $[H^+]$ (for more details consult the Supplementary material Text S4). The pH, $[H^+]$, and temperature datasets were analyzed for normality and homoscedasticity using the Shapiro-Wilk ($p < 0.05$) and Bartlett tests ($p < 0.05$), respectively. The datasets did not satisfy the

assumptions of the parametric analysis. Therefore, non-parametric Kruskal-Wallis and post hoc tests (Wilcoxon test) were performed to determine the significance of differences. These statistical analyses were performed using R Studio (R Core Team, 2022).

To determine the dominant frequencies (periodicity) of the variability of the pH, temperature, and tide time series, Lomb-Scargle periodograms were generated using the plomb function in Matlab. The frequency range was $0.25-5 \text{ day}^{-1}$ in 0.001 day^{-1} intervals as described by Cyronak et al. (2020) and Pezner et al. (2021). We also used wavelet analysis which allows us to analyze both the frequency (periodicity) and the timing of fluctuations (Cazelles et al., 2003; Torrence and Compo, 1998). The statistical significance of the periodicities revealed by the wavelet analysis was tested at a 95 % confidence level.

3. Results

3.1. Environmental conditions

Measured (temperature, salinity, pH, and TA) and calculated ($[H^+]$, DIC, CO_3^{2-} , pCO_2 , Ω_{ar} , and Revelle factor) environmental parameters over the course of two discrete seawater sampling expeditions in the Rocas Atoll are shown in Fig. S1, Tables S1, and S2 in the Supplementary material. Closed pools generally showed greater environmental variability of parameters than open pools. However, these differences were not found to be significant (Mann-Whitney test; $p > 0.05$), with the exception of temperature variability in closed pools, which was significantly higher than in open pools (Mann-Whitney test; $p < 0.05$). More detailed data on the environmental parameters of the Rocas Atoll seawater are presented in Fig. S1, Tables S1, and S2 in the Supplementary material.

The overall mean buffer capacity of Rocas Atoll, as indicated by the Revelle factor, was 8.7 ± 1.1 , with a minimum of 6.7 and a maximum of 11.8, and a total amplitude of 5.1 ($n = 37$; Table S1). Considering the type of reef environment (open or closed pools), the Revelle factor averaged 8.6 ± 0.8 , with a minimum of 6.7 and a maximum of 10.4 ($n = 22$; total amplitude = 3.7) in the open pool, while it averaged 8.9 ± 1.5 , with a minimum of 6.9 and a maximum of 11.8 ($n = 15$; total amplitude = 4.9) in the closed pool (Table S2, and Fig. S1).

The diurnal variation of the carbonate system in the atoll (collected over one day at Rocas Atoll; #S05) showed profiles with the same variability trends for TA, DIC, pCO_2 , Revelle factor, and $[H^+]$. The lowest values occurred during the afternoon and the highest in the early morning hours (Fig. 2(a), (c), (e), (g), and (f) right y-axis; Table S1). Temperature, Ω_{ar} , pH, and CO_3^{2-} also showed similar diurnal variations. The lowest values occurred in the early morning hours (except for temperature, which had its lowest values in the late evening), and the highest values occurred in the afternoon (Fig. 2(b), (d), (f) left y-axis, and (h); Table S1).

3.1.1. TA-DIC regression and NCC:NCP ratio

Seawater samples collected from the reef environment of Rocas Atoll exhibited a TA-DIC slope (m_{TA-DIC}) of 0.698 ± 0.055 ($n = 37$, Fig. S2). According to this slope, the percentage of relative influence of NCP on DIC changes (%NCP, Eq. (1)) was 65.1 %. The NCC:NCP ratio was 0.54 (Eq. (2)). The TA-DIC slope (m_{TA-DIC}) was higher in open pools (0.813 ± 0.089 ; $n = 22$, Fig. S3) than in closed pools (0.593 ± 0.066 ; $n = 15$, Fig. S4). The %NCP on DIC changes was higher in closed pools (70.4 %) than in open pools (59.4 %). Compared to open pools (0.68), closed pools had a lower NCC:NCP ratio (0.42). The TA-DIC slope and NCC:NCP ratio results indicate that photosynthesis and respiration (NCP) are the main processes modulating carbonate chemistry throughout the day in the Rocas Atoll reef environment (Figs. S2, S3, and S4).

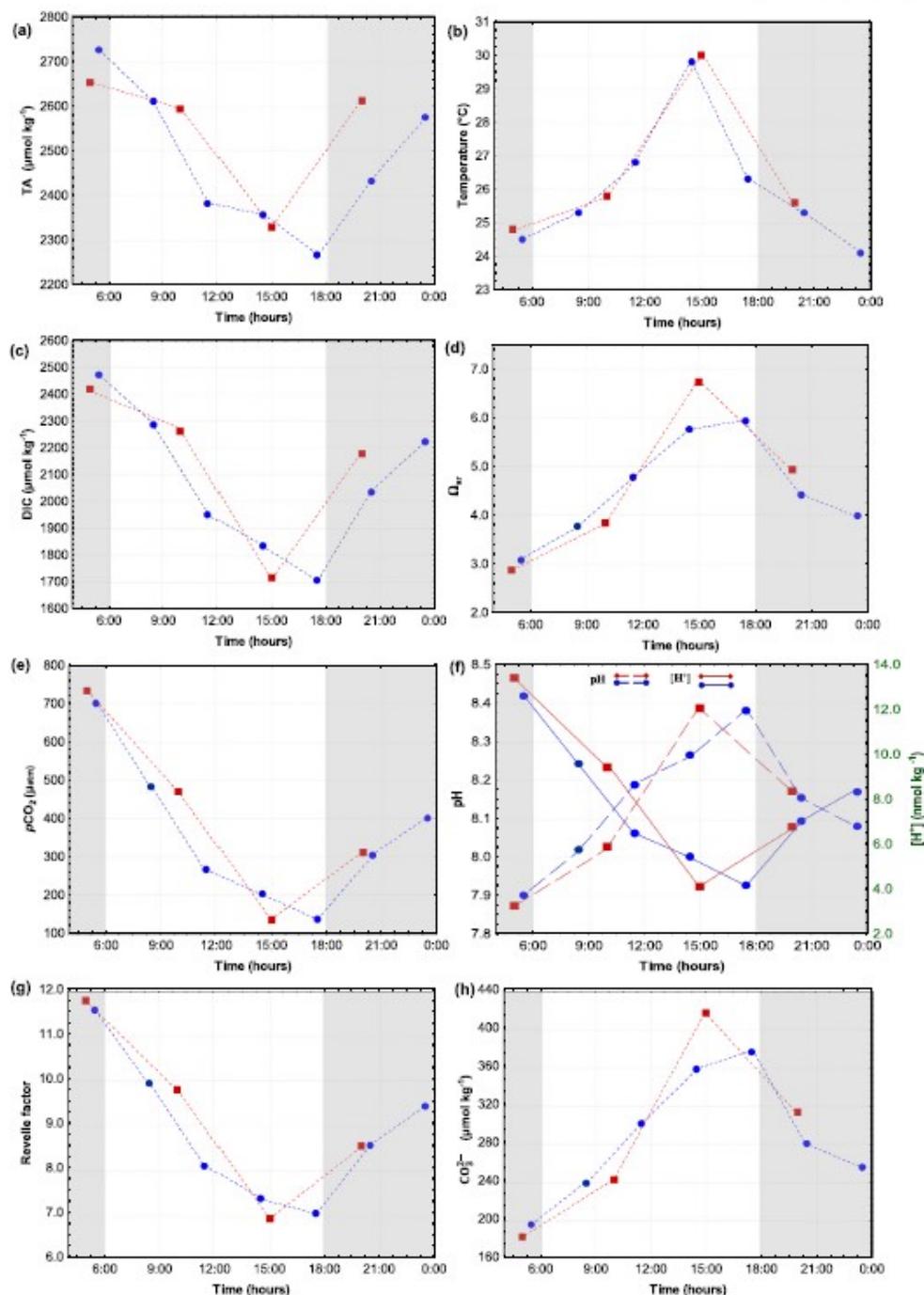


Fig. 2. Diurnal variability of physicochemical parameters of discrete water samples collected over one day at Rocas Atoll (#005) during the first expedition in 2019 (red squares) ($n = 4$) and during the second expedition in 2020 (blue circles) ($n = 7$): (a) total alkalinity (TA) ($\mu\text{mol kg}^{-1}$), (b) temperature ($^{\circ}\text{C}$), (c) dissolved inorganic carbon (DIC) ($\mu\text{mol kg}^{-1}$), (d) aragonite saturation state (Ω_{ar}) (e) partial pressure of CO_2 ($p\text{CO}_2$) (μatm), (f) left y-axis: pH, right y-axis: $[\text{H}^+]$ (nmol kg^{-1}) (g) Revelle factor, and (h) carbonate ion (CO_3^{2-}) ($\mu\text{mol kg}^{-1}$) plotted against time (local time). *Areas marked in gray indicate nighttime hours. (For interpretation of the references to color in this figure legend, the reader is referred to the web version of this article.)

3.2. Daily variability of seawater pH, hydrogen ion concentration ($[H^+]$) and temperature

The high-frequency data recorded by the pH sensor (HOBO data logger) showed a high correlation with the pH data of the discrete samples collected in the Falsa Barreta open pool surrounding the equipment ($r^2 = 0.9594$, $p < 0.05$, $n = 13$, Fig. S5, Table S3). This shows that the high-frequency data recorded by the HOBO data logger had a good consistency.

3.2.1. pH

The pH had a mean value of 8.15 ± 0.11 and a median of 8.14 ($n = 7296$). The pH amplitude was 0.70, with minimum and maximum values of 7.82 and 8.52, respectively. This environment showed a high daily variability of pH (ΔpH_{daily}) with a mean of 0.29 ± 0.08 ($n = 152$) and with minimum daily amplitudes of 0.08 (8.08 to 8.16; December 19, 2019, $n = 31$) and a maximum of 0.48 (8.03 to 8.51; February 12, 2020; $n = 29$ Table 1). Extreme diurnal variability (defined here as 99th percentile) was observed two times during the monitoring with values of 0.45 (October 04, 2019, $n = 31$) and 0.48 (February 12, 2020, $n = 29$). The variability observed on days with extreme diurnal pH variability represented a variability of up to 69 % if compared to the total amplitude (0.70 pH units) observed during the entire monitoring period. The variability observed in the daily pH cycles shows, on average, maximum values between 13:00 and 15:00 (8.27 ± 0.09 to 8.27 ± 0.08), when they begin to decrease until sunrise around 6:00 (8.06 ± 0.08 to 8.06 ± 0.07), remaining approximately constant until the beginning of the cycle of increase around 7:00 (8.07 ± 0.07 ; Fig. 4a).

Mean monthly pH values increased steadily during the monitoring period from October 2019 (8.07 ± 0.10 , $n = 1488$) to February 2020 (8.23 ± 0.09 , $n = 1392$; Table 1; Fig. 4a). This trend followed the seasonal pattern of the dry period, which begins in August and ends in February in this region of the southern Atlantic Ocean. The differences

between the months were statistically significant ($p < 0.05$).

Frequency analysis on the time series of the high-frequency data showed that the pH of the atoll seawater showed strong oscillations with a frequency of once a day (1 day^{-1}) and with smaller orders of magnitude of twice a day (2 day^{-1}) and three times a day (3 day^{-1}) (Fig. 5b). In Fig. 6a, wavelet analysis revealed areas of significant and consistent variability in pH equivalent to a periodicity of $\sim 24 \text{ h}$ (i.e., 1 day^{-1}), as well as smaller intermittent peaks at periods of $\sim 12 \text{ h}$ (i.e., 2 day^{-1}) and $\sim 8 \text{ h}$ (i.e., 3 day^{-1}).

3.2.2. Hydrogen ion concentration ($[H^+]$)

The mean hydrogen ion concentration ($[H^+]$) during the deployment was $7.31 \pm 1.78 \text{ nmol kg}^{-1}$ ($n = 7296$), with a median of $7.18 \text{ nmol kg}^{-1}$ and a total amplitude of 12.01, with a minimum amplitude of $3.00 \text{ nmol kg}^{-1}$ and a maximum of $15.01 \text{ nmol kg}^{-1}$. The daily variability of hydrogen ion concentration ($\Delta[H^+]_{daily}$) averaged $4.72 \pm 1.41 \text{ nmol kg}^{-1}$, with a minimum of 1.38 (December 19, 2019) and a maximum of $9.55 \text{ nmol kg}^{-1}$ (October 04, 2019) ($n = 152$). Only one day showed an extreme daily variability of $[H^+]$ with a value of $9.55 \text{ nmol kg}^{-1}$ (October 04, 2019). The variability observed on only one day with extreme diurnal variability represented a variability of up to 80 % compared to the total amplitude of $[H^+]$ observed during the entire monitoring period.

The $[H^+]$ showed minimum values around mid-afternoon ($5.44 \pm 1.06 \text{ nmol kg}^{-1}$), when it then begins to increase until mid-morning and remains approximately constant until dawn ($\sim 8.8 \pm 1.6$ to $\sim 8.8 \pm 1.5 \text{ nmol kg}^{-1}$), when it begins to decrease (Fig. 4b). Monthly mean values of $[H^+]$ showed a downward pattern, with the highest mean concentration in October 2019 (8.76 ± 1.95) and the lowest in February 2020 (5.99 ± 1.17) (Fig. 5b). However, if these time series were to continue, for example, through May, as seen in the temperature time series (Fig. 5c), a decrease in $[H^+]$ would be expected through March and April before beginning to increase again. The differences across the months

Table 1

Variability of pH and temperature ($^{\circ}\text{C}$) of seawater in the reef environment of Rocas Atoll: monthly mean (\pm SD); daily mean minimum and maximum (\pm SD); and daily variation of pH (ΔpH_{daily}) and temperature ($\Delta temp_{daily}$, $^{\circ}\text{C}$).

Parameters		October	November	December	January	February	March	April	May	All study period 2019/2020
		2019			2020					
pH	Mean \pm SD	8.07 ± 0.10	8.11 ± 0.09	8.15 ± 0.09	8.19 ± 0.08	8.23 ± 0.09	–	–	–	8.15 ± 0.11
	Median	8.06	8.09	8.13	8.18	8.22	–	–	–	8.14
	Minimum	7.82	7.91	7.95	8.01	8.03	–	–	–	7.82
	Maximum	8.38	8.38	8.47	8.45	8.52	–	–	–	8.52
	ΔpH_{daily}	Mean \pm SD	0.31 ± 0.07	0.30 ± 0.07	0.28 ± 0.10	0.27 ± 0.07	0.30 ± 0.08	–	–	–
$[H^+]$ (nmol kg^{-1})	Median	0.31	0.31	0.33	0.27	0.31	–	–	–	0.31
	Minimum	0.19	0.17	0.08	0.12	0.14	–	–	–	0.08
	Maximum	0.45	0.41	0.44	0.38	0.48	–	–	–	0.48
	Mean \pm SD	8.76 ± 1.95	7.85 ± 1.60	7.28 ± 1.42	6.62 ± 1.18	5.99 ± 1.17	–	–	–	7.31 ± 1.78
	Median	8.81	8.06	7.34	6.68	6.07	–	–	–	7.18
$\Delta[H^+]_{daily}$	Minimum	4.16	4.13	3.37	3.56	3.00	–	–	–	3.00
	Maximum	15.01	12.31	11.24	9.85	9.44	–	–	–	15.01
	Mean \pm SD	5.92 ± 1.40	5.18 ± 1.13	4.57 ± 1.43	3.87 ± 0.87	4.04 ± 1.07	–	–	–	4.72 ± 1.41
	Median	6.00	5.50	4.95	3.98	4.28	–	–	–	4.56
	Minimum	3.80	3.09	1.38	1.84	1.94	–	–	–	1.38
Temperature ($^{\circ}\text{C}$)	Maximum	9.55	7.53	6.72	5.31	6.33	–	–	–	9.55
	Mean \pm SD	26.94 ± 0.58	27.52 ± 0.45	28.02 ± 0.43	28.48 ± 0.44	28.99 ± 0.38	29.67 ± 0.43	29.66 ± 0.47	29.06 ± 0.45	28.54 ± 1.03
	Median	26.90	27.44	27.96	28.46	28.93	29.60	29.65	29.05	28.66
	Minimum	25.27	26.27	26.93	27.44	28.26	28.68	28.36	27.86	25.27
	Maximum	28.66	29.15	29.83	29.95	30.51	31.14	31.19	30.16	31.19
$\Delta temp_{daily}$	Mean \pm SD	1.72 ± 0.45	1.43 ± 0.40	1.36 ± 0.53	1.17 ± 0.37	1.24 ± 0.44	1.28 ± 0.34	1.28 ± 0.34	1.28 ± 0.30	1.34 ± 0.43
	Median	1.79	1.49	1.43	1.09	1.27	1.30	1.27	1.32	1.35
	Minimum	0.98	0.59	0.37	0.64	0.60	0.40	0.50	0.77	0.37
	Maximum	2.48	2.00	2.29	1.74	2.25	1.91	1.91	1.92	2.48
Temperature ($^{\circ}\text{C}$)	Historic mean ^a	26.44	26.65	26.91	27.26	27.60	28.00	28.09	27.57	27.35 ± 0.57

$\Delta temp_{daily}$ and ΔpH_{daily} are the differences between the maximum and minimum values of pH, $[H^+]$ and temperature in a 24 h cycle.

^a Historical monthly average downloaded from NOAA Coral Reef Watch.

were statistically significant ($p < 0.05$).

The $[H^+]$ of the seawater from the atoll showed strong oscillations at a frequency of 1 day^{-1} . In addition, smaller peaks at the frequency of 2 day^{-1} and 3 day^{-1} also influenced the variability of $[H^+]$ (Fig. 5d).

3.2.3. Temperature

The mean temperature during the deployment was $28.54 \pm 1.03 \text{ }^\circ\text{C}$ ($n = 11,712$) with a median of $28.66 \text{ }^\circ\text{C}$ and a total amplitude of $5.24 \text{ }^\circ\text{C}$ with a minimum of $25.27 \text{ }^\circ\text{C}$ (October 05, 2019) and a maximum of $31.19 \text{ }^\circ\text{C}$ (April 24, 2020). Daily temperature variability ($\Delta\text{temp}_{\text{daily}}$) averaged $1.34 \pm 0.43 \text{ }^\circ\text{C}$ with a minimum of $0.37 \text{ }^\circ\text{C}$ (December 19, 2019) and a maximum of $2.48 \text{ }^\circ\text{C}$ (October 19, 2019) ($n = 244$) (Table 1). Three days showed extreme temperature variability with values of $2.44 \text{ }^\circ\text{C}$, $2.45 \text{ }^\circ\text{C}$, and $2.48 \text{ }^\circ\text{C}$ on October 04, 05, and 19, 2019, respectively. The maximum daily temperature variability observed on a single day accounted for almost half (47 %) of the total variability recorded during the deployment period.

The daily variability of temperature showed higher daily values occurring on average around mid-afternoon (mean temperature = $29.12 \pm 0.94 \text{ }^\circ\text{C}$), during the period of higher solar irradiation, when it then starts a downward trend towards the lower ranges until dawn (mean temperature = $28.16 \pm 1.00 \text{ }^\circ\text{C}$) (Fig. 4c), thus showing a similar profile to the pH profile. This daily variability was related to the daily light cycle in the atoll region.

The mean monthly temperature records showed a seasonality characteristic of the tropical region. The lowest monthly mean temperature occurred at the beginning of the present study monitoring in October 2019 ($26.94 \pm 0.58 \text{ }^\circ\text{C}$, $n = 1488$). The monthly mean temperature reached its maximum between March 2020 (29.67 ± 0.43 , $n = 1488$) and April 2020 (29.66 ± 0.47 , $n = 1440$), when then a downward trend is begun (Table 1 and Fig. 5c). This seasonality was consistent with the historical monthly mean SST ($r^2 = 0.968$), as recorded by the NOAA Coral Reef Watch program. Pereira et al. (2017) also reported the same pattern in a continuous monitoring study conducted between 2012 and 2013 at two sites in Rocas Atoll (a closed pool and an open pool). In this study, the differences across the months were statistically significant ($p < 0.05$), except between March and April ($p = 0.646$).

Frequency analysis of the temperature time series also indicated that the daily light cycle, at a frequency of 1 day^{-1} was the primary driver of the observed daily temperature variability in the atoll reef environment. Minor order-of-magnitude oscillations also influenced the temperature variability in the reef environment at a frequency 2 day^{-1} and 3 day^{-1} (Fig. 5d).

4. Discussion

Data from discrete samples and high-frequency monitoring showed that the reef environment of Rocas Atoll experienced a high diurnal

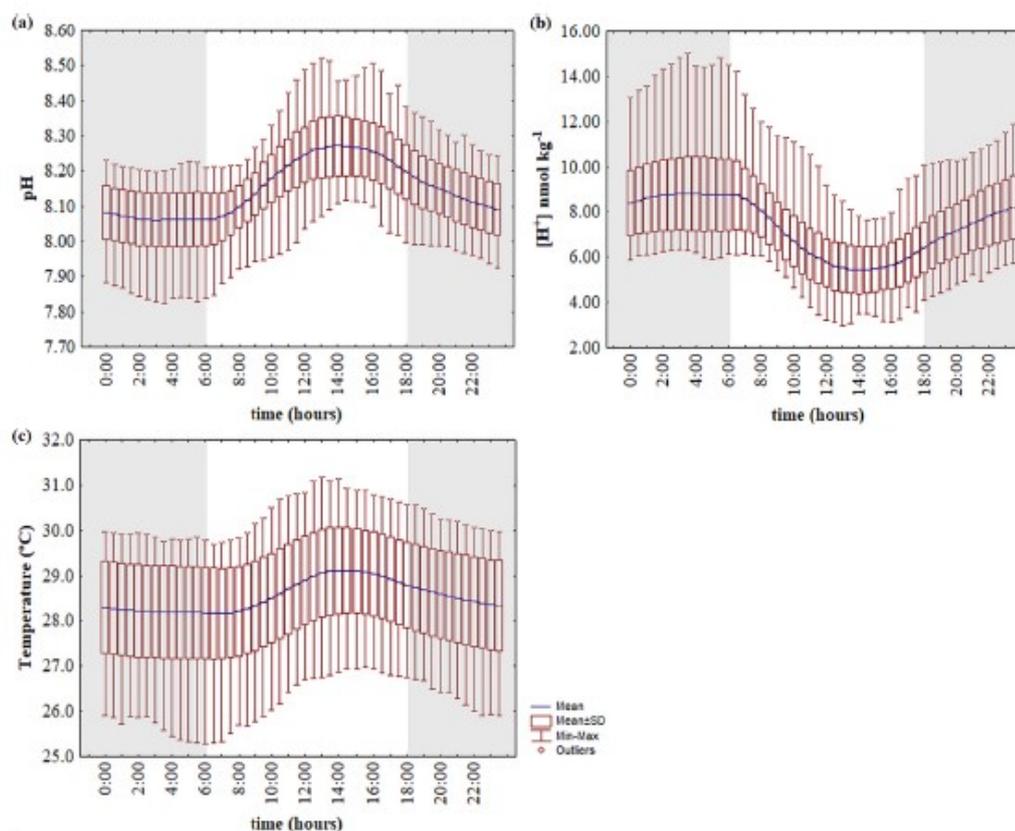


Fig. 3. Hourly mean with standard deviation, minimum and maximum of (a) pH, (b) $[H^+]$ (nmol kg^{-1}), and (c) temperature ($^\circ\text{C}$) during continuous monitoring periods plotted against time at the Barreta Falza open pool, reef environment of Rocas Atoll.

Note 1: The pH and $[H^+]$ datasets include the period from October 1, 2019, to February 29, 2020, and the temperature datasets include the period from October 1, 2019, to May 31, 2020.

Note 2: The areas marked in gray indicate night hours.

variation of its environmental parameters, such as pH, $[H^+]$, and temperature (Figs. 2, 3, Table 1). Two days showed extreme diurnal variability for pH (0.45 and 0.48 pH units), one day for $[H^+]$ (9.55 nmol kg^{-1}), and three days for temperature (2.44 °C, 2.45 °C, and 2.48 °C),

representing variabilities of up to 69 %, 47 %, and 80 %, respectively, of the total amplitude observed during the entire monitoring period ($n = 152$). According to Kwiatkowski and Orr (2018), the amplitude of diurnal variations of $[H^+]$ is likely to increase by the end of this century

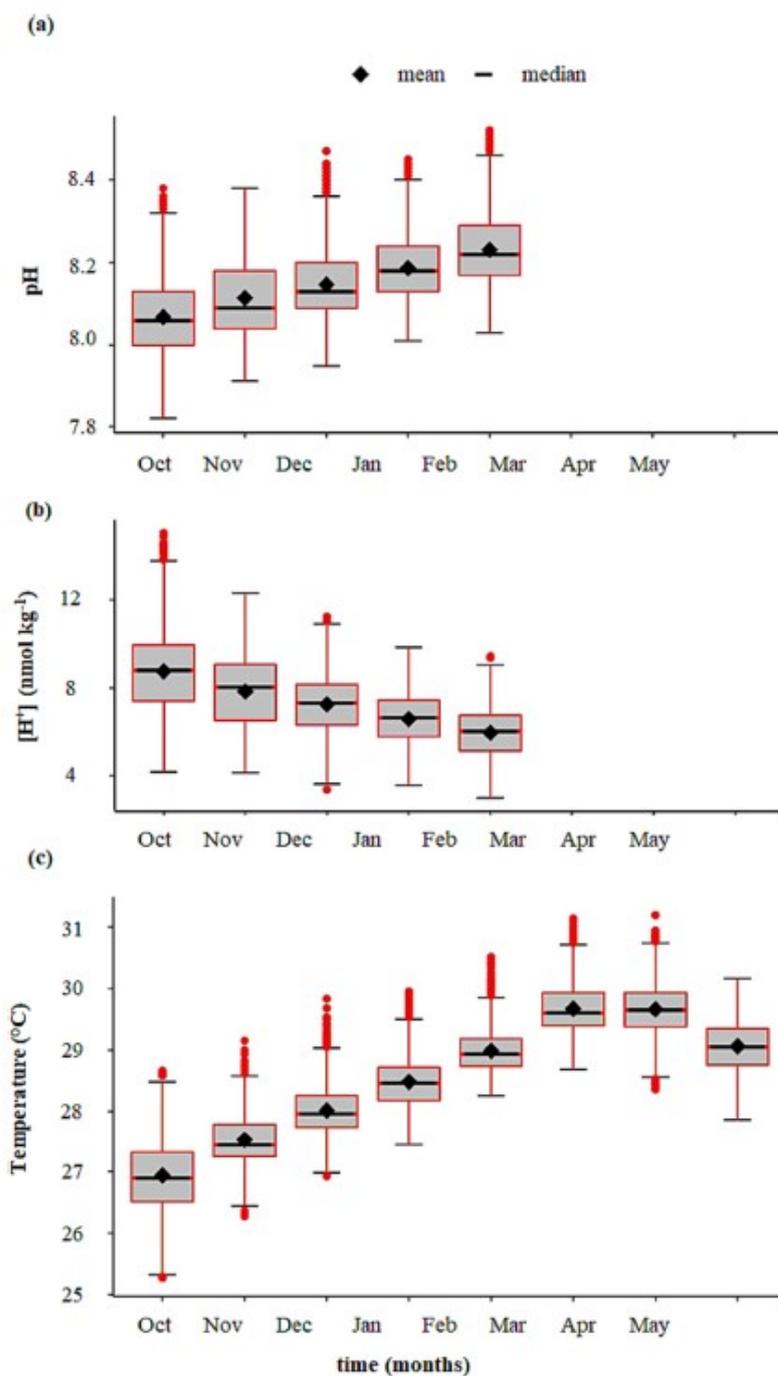


Fig. 4. (a) pH, (b) $[H^+]$ (nmol kg^{-1}), and (c) temperature (°C) in Rocas Atoll. Boxplots show mean (diamond), median (horizontal line), outlier (dot) and IQR (box and whisker).

due to the ocean acidification process. Global warming has been recognized as the main driver of the duration, frequency and intensity of extreme events, increasing the risk of negative impacts on marine ecosystems (Frölicher et al., 2018; IPCC, 2019). Since 2016, monitoring studies of coral bleaching (disruption of symbiotic relationships between corals and dinoflagellates) in Rocas Atoll found bleaching rates ranging from 1.52 % (± 1.89 SD) in 2017 to 88.01 % (± 8.97 SD) in 2019, but with low coral mortality rates (< 4 %; Gaspar et al., 2021), indicating greater resilience with natural recovery capacity in this tropical ecosystem. This severe bleaching in 2019 was linked with larger and more frequent thermal anomalies and more intense marine heatwaves (MHW) that reached the atoll (Gaspar et al., 2021).

The TA-DIC slopes (Rocas Atoll = 0.698 ± 0.055 ; open pool = 0.813 ± 0.089 ; closed pool = 0.593 ± 0.066 ; Figs. S2, S3, and S4) and the ratio between net community calcification and net community production (NCC:NCP; Rocas Atoll = 0.54; open pool = 0.68; closed pool = 0.42), similar to Pinheiro et al. (2016), showed that photosynthesis and respiration (NCP) were the main processes modulating CO_2 chemistry during the day in the seawater of the Rocas Atoll reef environment. This explains the daily cycles during the day, between 13:00 and 15:00, of pH with higher values and $[\text{H}^+]$ with lower values, i.e. CO_2 consumption by photosynthesis. At night, between 2:00 and 6:00, the opposite is observed, i.e. lower pH and higher $[\text{H}^+]$ (Fig. 4a). NCC is another process attributed to changes in seawater pH (or $[\text{H}^+]$), i.e., during the day, calcium carbonate precipitation decreases pH (or increases $[\text{H}^+]$), whereas, during the night, calcium carbonate dissolution increases pH (or decreases $[\text{H}^+]$) (Albright et al., 2013; Shaw et al., 2015; Page et al., 2016; Cyronak et al., 2018, 2020). However, the relative percentage

influence of NCP (65.01 %) was generally more important for pH (or H^+) changes, particularly in closed pools (70.4 %) compared to open pools (59.4 %). The lower NCC:NCP ratio with a higher relative percentage influence of NCP over NCC may be related to the low coral cover and algal dominance in Rocas Atoll (Hoegh-Guldberg et al., 2007; Enochs et al., 2015; Takeshita et al., 2018). In this sense, the differences observed between closed and open pools can be mainly attributed to the dominance of non-calcified algal turf (51 %) in closed pools, while open pools are dominated by articulated calcareous algae (33 %). In addition, coral cover has been described as significantly lower in closed pools than in open pools (Longo et al., 2015).

The time series of pH, $[\text{H}^+]$, and temperature showed a dominant frequency of variability of once a day (1 day^{-1} ; solar irradiation) (Figs. 5b, d, f, and 6). This frequency of 1 day^{-1} has been commonly linked to the daily light cycle and its effects on temperature and primary production in reef environments (Cyronak et al., 2020; Kekuwa et al., 2021; Pezner et al., 2021). The secondary variations (2 day^{-1}), but with a smaller order of magnitude, are coincident with the semi-diurnal tidal frequencies of the atoll (Figs. 5h and 6c) and also influence the variability of pH, $[\text{H}^+]$, and temperature (Figs. 5d and 6). Variability at the frequency of 1 day^{-1} and 2 day^{-1} was further reported by Pezner et al. (2021) at Hog Reef, Bermuda, to cause variability in the parameters of the carbonate system. Hannan et al. (2020), studying the Great Barrier Reef, indicated that the time of day was the most important factor in predicting pH fluctuations throughout the day, compared to other factors such as tides and temperature.

As discussed above, the semi-diurnal tides also influenced the daily variability of pH, $[\text{H}^+]$, and temperature in the atoll reef environment.

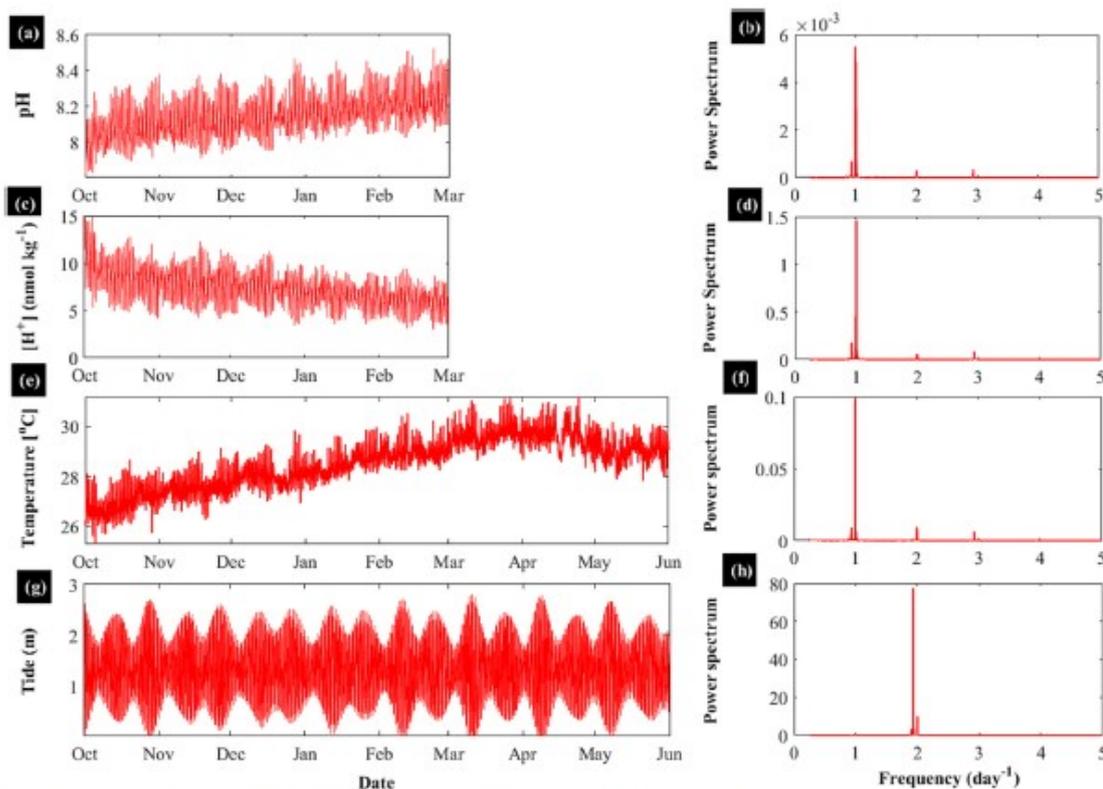


Fig. 5. (Left) Temporal variability of (a) pH, (c) $[\text{H}^+]$, (e) temperature and (g) tides, and (right) Lomb-Scargle periodograms of the time series corresponding to (b) pH, (d) $[\text{H}^+]$, (f) temperature and (h) tides at the Barreta Falas open pool, reef environment of Rocas Atoll; from October 01, 2019 to February 2020 for pH and $[\text{H}^+]$; and from October 01, 2019 to May 2020 for temperature and tides.

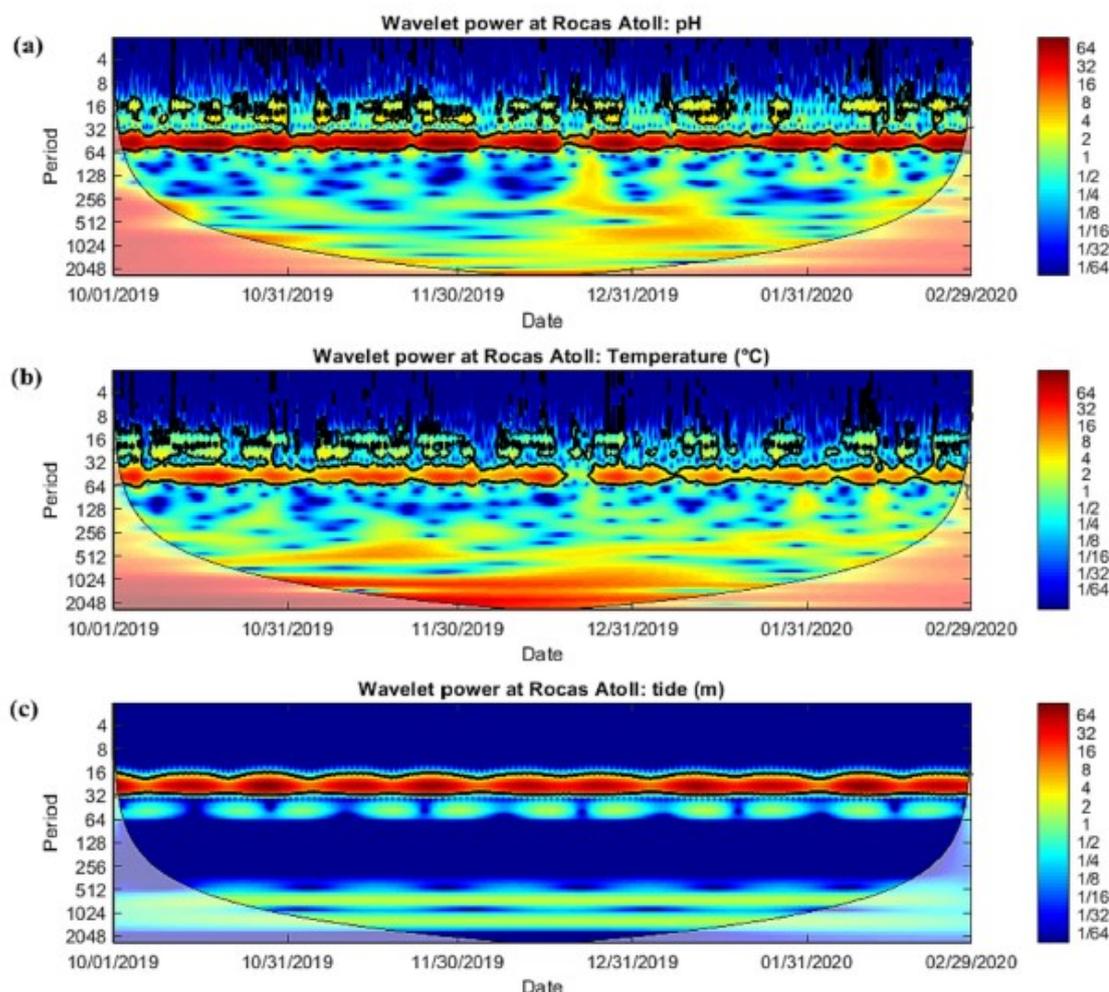


Fig. 6. Wavelet analysis of pH, temperature and tide between October 2019 and February 2020 at Rocas Atoll. The wavelets in (a) (b) and (c) are presented as contour plots, where the y-axis represents the periodicities in the time series and the x-axis represents how these periodicities change over time. The color code for power ranges from blue (low power) to red (high power). Red areas surrounded by black contour lines enclose significant regions in the wavelet power spectra (i.e., regions with >95 % confidence that the local wavelet power exceeds the red noise). The cone of influence in (a) (b) and (c) is represented by the shaded areas to the left and right of the two thick black lines, which indicates the region affected by edge effects. The period scale is equivalent to 48 measurements per day (i.e., one measurement every 30 min). (For interpretation of the references to color in this figure legend, the reader is referred to the web version of this article.)

Fig. 7 shows the influence of the tides. Under low tide conditions during the insolation period, with the shallower tide pool, there was an amplification of the effects of solar heating (higher temperature) and reef metabolism (higher pH, period of photosynthetic activity). Lower values of pH (respiration process) and temperature (heat loss) were observed during night low tides. Thus, tidal variability acted on the reef environment of Rocas Atoll in such a way that changes in pH and temperature values were amplified during low tides and diluted during high tides. Similar patterns were observed on Uva reef, eastern Pacific, Panama (Manzello, 2010), on a reef flat, in Coroa Vermelha, northeastern Brazil (Longhini et al., 2015), on reefs of the Great Barrier Reef, Australia, at Lady Elliot Island (Shaw et al., 2012) and Lizard Island (Hannan et al., 2020). Furthermore, these patterns are also observed in atoll reefs such as Palmyra Atoll (Cyronak et al., 2020), Dongsha Atoll in the northern South China Sea (Reid et al., 2019), and the Scott Reef atoll system in Australia (Green et al., 2019). This tidal effect was probably

the main cause of the differences in diurnal pH variation between the discrete sample data (#S05 = 0.51 pH units) and the high-frequency data (#S01 = 0.33 pH units). That is, the low water condition in the tide pool (#S05) during the day coincided with the favorable period for primary productivity. This must have amplified the pH signal at the site. In parallel, the Falsa Barreta open pool where the Hobo equipment was anchored (#S01) had greater depth and volume, which must have diluted the pH signal.

The pH and temperature of Rocas Atoll showed a significant correlation ($r^2 = 0.70$, $n = 7296$). This correlation is probably due to the daily light cycle (solar irradiation). During the day, solar radiation influences both the increase in pH due to photosynthesis and the temperature due to the warming of the sea surface. At night, in the lack of light, pH (respiration) and temperature (cooling) decrease. In other words, the daily cycle of pH and seawater temperature in the atoll, oscillating mainly at a frequency of 1 day^{-1} (daily light cycle), supported this

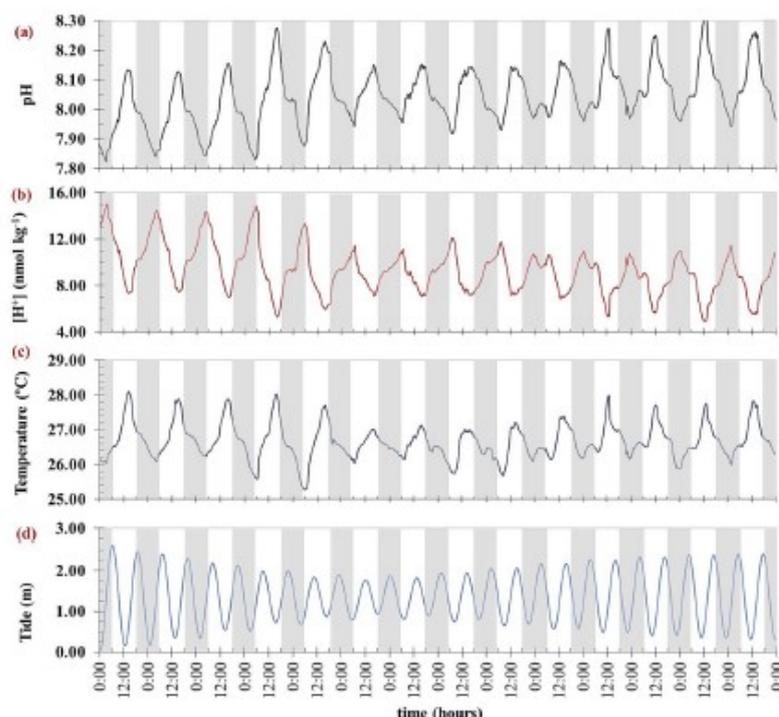


Fig. 7. Daily variation of (a) pH, (b) $[H^+]$ (mol kg^{-1}), (c) temperature ($^{\circ}\text{C}$) and (d) $+1$ tide (m) at Rocas Atoll (Falsa Barreta open pool, #S01) during 14 days. White and gray bars represent day and night, respectively.

*1: Predicted tidal height estimated with 29 harmonic components in the SISBAHIA software for Fernando de Noronha Island.

correlation. According to Kline et al. (2015), temperature shows minimal contributions to the daily variability of pH compared to the changes driven by DIC and TA. This could be observed if only the seawater temperature data were changed by $+1^{\circ}\text{C}$, given the initial conditions of temperature ($\sim 30^{\circ}\text{C}$), salinity (~ 36), TA ($\sim 2329 \mu\text{mol kg}^{-1}$), and DIC ($\sim 1706 \mu\text{mol kg}^{-1}$) at Rocas Atoll. Under these conditions, the effect of temperature would cause a change of only -0.015 in the pH range. In this way, the daily variability of pH (mean = 0.29 ± 0.08) observed in the atoll reef environment cannot be explained by the daily variability of temperature (mean = 1.34 ± 0.43). Therefore, this supports that the net metabolism (photosynthesis and respiration; calcification and dissolution of CaCO_3) was mainly responsible for the pH variability observed in this tropical atoll.

The pH, $[H^+]$ and temperature datasets were significantly different between their respective monthly means ($p < 0.05$), except between March and April for temperature ($p = 0.646$), showing a seasonal trend (Figs. 4, 5). This seasonality observed in the high-frequency time series of pH, with an increasing trend from October to February, is consistent with the seasonal pattern observed in a previous study that performed discrete sampling in the atoll. In that study, it was observed that pH ranged from 7.91 to 8.70 (mean pH = 8.31 ± 0.15) between October 2013 and January 2014 (dry season) and from 8.08 to 8.87 (mean pH = 8.42 ± 0.18) between February and May 2014 (wet season) (Pinheiro, 2016; Pinheiro et al., 2016). Whereas in the high-frequency data of the present study, the pH ranged from 7.82 to 8.47 between October 2019 and January 2020 (mean pH = 8.07 ± 0.10 , 8.11 ± 0.09 , 8.15 ± 0.09 , and 8.19 ± 0.08 from October to January, respectively) and from 8.01 to 8.52 in February 2020 (mean pH = 8.23 ± 0.09). Therefore, the seasonality showed a similar pattern with a trend of increasing mean pH and rising minimum and maximum pH from approximately the beginning to the end of the dry season, i.e., starting from a less alkaline to a

more alkaline condition of the seawater in the atoll. The seasonal trend observed in the temperature data during the monitoring period (October 2019 to May 2020) was consistent with a previous study on the atoll (Pereira et al., 2017). In addition, all monthly averages showed values above the historical means for the region, ranging from 0.50°C (October) to 1.67°C (March) above climatology (Table 1).

5. Conclusions

The present study showed that the reef environment of Rocas Atoll presented a high diurnal variability of environmental parameters such as pH, hydrogen ion concentration ($[H^+]$), and temperature. The present research calls the attention to the importance of performing continuous monitoring of environmental parameters, such as pH and temperature, in reef environments, and presenting data on the daily variability of the pH as a function of ($[H^+]$). In this regard, it highlighted that the initial condition of the pH for the same range of variability influences the magnitude of the perturbation. This research indicated that the ranges of daily variability of environmental parameters observed in the reef environment of Rocas Atoll were influenced mainly by the daily light cycle (1 day^{-1}) and semidiurnal tidal variations (2 day^{-1}). The average daily pH cycles experienced in the coral reef ecosystem of Rocas Atoll were up to ~ 0.5 pH units with averages of ~ 0.3 . Seawater temperature was not the main determinant of daily pH variability, although it was highly correlated with pH. This daily pH variability was primarily driven by net reef metabolism, with net community production (NCP) being the dominant process. Although the high-frequency temperature data indicated little influence on the daily variability of pH, it is worth noting that extreme temperature events, such as marine heat waves (MHWs), have been occurring more frequently in several reef environments around the world, including Rocas Atoll, which may put at risk the balance of these

ecosystems. During the present study, the benthic cover of the reef environment was not monitored, but we emphasize that to better understand the effects of climate change and ocean acidification on the ecosystem, future studies in this region should consider joint monitoring of both physicochemical parameters and benthic cover. Finally, the results of this research constitute an important high-frequency database for future studies in reef environments of the western tropical Atlantic and are also the first high-frequency pH data for the atoll region.

CRedit authorship contribution statement

Marcos de Almeida: Conceptualization, Methodology, Investigation, Formal analysis, Data curation, Writing - Original draft preparation, Writing - Reviewing and Editing. Lucas Torrealba da Fonseca: Formal analysis, Writing - Reviewing and Editing. Bárbara Ramos Pinheiro: Supervision, Writing - Reviewing and Editing. Natan Silva Pereira: Supervision, Writing - Reviewing and Editing. Manuel de Jesus Flores Montes: Conceptualization, Supervision, Data curation, Funding acquisition, Project administration, Writing - Reviewing and Editing.

Declaration of competing interest

The authors declare that they have no known competing financial interests or personal relationships that could have appeared to influence the work reported in this paper.

Data availability

Data will be made available on request.

Acknowledgments

This work was supported by the by the Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior - Brasil (CAPES) - DICAM project - (CAPES CM II 1975/2014), which funded the purchase of the equipment used; the Chico Mendes Institute for Biodiversity Conservation (ICMbio) and the Rocas Atoll Biological Reserve granted the environmental permit (70469-2) and support for the field research; the Fund for the Support of Science and Technology of Pernambuco (FACEPE) that granted the scholarship. NSP thanks the Brazilian National Council for Scientific and Technological Development (CNPq) for the research productivity scholarship (grant number 305482/2022-0). Barbara R. Pinheiro thanks the Regional Program of Science and Technology - PDCTR/FAPEAL E:60030.0000001635/2022/CNPq 313710/2022-8.

Appendix A. Supplementary data

Supplementary data to this article can be found online at <https://doi.org/10.1016/j.marpolbul.2023.115670>.

References

- Albright, R., Langdon, C., Anthony, K.R.N., 2013. Dynamics of seawater carbonate chemistry, production, and calcification of a coral reef flat, central Great Barrier Reef. *Biogeosciences* 10, 6747–6758. <https://doi.org/10.5194/bg-10-6747-2013>.
- Aued, A.W., Smith, F., Quimbayo, J.P., Cândido, D.V., Longo, G.O., Ferreira, C.E.L., Witman, J.D., Floeter, S.R., Segal, B., 2018. Large-scale patterns of benthic marine communities in the Brazilian Province. *PLoS ONE* 13, e0198452. <https://doi.org/10.1371/JOURN.NAL.PONE.0198452>.
- Aued, A.W., Smith, F., Quimbayo, J.P., Cândido, D.V., Longo, G.O., Ferreira, C.E.L., Witman, J.D., Floeter, S.R., Segal, B., 2019. Dryad data: large-scale patterns of benthic marine communities in the Brazilian Province. Dryad, Dataset. <https://doi.org/10.5061/dryad.f5s90>.
- Caldeira, K., Wickett, M.E., 2003. Anthropogenic carbon and ocean pH. *Nature* 425, 365. <https://doi.org/10.1038/425365a>.
- Cazelles, B., Chavez, M., Berteaux, D., Ménard, F., Vik, J.O., Jenouvrier, S., Stenseth, N.C., 2008. Wavelet analysis of ecological time series. *Oecologia* 156, 287–304. <https://doi.org/10.1007/s00442-008-0993-2>.
- Comeau, S., Edmunds, P.J., Spindel, N.B., Carpenter, R.C., 2014. Diel pCO₂ oscillations modulate the response of the coral *Acropora hyacinthus* to ocean acidification. *Mar. Ecol. Prog. Ser.* 501, 99–111. <https://doi.org/10.3354/MEPS10690>.
- Cyronak, T., Andersson, A.J., Langdon, C., Albright, R., Bates, N.R., Caldeira, K., Carlton, R., Corredor, J.E., Dunbar, R.B., Enochs, L., Erez, J., Eyre, B.D., Gattuso, J.-P., Gledhill, D., Kayanne, H., Kline, D.I., Koweik, D.A., Lantz, C., Lazar, B., Manzello, D., McMahon, A., Meléndez, M., Page, H.N., Santos, I.R., Schulz, K.G., Shaw, E., Silverman, J., Suzuki, A., Teneva, L., Watanabe, A., Yamamoto, S., 2018. Taking the metabolic pulse of the world's coral reefs. *PLoS ONE* 13, e0190872. <https://doi.org/10.1371/JOURNAL.PONE.0190872>.
- Cyronak, T., Takeshita, Y., Courtney, T.A., DeCarlo, E.H., Eyre, B.D., Kline, D.I., Martz, T., Page, H., Price, N.N., Smith, J., Stoltenberg, L., Tresguerres, M., Andersson, A.J., 2020. Diel temperature and pH variability scale with depth across diverse coral reef habitats. *Limnol. Oceanogr. Lett.* 5, 193–203. <https://doi.org/10.1002/lo2.10129>.
- De Oliveira Soares, M., 2018. Climate change and regional human pressures as challenges for management in oceanic islands, South Atlantic. *Mar. Pollut. Bull.* 131, 347–355. <https://doi.org/10.1016/j.marpolbul.2018.04.008>.
- De Oliveira Soares, M., Lemos, V.B., De Kikuchi, R.K.P., 2011. Aspectos biogeomorfológicos do Atol das Rocas, Atlântico Sul Equatorial. *Rev. Bras. Geosci.* 41, 85–94. <https://doi.org/10.25249/0375-7536.20114118594>.
- DeCarlo, T.M., Cohen, A.L., Wong, G.T.F., Shiah, F.K., Lentz, S.J., Davis, K.A., Shamberger, K.E.F., Lohmann, P., 2017. Community production modulates coral reef pH and the sensitivity of ecosystem calcification to ocean acidification. *J. Geophys. Res. Oceans* 122, 745–761. <https://doi.org/10.1002/2016JC012326>.
- Dickson, A.G., 1990. Thermodynamics of the dissociation of boric acid in synthetic seawater from 273.15 to 318.15 K. *Deep Sea Res. Part A. Oceanogr. Res. Pap.* 37, 755–766. [https://doi.org/10.1016/0198-0149\(90\)90004-F](https://doi.org/10.1016/0198-0149(90)90004-F).
- Dickson, A.G., Millero, F.J., 1987. A comparison of the equilibrium constants for the dissociation of carbonic acid in seawater media. *Deep Sea Res. Part A. Oceanogr. Res. Pap.* 34, 1733–1743. [https://doi.org/10.1016/0198-0149\(87\)90021-5](https://doi.org/10.1016/0198-0149(87)90021-5).
- Dickson, A.G., Sabine, C.L., Christian, J.R., 2007. Guide to best practices for ocean CO₂ measurements. In: *PICES Special Publication*, vol. 3, pp. 1–191.
- Doney, S.C., Fabry, V.J., Feely, R.A., Kleypas, J.A., 2009. Ocean acidification: the other CO₂ problem. *Annu. Rev. Mar. Sci.* 1, 169–192. <https://doi.org/10.1146/annurev.marine.010908.163834>.
- Dutra, L.X.C., Haywood, M.D.E., Singh, S., Ferreira, M., Johnson, J.E., Veitayaki, J., Kinmonth, S., Morris, C.W., Piovano, S., 2021. Synergies between local and climate-driven impacts on coral reefs in the Tropical Pacific: a review of issues and adaptation opportunities. *Mar. Pollut. Bull.* 164, 111922. <https://doi.org/10.1016/j.marpolbul.2020.111922>.
- Enochs, L.C., Manzello, D.P., Donham, E.M., Kolodziej, G., Okano, R., Johnston, L., Young, C., Iguel, J., Edwards, C.B., Fox, M.D., Valentino, L., Johnson, S., Benavente, D., Clark, S.J., Carlton, R., Burton, T., Eynaud, Y., Price, N.N., 2015. Shift from coral to macroalgae dominance on a volcanically acidified reef. *Nat. Clim. Chang.* 5, 1083–1088. <https://doi.org/10.1038/nclimate2758>, 12 5.
- Evangelista, H., Sifeddine, A., Corrège, T., Servain, J., Dassié, E.P., Logato, R., Cordeiro, R.C., Shen, C.-C., Le Cornec, F., Nogueira, J., Segal, B., Castagna, A., Turcq, B., 2018. Climatic constraints on growth rate and geochemistry (Sr/Ca and U/Ca) of the coral *Siderastrea stellata* in the Southwest Equatorial Atlantic (Rocas Atoll, Brazil). *Geochem. Geophys. Geosyst.* 19, 772–786. <https://doi.org/10.1002/2017GC007365>.
- Fassbender, A.J., Orr, J.C., Dickson, A.G., 2021. Technical note: interpreting pH changes. *Biogeosciences* 18, 1407–1415. <https://doi.org/10.5194/bg-18-1407-2021>.
- Feely, R.A., Doney, S.C., Cooley, S.R., 2009. Ocean acidification: present conditions and future changes in a high-CO₂ world. *Oceanography* 22, 36–47. <https://doi.org/10.5670/OCEANOGR.2009.95>.
- Frölicher, T.L., Fischer, E.M., Gruber, N., 2018. Marine heatwaves under global warming. *Nature* 560, 360–364. <https://doi.org/10.1038/s41586-018-0383-9>, 7718 560.
- Gaspar, T.L., Quimbayo, J.P., Ozekoski, R., Nunes, L.T., Aued, A.W., Mendes, T.C., Garrido, A.G., Segal, B., 2021. Severe coral bleaching of *Siderastrea stellata* at the only atoll in the South Atlantic driven by sequential Marine Heatwaves. *Biota Neotrop.* 21, 2021. <https://doi.org/10.1590/1676-0611-BN-2020-1131>.
- Gherardi, D.F.M., Bosence, D.W.J., 1999. Modeling of the ecological succession of encrusting organisms in recent coralline-algal frameworks from Atol das Rocas, Brazil. *PALAIOS* 14, 145–158. <https://doi.org/10.2307/3515370>.
- Green, R.H., Lowe, R.J., Buckley, M.L., Foster, T., Gilmour, J.P., 2019. Physical mechanisms influencing localized patterns of temperature variability and coral bleaching within a system of reef atolls. *Coral Reefs* 38, 759–771. <https://doi.org/10.1007/s00338-019-01771-2>.
- Hannan, K.D., Miller, G.M., Watson, S.A., Rummer, J.L., Fabricius, K., Munday, P.L., 2020. Diel pCO₂ variation among coral reefs and microhabitats at Lizard Island, Great Barrier Reef. *Coral Reefs* 39, 1391–1406. <https://doi.org/10.1007/s00338-020-01973-2>, 5 39.
- Hoegh-Guldberg, O., Mumby, P.J., Hooten, A.J., Steneck, R.S., Greenfield, P., Gomez, E., Harvell, C.D., Sale, P.F., Edwards, A.J., Caldeira, K., Knowlton, N., Eakin, C.M., Iglesias-Prieto, R., Muthiga, N., Bradbury, R.H., Dubi, A., Hatziolos, M.E., 2007. Coral reefs under rapid climate change and ocean acidification. *Science (New York, N.Y.)* 318, 1737–1742. <https://doi.org/10.1126/science.1152509>.
- Hughes, T.P., Baird, A.H., Bellwood, D.R., Card, M., Connolly, S.R., Folke, C., Grosberg, R., Hoegh-Guldberg, O., Jackson, J.B.C., Kleypas, J., Lough, J.M., Marshall, P., Nystrom, M., Palumbi, S.R., Pandolfi, J.M., Rosen, B., Roughgarden, J., 2003. Climate change, human impacts, and the resilience of coral reefs. *Science*. <https://doi.org/10.1126/science.1085046>.
- Hughes, T.P., Barnes, M.L., Bellwood, D.R., Cinner, J.E., Cumming, G.S., Jackson, J.B.C., Kleypas, J., Van De Leemput, I.A., Lough, J.M., Morrison, T.H., Palumbi, S.R., Van

- Nes, E.H., Scheffer, M., 2017. Coral reefs in the Anthropocene. *Nature*. <https://doi.org/10.1038/nature22901>.
- IPCC, 2019. In: Pörtner, H.-O., Roberts, D.C., Masson-Delmotte, V., Zhai, P., Tignor, M., Poloczanska, E., Mintenbeck, K., Alegría, A., Nicolai, M., Okem, A., Petzold, J., Rama, B., Weyer, N.M. (Eds.), IPCC Special Report on the Ocean and Cryosphere in a Changing Climate.
- Jales, M.C., Feitosa, F.A. do N., Koenig, M.L., Montes, M. de J.F., de Araújo Filho, M.C., da Silva, R.A., 2015. Phytoplankton biomass dynamics and environmental variables around the Rocas Atoll Biological Reserve, South Atlantic. *Braz. J. Oceanogr.* 63, 443–454. <https://doi.org/10.1590/S1679-87592015093906304>.
- Kekuewa, S.A.H., Courtney, T.A., Cyronak, T., Kindeberg, T., Eyre, B.D., Stoltenberg, L., Andersson, A.J., 2021. Temporal and spatial variabilities of chemical and physical parameters on the Heron Island coral reef platform. *Aquat. Geochem.* 27, 241–268. <https://doi.org/10.1007/S10498-021-09400-7/FIGURES/8>.
- Kline, D.L., Teneva, L., Hauri, C., Schneider, K., Miard, T., Chai, A., Marker, M., Dunbar, R., Caldeira, K., Lazar, B., Rivlin, T., Mitchell, B.G., Dove, S., Hoegh-Guldberg, O., 2015. Six month in situ high-resolution carbonate chemistry and temperature study on a coral reef flat reveals asynchronous pH and temperature anomalies. *PLoS ONE* 10, e0127648. <https://doi.org/10.1371/JOURNAL.PONE.0127648>.
- Kowek, D.A., Dunbar, R.B., Monismith, S.G., Macciarone, D.A., Woodson, C.B., Samuel, L., 2015. High-resolution physical and biogeochemical variability from a shallow back reef on Ofu, American Samoa: an end-member perspective. *Coral Reefs* 34, 979–991. <https://doi.org/10.1007/s00338-015-1308-9>.
- Kwiatkowski, L., Orr, J., 2018. Diverging seasonal extremes for ocean acidification during the twenty-first century. *Nat. Clim. Chang.* 8, 141–145. <https://doi.org/10.1038/s41558-017-0054-0>.
- Longhini, C.M., Souza, M.F.L., Silva, A.M., 2015. Net ecosystem production, calcification and CO₂ fluxes on a reef flat in Northeastern Brazil. *Estuar. Coast. Shelf Sci.* 166, 13–23. <https://doi.org/10.1016/j.ecss.2014.12.034>.
- Longo, G.O., Morais, R.A., Martins, C.D.L., Mendes, T.C., Aued, A.W., Cândido, D.V., de Oliveira, J.C., Nunes, L.T., Fontoura, L., Sissini, M.N., Teschima, M.M., Silva, M.B., Ramlov, F., Gouveia, L.P., Ferreira, C.E.L., Segal, B., Horta, P.A., Floeter, S.R., 2015. Between-habitat variation of benthic cover, reef fish assemblage and feeding pressure on the benthos at the only atoll in South Atlantic: Rocas Atoll, NE Brazil. *PLoS ONE* 10, e0127176. <https://doi.org/10.1371/JOURNAL.PONE.0127176>.
- Manzello, D.P., 2010. Ocean acidification hotspots: spatiotemporal dynamics of the seawater CO₂ system of eastern Pacific coral reefs. *Limnol. Oceanogr.* 55, 239–248. <https://doi.org/10.4319/L.O.2010.55.1.0239>.
- Mehrbach, C., Culbertson, C.H., Hawley, J.E., Pytkowicz, R.M., 1973. Measurement of the apparent dissociation constants of carbonic acid in seawater at atmospheric pressure 1. *Limnol. Oceanogr.* 18, 897–907. <https://doi.org/10.4319/L.O.1973.18.6.0897>.
- Meyer, J., Riebesell, U., 2015. Reviews and syntheses: responses of coccolithophores to ocean acidification: a meta-analysis. *Biogeosciences* 12, 1671–1682. <https://doi.org/10.5194/bg-12-1671-2015>.
- Page, H.N., Andersson, A.J., Joldiel, P.L., Rodgers, K.S., Lebrato, M., Yeakel, K., Davidson, C., D'Angelo, S., Bahr, K.D., 2016. Differential modification of seawater carbonate chemistry by major coral reef benthic communities. *Coral Reefs* 35, 1311–1325. <https://doi.org/10.1007/s00338-016-1490-4>.
- Pereira, N.S., Manso, V.A.V., Silva, A.M.C., Silva, M.B., 2010. Mapeamento geomorfológico e morfodinâmica do Atol das Rocas, Atlântico Sul. In: *Revista da Gestão Costeira Integrada*, vol. 10, pp. 331–345.
- Pereira, N.S., Sial, A.N., Frei, R., Ullmann, C.V., Korte, C., Kikuchi, R.K.P., Ferreira, V.P., Kilbourne, K.H., 2017. The potential of the coral species *Porites astreoides* as a paleoclimate archive for the Tropical South Atlantic Ocean. *J. S. Am. Earth Sci.* 77, 276–285. <https://doi.org/10.1016/j.jsames.2017.05.008>.
- Pezner, A.K., Courtney, T.A., Page, H.N., Giddings, S.N., Beatty, C.M., DeGrandpre, M.D., Andersson, A.J., 2021. Lateral, vertical, and temporal variability of seawater carbonate chemistry at Hog Reef, Bermuda. *Front. Mar. Sci.* 8, 39. <https://doi.org/10.3389/fmars.2021.562267>.
- Pierrot, D.E.L., D. W. R. Wallace, 2006. MS Excel Program Developed for CO₂ System Calculations. ORNL/CDIAC-105a. Carbon Dioxide Information Analysis Center, Oak Ridge National Laboratory, US Department of Energy. <https://doi.org/10.3334/CDIAC/otg.CO2SYS.XLS.CDIAC105a>.
- Pinheiro, B.R., 2016. Perspectivas dos efeitos do aumento do CO₂ atmosférico sobre os organismos construtores do Atol das Rocas-RN.
- Pinheiro, B.R., Gaspar, F.L., da Silva, B.J., Montes, M. de J.F., Lebechnech, L., 2016. Interactions between hydrology and benthic coverage at Rocas Atoll. *Trop. Oceanogr.* 44, 142–157.
- R Core Team, 2022. R: A Language and Environment for Statistical Computing. R Foundation for Statistical Computing, Vienna, Austria [WWW Document]. URL. <https://www.r-project.org/>.
- Reid, E.C., DeCarlo, T.M., Cohen, A.L., Wong, G.T.F., Lentz, S.J., Safaie, A., Hall, A., Davis, K.A., 2019. Internal waves influence the thermal and nutrient environment on a shallow coral reef. *Limnol. Oceanogr.* 64, 1949–1965. <https://doi.org/10.1002/lno.11162>.
- Shaw, E.C., McNeil, B.J., Tilbrook, B., 2012. Impacts of ocean acidification in naturally variable coral reef flat ecosystems. *J. Geophys. Res. Oceans* 117, 3038. <https://doi.org/10.1029/2011JC007655>.
- Shaw, E.C., Phinn, S.R., Tilbrook, B., Steven, A., 2015. Natural in situ relationships suggest coral reef calcium carbonate production will decline with ocean acidification. *Limnol. Oceanogr.* 60, 777–788. <https://doi.org/10.1002/lno.10048>.
- Takeshita, Y., Cyronak, T., Martz, T.R., Kindeberg, T., Andersson, A.J., 2018. Coral reef carbonate chemistry variability at different functional scales. *Front. Mar. Sci.* 5, 175. <https://doi.org/10.3389/FMARS.2018.00175/BIBTEX>.
- Tchamabi, C.C., Araujo, M., Silva, M., Bourlès, B., 2017. A study of the Brazilian Fernando de Noronha island and Rocas atoll wakes in the tropical Atlantic. *Ocean Model* 111, 9–18. <https://doi.org/10.1016/j.ocemod.2016.12.009>.
- Torrence, C., Compo, G.P., 1998. A practical guide to wavelet analysis. *Bull. Am. Meteorol. Soc.* 79, 61–78. [https://doi.org/10.1175/1520-0477\(1998\)079<0061:APGTWA>2.0.CO;2](https://doi.org/10.1175/1520-0477(1998)079<0061:APGTWA>2.0.CO;2).
- Torres, O., Kwiatkowski, L., Sutton, A.J., Dorey, N., Orr, J.C., 2021. Characterizing mean and extreme diurnal variability of ocean CO₂ system variables across marine environments. *Geophys. Res. Lett.* 48, e2020GL090228. <https://doi.org/10.1029/2020GL090228>.
- US Department of Commerce, NOAA, G.M.I., 2022. Global Monitoring Laboratory-Carbon Cycle Greenhouse Gases [WWW Document]. URL. <https://gml.noaa.gov/ccgg/trends/global.html> (accessed 1.12.23).
- Waliser, D.E., Gautier, C., 1993. A satellite-derived climatology of the ITCZ. *J. Clim.* 6, 2162–2172. [https://doi.org/10.1175/1520-0442\(1993\)006<2162:ASDCOT>2.0.CO;2](https://doi.org/10.1175/1520-0442(1993)006<2162:ASDCOT>2.0.CO;2).

APÊNDICE C – DAILY VARIABILITY OF PH AND TEMPERATURE IN SEAWATER FROM A NEAR-PRISTINE OCEANIC ATOLL, SOUTHWEST ATLANTIC

Supplementary material

Contents of this Supplementary material

Text S1 to S5

Tables S1 to S3

Figures S1 to S5

INTRODUCTION

This supplementary material provides additional information on the benthic cover of the Falsa Barreta open pool where the pH and temperature sensor equipment were anchored, the NOAA Coral Reef Watch (CRW) satellite database of sea surface temperature (SST), and the analysis of discrete alkalinity (AT) samples. Additional information about the calibration and use of the HOBO MX2501 data logger (pH and temperature sensors) is provided. Information is also provided on reporting pH data as a function of H⁺ ion concentration.

Text S1. Satellite Sea Surface Temperature (SST) data

The NOAA Coral Reef Watch (CRW) program generates satellite data for sea surface temperature (SST) from 1985 to the present. These data have a resolution of 5 km. CRW provides monthly SST climatology data generated with 28 years of data (1985 to 2012). Monthly SST climatology data were downloaded for the area covering Rocas Atoll. This CRW station is located between Fernando de Noronha Island and Rocas Atoll, southern hemisphere, Brazil (Polygon Middle Latitude: 3°50,100' S; Polygon Middle Longitude: 33°6,000' W) (Figure 1 a).

Text S2. Benthic cover of the Falsa Barreta open pool, Rocas Atoll

According to Aued et al. (2019, 2018) the Falsa Barreta open pool, Rocas Atoll, has a mean (± 1 SD) benthic cover of $59.13 \pm 5.15\%$ of turf algae, $20.25 \pm 5.14\%$ of macroalgae, $7.93 \pm 1.94\%$ of zoanthid, $6.48 \pm 2.13\%$ of sand, $4.28 \pm 1.09\%$ of coral, $0.91 \pm 0.38\%$ of crustose coralline algae, $0.79 \pm 0.53\%$ of Cyanobacteria and $0.23 \pm 0.14\%$ of Suspension/ filter feeders.

Text S3. HOBO data logger: pH and temperature sensors

The pH sensor (HOBO MX2501) used in this investigation was calibrated according to the equipment manual. Briefly, the pH 7.00, 4.01, and 10.00 calibration solutions were kept at 25°C , then calibration was initiated with each buffer solution. The slope (96.7%) and offset (-29.36 mV) values of the calibration indicated good functioning of the electrode. According to the equipment manual, a healthy electrode has a slope between 85% and 100% and an offset between ± 30 mv.

An anti-fouling accessory was installed on the equipment to reduce biofouling. In addition, during the monitoring period cleaning was performed keeping the sensors free of biofouling. Factory calibrations were used for the temperature sensors. The reported time accuracy was ± 1 minute month⁻¹.

The pH and temperature sensors (HOBO MX2501) used in this research have been deployed for continuous monitoring in other reef environments. The data have shown good precision and accuracy, and long-term stability (Johnson et al., 2021; Lucey et al., 2020; Murie and Bourdeau, 2020). Its use under experimental laboratory conditions has also been reported (Duarte et al., 2022).

Text S4. pH data reporting as [H⁺]

The daily variability of seawater pH, reported as [H⁺], provides further clarity to the perturbation observed in the reef environment. This approach has been increasingly used in recent studies (e.g., J. Fassbender et al., 2021; Zhou et al., 2021; Evans et al., 2022; Fransner et al., 2022). Taking as an example a diurnal variability of 0.31 pH units recorded at different times in the present study at the atoll, one observes a very different magnitude of perturbation concerning [H⁺]. In this regard, given a first initial pH condition of 8.08 and a final pH of 8.39 (October 1, 2019), and a second condition with the same variability in pH units, but with an initial pH of 7.82 and a final pH of 8.13 (February 17, 2020), we have that the absolute change in [H⁺] in the first initial pH condition was 4.24 nmol kg⁻¹, while in the second initial pH condition, it was 7.72 nmol kg⁻¹. Therefore, the initial pH condition influenced the magnitude of the perturbation, a variation of about 80% in the concentration of [H⁺] in the water for the same daily pH variability.

Text S5. Discrete sample analysis

TA samples were analyzed according to Dickson et al. (2007), by potentiometric titration with 0.1N hydrochloric acid (HCl) in an open cell (Apollo SciTech, model AS-ALK2). The quality of the measurements was confirmed by analysis of certified reference materials (CRM) provided by Andrew Dickson (Scripps Institutions of Oceanography, San Diego, USA). The CRM samples were always analyzed before and after each batch of discrete samples. Discrete pH samples were analyzed using the spectrophotometric method (Ocean Optics spectrophotometer, USB2000+) described by Dickson et al. (2007) and the indicator dye meta-cresol purple (C₂₁H₁₈O₅S) ~2 mmol L⁻¹.

Supplementary Tables

Table S1 – Environmental parameter data from discrete samples collected in the reef environment of Rocas Atoll during two expeditions conducted at the site between September 30, 2019, to October 9, 2019 (expedition 1) and between September 10, 2020, to September 25, 2020 (expedition 2) (n =37). Summary statistics of the environmental data, including mean, standard deviation, and the minimum and maximum range for each parameter.

Station	Expedition	Environmental	Tide (m)	Date	Time	T (°C)	Salinity	pH	[H ⁺] (nmol kg ⁻¹)	TA (μmol kg ⁻¹)	DIC (μmol kg ⁻¹)	fCO ₂ (μatm)	pCO ₂ (μatm)	HCO ₃ ⁻ (μmol kg ⁻¹)	CO ₃ ²⁻ (μmol kg ⁻¹)	OH (μmol kg ⁻¹)	Revelle factor	Ω _{Ca}	Ω _{ar}
#S01	1	Open	Low (0.23)	2019-09-30	13:00	27.9	36.2	8.166	6.82	2626.90	2168.28	313.2	314.2	1829.0	331.0	11.6	8.312	7.93	5.28
#S02	1	Open	High (1.81)	2019-10-01	09:00	26.8	36.1	8.185	6.53	2593.85	2177.71	408.0	409.3	1904.0	262.7	8.4	9.187	6.28	4.17
#S03	1	Closed	High (1.51)	2019-10-01	09:30	27.0	36.1	8.179	6.62	2451.80	2035.90	338.0	339.1	1753.5	273.3	9.5	8.615	6.52	4.33
#S04	1	Closed	Low (0.16)	2019-10-01	13:00	28.5	36.1	8.066	8.59	2539.95	2018.31	338.6	339.7	1728.7	280.8	10.8	8.467	6.73	4.49
#S01	1	Open	Low (0.22)	2019-10-01	13:30	28.1	36.5	8.112	7.73	2422.45	2004.86	280.0	280.9	1682.3	315.2	12.2	8.077	7.56	5.04
#S01	1	Open	Low (0.56)	2019-10-03	15:00	28.2	36.3	8.109	7.78	2415.85	2122.09	291.7	292.6	1775.9	338.6	12.5	8.139	8.12	5.41
#S05*	1	Closed	Low (0.73)	2019-10-05	05:00	24.8	36.2	7.873	13.40	2653.35	2417.99	731.2	733.5	2214.5	182.8	4.5	11.792	4.36	2.87
#S05*	1	Closed	High (1.81)	2019-10-05	10:00	25.8	36.0	8.026	9.42	2593.08	2263.05	468.9	470.4	2006.9	243.1	7.0	9.787	5.81	3.85
#S05*	1	Closed	Low (1.05)	2019-10-05	15:00	30.0	36.0	8.387	4.10	2329.05	1714.20	134.8	135.2	1293.6	417.2	23.1	6.897	10.05	6.74
#S05*	1	Closed	High (1.41)	2019-10-05	20:00	25.6	36.3	8.170	6.76	2611.95	2177.75	310.7	311.6	1856.0	313.1	9.6	8.532	7.46	4.94
#S01	1	Open	Low (0.93)	2019-10-10	11:30	27.6	36.1	8.097	8.00	2478.05	2092.87	362.3	363.5	1807.7	275.5	9.7	8.756	6.60	4.39
#S02	1	Open	High (1.89)	2019-10-10	14:00	28.0	36.1	8.118	7.62	2401.00	2005.86	328.9	330.0	1718.4	278.8	10.5	8.472	6.68	4.45
#S03	1	Closed	High (2.02)	2019-10-10	14:30	27.3	36.1	8.274	5.32	2708.80	2158.04	233.5	234.2	1754.2	397.7	14.1	7.794	9.52	6.33
#S04	1	Closed	Low (0.77)	2019-10-10	11:00	27.3	36.2	8.071	8.49	2482.35	2116.86	391.6	392.8	1843.9	262.5	8.9	9.006	6.28	4.18
#S06	1	Open	High (2.38)	2019-10-13	17:00	27.6	36.2	8.083	8.26	2567.85	2181.68	391.5	392.7	1891.5	279.8	9.4	8.936	6.70	4.46
#S02	2	Open	High (1.99)	2020-09-10	10:30	27.3	36.1	8.121	7.57	2454.15	2057.96	334.6	335.7	1767.3	281.7	9.9	8.584	6.74	4.48
#S01	2	Open	Low (0.65)	2020-09-10	17:00	28.3	36.4	8.451	3.54	2158.00	1542.36	101.1	101.4	1136.0	403.7	23.3	6.664	9.66	6.44
#S05*	2	Closed	Low (0.70)	2020-09-11	05:30	24.5	36.2	7.900	12.59	2725.30	2472.54	698.9	701.1	2256.5	196.1	4.7	11.577	4.67	3.08
#S05*	2	Closed	Low (1.07)	2020-09-11	08:30	25.3	36.2	8.019	9.57	2611.35	2287.45	481.4	483.0	2034.6	239.3	6.6	9.929	5.71	3.77
#S05*	2	Closed	High (1.88)	2020-09-11	11:30	26.8	36.3	8.188	6.49	2382.00	1950.16	265.5	266.3	1641.7	301.3	11.1	8.079	7.19	4.78
#S05*	2	Closed	High (1.58)	2020-09-11	14:30	29.8	36.3	8.265	5.43	2355.85	1834.75	202.7	203.3	1471.4	358.3	17.2	7.349	8.60	5.77

Station	Expedition	Environmental	Tide (m)	Date	Time	T (°C)	Salinity	pH	[H ⁺] (nmol kg ⁻¹)	TA (μmol kg ⁻¹)	DIC (μmol kg ⁻¹)	fCO ₂ (μatm)	pCO ₂ (μatm)	HCO ₃ ⁻ (μmol kg ⁻¹)	CO ₃ ²⁻ (μmol kg ⁻¹)	OH (μmol kg ⁻¹)	Revelle factor	Ω _{Ca}	Ω _{ar}
#S05*	2	Closed	Low (0.81)	2020-09-11	17:30	26.3	36.9	8.380	4.17	2266.40	1705.22	137.1	137.5	1324.8	376.7	16.7	7.026	8.94	5.93
#S05*	2	Closed	Low (1.02)	2020-09-11	20:30	25.3	36.3	8.154	7.01	2432.05	2034.49	302.6	303.5	1745.3	280.8	9.0	8.539	6.69	4.42
#S05*	2	Closed	High (1.89)	2020-09-11	23:30	24.1	36.7	8.079	8.34	2574.40	2222.17	399.5	400.8	1955.0	255.7	6.9	9.420	6.06	3.99
#S01	2	Open	Low (0.82)	2020-09-12	08:30	25.6	36.3	8.007	9.84	2535.75	2222.67	482.3	483.8	1979.8	229.5	6.6	9.917	5.47	3.62
#S01	2	Open	Low (0.85)	2020-09-13	10:00	26.1	36.1	8.044	9.04	2628.65	2279.53	451.2	452.7	2010.0	257.1	7.5	9.577	6.14	4.07
#S01	2	Open	Low (0.89)	2020-09-14	11:30	28.4	36.1	8.086	8.20	2398.70	2021.89	360.5	361.6	1745.7	266.8	10.1	8.668	6.40	4.27
#S02	2	Open	High (1.93)	2020-09-14	16:00	27.6	36.0	8.114	7.69	2554.05	2148.92	356.2	357.3	1847.3	292.2	10.0	8.697	7.00	4.66
#S01	2	Open	Low (0.59)	2020-09-15	11:30	27.3	36.1	8.096	8.02	2676.90	2273.34	394.5	395.7	1966.9	295.9	9.4	8.970	7.08	4.71
#S01	2	Open	Low (0.44)	2020-09-16	12:00	27.7	36.1	8.167	6.81	2423.30	1993.45	287.4	288.2	1683.3	302.5	11.4	8.176	7.25	4.83
#S01	2	Open	Low (0.32)	2020-09-17	12:00	27.8	36.1	8.192	6.43	2566.35	2097.51	283.0	283.8	1754.8	335.2	12.2	8.117	8.03	5.35
#S01	2	Open	Low (0.34)	2020-09-18	12:00	28.1	36.0	8.192	6.43	2516.25	2051.68	277.0	277.8	1714.2	330.2	12.5	8.056	7.92	5.28
#S02	2	Open	High (1.82)	2020-09-18	17:00	27.1	36.0	8.077	8.38	2615.25	2235.19	407.5	408.8	1946.5	277.7	8.8	9.124	6.65	4.42
#S01	2	Open	Low (0.25)	2020-09-19	13:00	28.7	36.2	8.188	6.49	2830.25	2316.63	315.7	316.7	1930.5	378.0	13.1	8.222	9.06	6.06
#S01	2	Open	Low (0.27)	2020-09-20	13:30	28.9	36.2	8.227	5.93	2268.20	1801.23	221.0	221.7	1477.0	318.6	14.6	7.548	7.64	5.11
#S01	2	Open	Low (0.24)	2020-09-21	14:30	28.5	36.2	8.271	5.36	2564.40	2022.16	220.2	220.9	1632.2	384.2	15.6	7.597	9.21	6.15
#S06	2	Open	High (1.82)	2020-09-25	13:00	27.3	36.1	7.934	11.64	2467.25	2190.56	574.0	575.8	1971.0	204.2	6.5	10.373	4.89	3.25
Mean						27.2	36.2	8.137	7.58	2510.30	2092.36	348.02	349.11	1785.2	297.78	11.0	8.7	7.1	4.7
Standard deviation						1.4	0.2	0.123	2.11	140.09	193.90	134.36	134.79	232.3	57.44	4.2	1.1	1.4	0.9
Minimum						24.1	36.0	7.873	3.54	2158.00	1542.36	101.10	101.42	1136.0	182.80	4.5	6.7	4.4	2.9
Maximum						30.0	36.9	8.451	13.40	2830.25	2472.54	731.17	733.52	2256.5	417.22	23.3	11.8	10.0	6.7
Total amplitude						5.9	0.9	0.58	9.86	672.3	930.2	630.1	632.1	1120.5	234.4	18.8	5.1	5.7	3.9

#5* : The lines marked in gray, station 5, indicate the results of the diurnal variation of the carbonate system in the atoll over one day in the years 2019 and 2020; **Stations:** (#S01) - Falsa Barreta open pool; (#S02) - Barretão Channel; (#S03) - Tartarugas closed pool; (#S04) - Cemitério closed pool; (#S05) - tide pool; (#S06) - outside area of the atoll.

Table S2 - Summary statistics of the environmental data from the discrete samples (open pool and closed pool), including the mean, standard deviation, and minimum and maximum range for each parameter separated by type of sampling environment.

Reef Environment Type	Open pool (n=22)						Closed pool (n=15)					
Parameter	Mean	Standard deviation	Median	Minimum	Maximum	Amplitude	Mean	Standard deviation	Median	Minimum	Maximum	Amplitude
Temperature (°C)	27.7	0.8	27.8	25.6	28.9	3.3	26.6	1.8	26.3	24.1	30.0	5.9
Salinity	36.2	0.1	36.10	36.0	36.5	0.5	36.3	0.2	36.20	36.0	36.9	0.9
pH	8.14	0.10	8.12	7.93	8.45	0.52	8.14	0.15	8.15	7.87	8.39	0.51
[H ⁺] (nmol kg ⁻¹)	7.46	1.62	7.66	3.54	11.64	8.10	7.75	2.74	7.01	4.10	13.40	9.29
TA (μmol kg ⁻¹)	2507.4	142.2	2526.0	2158.0	2830.3	672.3	2514.5	141.7	2540.0	2266.4	2725.3	458.9
DIC (μmol kg ⁻¹)	2091.3	171.1	2109.8	1542.4	2316.6	774.3	2093.9	229.6	2116.9	1705.2	2472.5	767.3
fCO ₂ (μatm)	338.3	99.1	331.8	101.1	574.0	472.9	362.3	177.0	338.0	134.8	731.2	596.4
pCO ₂ (μatm)	339.3	99.4	332.9	101.4	575.8	474.4	363.5	177.5	339.1	135.2	733.5	598.3
HCO ₃ ⁻ (μmol kg ⁻¹)	1780.5	196.1	1791.8	1136.0	2010.0	874.0	1792.0	284.6	1754.2	1293.6	2256.5	962.9
CO ₃ ²⁻ (μmol kg ⁻¹)	301.8	48.7	294.1	204.2	403.7	199.5	291.9	69.7	280.8	182.8	417.2	234.4
OH (μmol kg ⁻¹)	11.2	3.6	10.3	6.5	23.3	16.8	10.6	5.2	6.5	4.5	23.1	18.6
Revelle factor	8.6	0.8	8.5	6.7	10.4	3.7	8.9	1.5	8.5	6.9	11.8	4.9
Ω _{Ca}	7.2	1.2	7.0	4.9	9.7	4.8	7.0	1.7	6.7	4.4	10.1	5.7
Ω _{ar}	4.8	0.8	4.7	3.3	6.4	3.2	4.6	1.1	4.4	2.9	6.7	3.9

Table S3 – Results from measurements of discrete samples of seawater pH and the Hobo data logger pH sensor moored at station #01, Falsa Barreta pool, Rocas Atoll

Day	Discrete samples pH	Hobo data logger pH
1	8.12	8.11
2	8.19	8.14
3	8.31	8.27
4	8.26	8.23
5	8.14	8.14
6	8.02	8.00
7	7.95	7.95
8	7.99	8.00
9	8.33	8.33
10	8.22	8.24
11	8.27	8.29
12	8.18	8.13
13	8.10	8.10

Supplementary Figures

Figure S1 - Overall variability of physicochemical parameters of discrete seawater samples collected from the closed pools (n=15) and open pools (n=22) of the Rocas Atoll reef environment during two expeditions conducted in 2019 and 2020: (a) temperature ($^{\circ}\text{C}$), (b) salinity, (c) pH, (d) $[\text{H}^+]$ (nmol kg^{-1}), (e) total alkalinity (TA) ($\mu\text{mol kg}^{-1}$), (f) dissolved inorganic carbon (DIC) ($\mu\text{mol kg}^{-1}$), (g) carbonate ion (CO_3^{2-}) ($\mu\text{mol kg}^{-1}$), (h) aragonite saturation state (Ω_{ar}), (i) partial pressure of CO_2 (pCO_2) (μatm), and (j) Revelle factor.

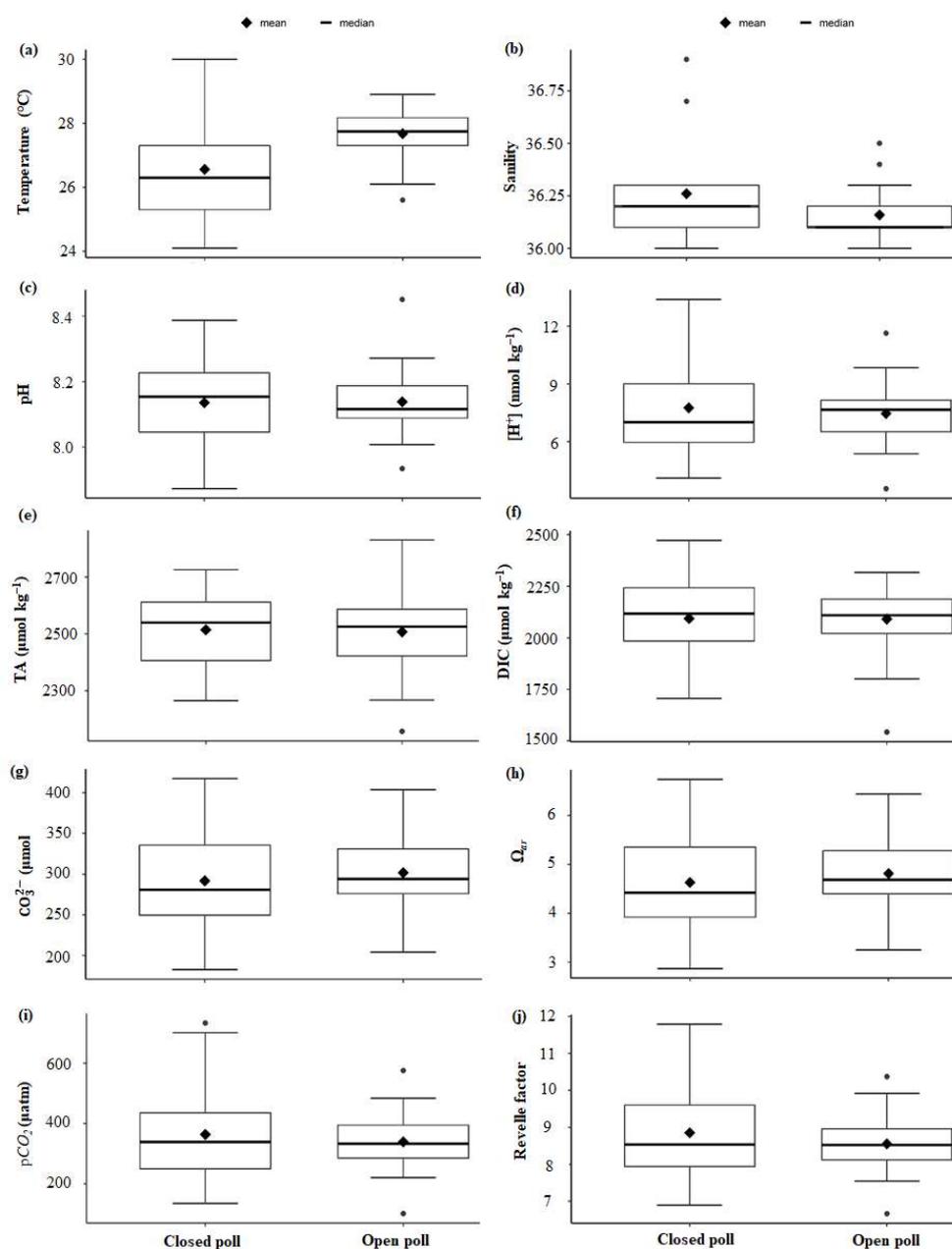


Figure S2 - In situ total alkalinity (TA) and dissolved inorganic carbon (DIC) data with pH isolines, and TA and DIC regression analysis on discrete samples collected at Rocas Atoll (during day and night; n=37). The white line is $m_{TA-DIC} = 0.698$ from a type II linear regression of the data. Black lines show the organic (photosynthesis and respiration) and inorganic (calcification and dissolution) metabolic pathways

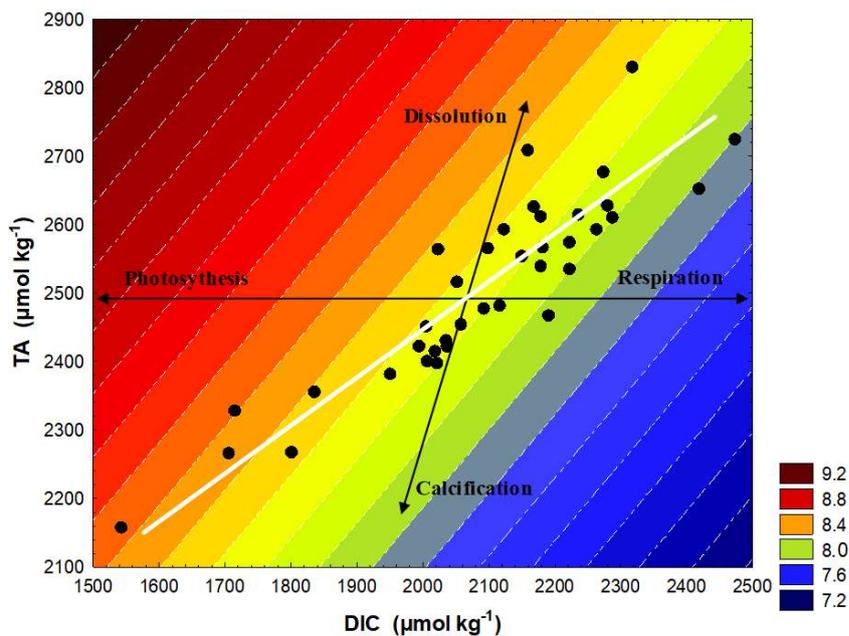


Figure S3 - TA and DIC regression analysis on discrete samples collected in the open pools at Rocas Atoll (during day and night; n=22). The blue line is $m_{TA-DIC} = 0.813$ from a type II linear regression of the data.

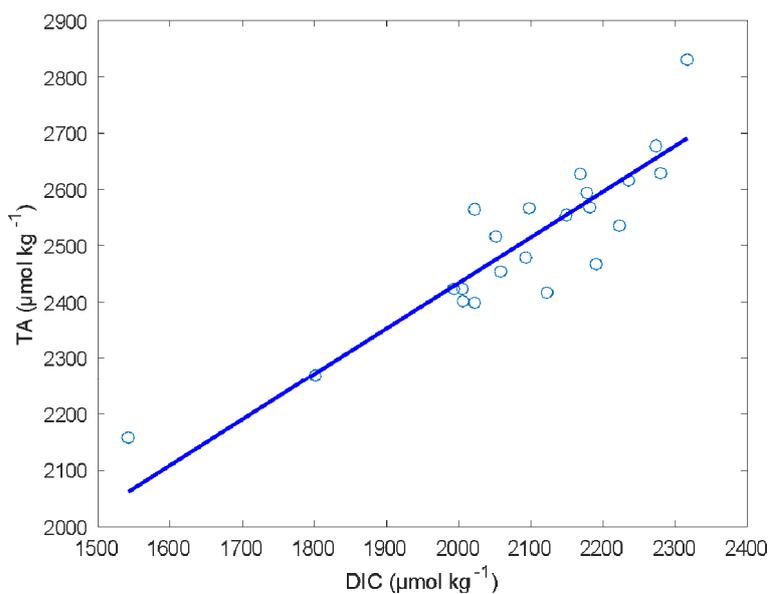


Figure S4 - TA and DIC regression analysis on discrete samples collected in the closed pools at Rocas Atoll (during day and night; n=15). The blue line is $m_{TA-DIC} = 0.593$ from a type II linear regression of the data.

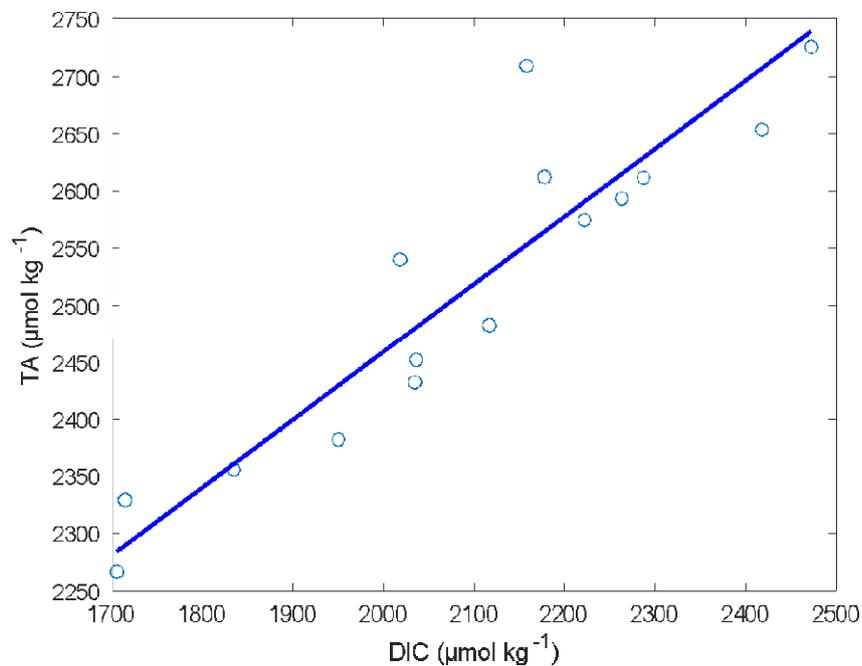
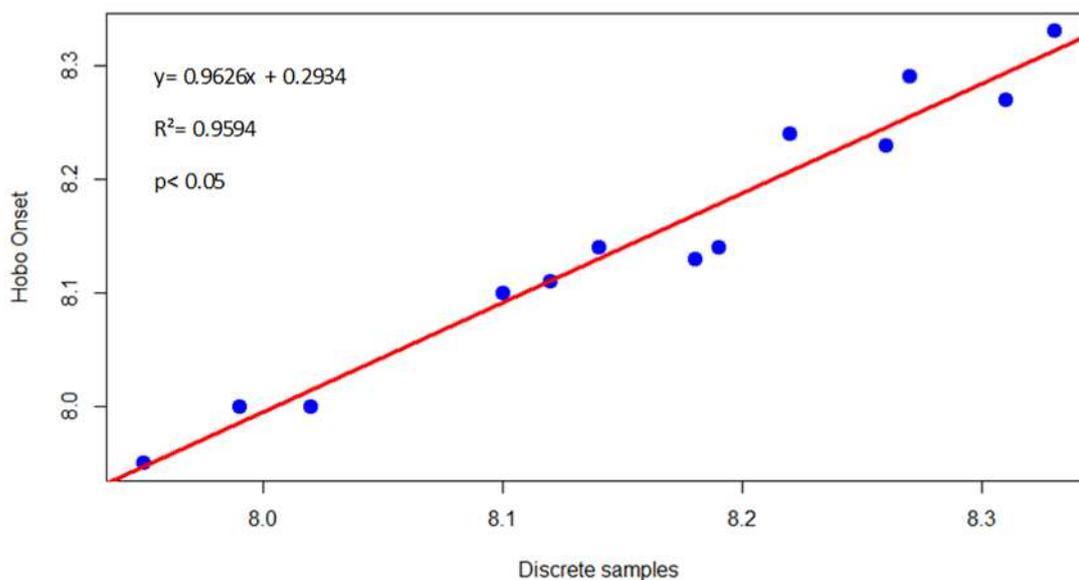


Figure S5 – Linear regression between pH of Hobo Onset and pH of discrete samples in Rocas Atoll (n=13).



References

- Aued, A.W., Smith, F., Quimbayo, J.P., Cândido, D. V., Longo, G.O., Ferreira, C.E.L., Witman, J.D., Floeter, S.R., Segal, B., 2019. Dryad Data -- Large-scale patterns of benthic marine communities in the Brazilian Province [WWW Document]. <https://doi.org/doi.org/10.5061/dryad.f5s90>
- Aued, A.W., Smith, F., Quimbayo, J.P., Cândido, D. V., Longo, G.O., Ferreira, C.E.L., Witman, J.D., Floeter, S.R., Segal, B., 2018. Large-scale patterns of benthic marine communities in the Brazilian Province. *PLOS ONE* 13, e0198452. <https://doi.org/10.1371/JOURNAL.PONE.0198452>
- Duarte, C., Jahnsen-Guzmán, N., Quijón, P.A., Manríquez, P.H., Lardies, M.A., Fernández, C., Reyes, M., Zapata, J., García-Huidobro, M.R., Lagos, N.A., 2022. Morphological, physiological and behavioral responses of an intertidal snail, *Acanthina monodon* (Pallas), to projected ocean acidification and cooling water conditions in upwelling ecosystems. *Environmental Pollution* 293, 118481. <https://doi.org/10.1016/J.ENVPOL.2021.118481>
- Evans, W., Lebon, G.T., Harrington, C.D., Takeshita, Y., Bidlack, A., 2022. Marine CO₂ system variability along the northeast Pacific Inside Passage determined from an Alaskan ferry. *Biogeosciences* 19, 1277–1301. <https://doi.org/10.5194/BG-19-1277-2022>
- Fransner, F., Fröb, F., Tjiputra, J., Goris, N., Lauvset, S.K., Skjelvan, I., Jeansson, E., Omar, A., Chierici, M., Jones, E., Fransson, A., Ólafsdóttir, S.R., Johannessen, T., Olsen, A., 2022. Acidification of the Nordic Seas. *Biogeosciences* 19, 979–1012. <https://doi.org/10.5194/BG-19-979-2022>
- J. Fassbender, A., C. Orr, J., G. Dickson, A., 2021. Technical note: Interpreting pH changes. *Biogeosciences* 18, 1407–1415. <https://doi.org/10.5194/BG-18-1407-2021>
- Johnson, M.D., Bravo, L.M.R., Lucey, N., Altieri, A.H., 2021. Environmental legacy effects and acclimatization of a crustose coralline alga to ocean acidification. *Climate Change Ecology* 2, 100016. <https://doi.org/10.1016/J.ECOCHG.2021.100016>

- Lucey, N., Haskett, E., Collin, R., 2020. Multi-stressor extremes found on a tropical coral reef impair performance. *Frontiers in Marine Science* 7, 1079. <https://doi.org/10.3389/FMARS.2020.588764>
- Murie, K.A., Bourdeau, P.E., 2020. Fragmented kelp forest canopies retain their ability to alter local seawater chemistry. *Scientific Reports* 2020 10:1 10, 1–13. <https://doi.org/10.1038/s41598-020-68841-2>
- Zhou, Y., Evans, C.D., Chen, Y., Chang, K.Y.W., Martin, P., 2021. Extensive remineralization of peatland-derived dissolved organic carbon and ocean acidification in the Sunda Shelf Sea, Southeast Asia. *Journal of Geophysical Research: Oceans* 126, e2021JC017292. <https://doi.org/10.1029/2021JC017292>

