



**Universidade do Estado do Rio de Janeiro**

Centro de Tecnologia e Ciências

Faculdade de Geologia

Isabella Robert Rodrigues

**Análise de isótopos de chumbo em componentes bióticos sedimentares da  
Ilha da Trindade (Brasil) como indicador de contaminação antrópica em  
ambientes prístinos**

Rio de Janeiro

2021

Isabella Robert Rodrigues

**Análise de isótopos de chumbo em componentes bióticos sedimentares da Ilha da Trindade (Brasil) como indicador de contaminação antrópica em ambientes prístinos**

Dissertação apresentada, como requisito parcial para obtenção do título de Mestre, ao Programa de Pós-Graduação em Geociências, da Universidade do Estado do Rio de Janeiro. Área de concentração: Geologia do Quaternário e mudanças ambientais

Orientador: Prof. Dr. Anderson Costa dos Santos  
Coorientadora: Prof. <sup>a</sup> Dra. Maria Virgínia Alves Martins

Rio de Janeiro

2021

**CATALOGAÇÃO NA FONTE**  
**UERJ / REDE SIRIUS / BIBLIOTECA CTC/C**

R696 Rodrigues, Isabella Robert.  
Análise de isótopos de chumbo em componentes bióticos sedimentares da Ilha da Trindade (Brasil) como indicador de contaminação antrópica em ambientes prístinos / Isabella Robert Rodrigues. – 2021.  
89 f.: il.

Orientador: Anderson Costa dos Santos.  
Coorientadora: Maria Virgínia Alves Martins.  
Dissertação (Mestrado) – Universidade do Estado do Rio de Janeiro,  
Faculdade de Geologia.

1. Geologia isotópica – Trindade, Ilha da (ES) – Teses. 2. Ouriços-do-mar – Trindade, Ilha da (ES) – Teses. 3. Chumbo – Isótopos – Trindade, Ilha da (ES) – Teses. 4. Metais pesados – Trindade, Ilha da (ES) – Teses. 5. Geoquímica – Teses. 6. Atlântico Sul, Oceano – Teses. I. Santos, Anderson Costa dos. II. Martins, Maria Virgínia Alves. III. Universidade do Estado do Rio de Janeiro. Faculdade de Geologia. III. Título.

CDU 550.43:639.55(815.2)

Bibliotecária responsável: Taciane Ferreira da Silva / CRB-7: 6337

Autorizo, apenas para fins acadêmicos e científicos, a reprodução total ou parcial desta dissertação, desde que citada a fonte.

---

Assinatura

Data

Isabella Robert Rodrigues

**Análise de isótopos de chumbo em componentes bióticos sedimentares da Ilha da Trindade (Brasil) como indicador de contaminação antrópica em ambientes prístinos**

Dissertação apresentada, como requisito parcial para obtenção do título de Mestre, ao Programa de Pós-Graduação em Geociências, da Universidade do Estado do Rio de Janeiro. Área de concentração: Geologia do Quaternário e mudanças ambientais.

Aprovada em 16 de Julho de 2021.

Banca Examinadora:

---

Prof. Dr. Anderson Costa dos Santos (Orientador)

Faculdade de Geologia – UERJ

---

Prof.<sup>a</sup> Dra. Maria Virgínia Alves Martins (Coorientadora)

Faculdade de Geologia – UERJ

---

Prof. Dr. Mauro César Geraldes

Faculdade de Geologia – UERJ

---

Prof.<sup>a</sup> Dra. Alena Torres Netto

Faculdade de Engenharia – UERJ

---

Prof.<sup>a</sup> Dra. Ariadne Marra de Souza

Universidade Federal do Espírito Santo

Rio de Janeiro

2021

## **DEDICATÓRIA**

Dedicar um trabalho não é somente um texto para pessoas específicas, mas algo ou alguém que nunca deverá ser esquecido. Portanto, dedico aos resilientes cientistas brasileiros, que mesmo diante de todas as barreiras impostas, seguem produzindo trabalhos de grande relevância mundial. A todos que choraram a perda de um amor dentre as mais de 500 mil vítimas do COVID-19 no Brasil. À minha mãe, Therezinha Robert, a pessoa mais forte, guerreira e inspiradora que já conheci. À minha avó, Conceição, você e sua bondade vivem no coração de cada alma que tocou.

## AGRADECIMENTOS

Antes, era apenas um sonho adentrar o universo acadêmico. Estava ciente das dificuldades que enfrentaria nessa jornada, mas não contava com um enorme corte de verbas nos programas de pós-graduação, tampouco que uma pandemia nos deixasse isolados do mundo, distante dos amigos, dos laboratórios e do nosso trabalho. É difícil desenvolver uma pesquisa acadêmica de ponta nessas condições, mas seguimos firmes nesse propósito. Hoje, esse sonho se torna tangível e real, acompanhado de um encantamento e curiosidade que se tornaram mais que uma profissão: tonaram-se um propósito. Tenho muito a agradecer às pessoas que tanto se empenharam em trilhar comigo esse caminho e ao Universo, que me levou ao encontro da Ilha da Trindade, o lugar mais incrível em que já estive.

Em especial, ao professor Mauro Geraldes por me propor o desafio e amparar nas análises, métodos e submissão do artigo. Ao amigo, orientador e professor Anderson Costa, a quem eu poderia escrever outra dissertação se fosse citar toda sua ajuda. Em resumo, obrigada por nunca desistir de mim e acreditar na grandiosidade do projeto. À professora Maria Virgínia pela paciência, coorientação e horas de revisões. Ao Multilab, especialmente ao técnico e amigo Luis Felipe Romero pelo empenho pessoal em cooperar com a pesquisa. Ao PPGG-UERJ e à secretária Marianni Picianni, por prontamente nos socorrer sempre que preciso. Gostaria, ainda, de agradecer ao PROTRINDADE e Marinha do Brasil, em especial a Capitã de Corveta Vitória Régia, aos colegas do LEPLAC Izabel King Jack e Ana Angélica Ligiéro, e Gustavo Peres do SISBIO/ICMBIO, todos os profissionais, me forneceram toda infraestrutura física e de mão de obra na expedição à Ilha da Trindade. À CAPES pela bolsa de fomento e ao CNPq pelo financiamento de projetos.

É preciso reconhecer aqueles que me deram uma mão amiga, palavras acolhedoras, um abraço e que não me deixaram desistir. Com todo meu coração; dedico também à Jéssica Tiné, por seguir junto comigo nesse mestrado e por ouvir minhas sinceras reclamações. À Louise Estrella, por estar ao meu lado compartilhando todas as alegrias e tristezas nesses dez anos de geologia. À Carol Dutra, por me representar como aluna e apoiar como amiga. À Jessica Leite, por sempre acreditar, apoiar e trabalhar junto nas inúmeras traduções e revisões: você é fundamental na minha vida.

Gostaria de agradecer, sobretudo à minha mãe, Therezinha Robert, por me mostrar que a educação sempre deve ser prioridade: você é minha base e a dona do meu amor.

Essa dissertação é apenas o início de uma jornada, nos vemos no doutorado.

“This is the Ocean, silly, we’re not the only two in here!”

Dory

## RESUMO

Rodrigues, Isabella Robert. **Análise de isótopos de chumbo em componentes bióticos sedimentares da Ilha da Trindade (Brasil) como indicador de contaminação antrópica em ambientes prístinos.** 2021. 89 f. Dissertação (Mestrado em Geociências) – Faculdade de Geologia, Universidade do Estado do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2021.

Utilizando o método de Espectrometria de Massa com Plasma Indutivamente Acoplado com Ablação por *Laser* (LA-ICP-MS), este trabalho registra, analisa e reporta, a partir dos dados obtidos em amostras de espinhos de ouriços-do-mar, as conclusões acerca do estudo de isótopos de chumbo nas praias de Tartaruga e Príncipe na Ilha da Trindade, localizada no Oceano Atlântico Sul, no Brasil. Os organismos selecionados são, abundantemente, presentes em ambientes marinhos, incluindo a pristina região supracitada, que é uma das poucas áreas com quase nenhuma influência humana. Os espinhos carbonáticos permitem análises usando LA-ICP-MS a partir de material carbonático de referência (*e.g.* NIST 610 e NIST 612). Os isótopos de chumbo bioacumulados em organismos podem ser utilizados para determinação da qualidade do ambiente marinho. A pesquisa apresenta os resultados das análises de isótopos de chumbo em ouriços-do-mar cujos valores variam de 1,240 até 1,309 para as razões  $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$ , e de 2,120 até 2,232 em relação a  $^{208}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$ . As rochas da Ilha da Trindade apresentam variação em sua composição isotópica entre 1,184 até 1,247 para as razões de  $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$ ; e entre 2,035 e 2,080 para as razões de  $^{208}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$ . A partir das comparações realizadas, os resultados sugerem que os valores isotópicos encontrados nos espinhos dos ouriços-do-mar selecionados foram, majoritariamente, influenciados pela queima de combustível de um gerador local próximo à Praia da Tartaruga, além de possuirem a assinatura do Oceano Atlântico Sul na Praia do Príncipe. Os resultados demonstram, portanto, as assinaturas isotópicas de chumbo da Corrente do Brasil identificando também valores de referência de materiais biogênicos em ambientes prístinos.

Palavras-chave: LA-ICP-MS. Ouriços-do-mar. Corrente do Brasil. Oceano Atlântico Sul.

## ABSTRACT

Rodrigues, Isabella Robert. **Lead Isotope analysis in biotic sedimentaries components in Trindade Island (Brazil) as an indicator of anthropic contamination in pristine environments.** 2021. 89 f. Dissertação (Mestrado em Geociências) – Faculdade de Geologia, Universidade do Estado do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2021.

This work reports Pb isotopic data carried out by Laser Ablation Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry, (LA-ICP-MS) obtained in sea-urchin spines from the Tartaruga and Príncipe beaches from Trindade Island (Brazil, South Atlantic Ocean). The selected organisms are abundantly present in marine environments, including in this pristine area which is one of the very few sites with little influence from human activity. Their carbonate spines can be analyzed by LA-ICP-MS using carbonate reference material (*e.g.* NIST 610 and NIST 612). In order to assess the quality of marine environments using lead isotopes through biogenic records, this work presents the first results of Pb isotopes for sea-urchins and results vary from 1.240 to 1.309 for  $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$  and, from 2.120 to 2.232, for the  $^{208}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$ . The rocks of the Trindade Island have an isotopic composition changing between 1.184 and 1.247, for the  $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$  ratio, and between 2.035 to 2.080 for the  $^{208}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$  ratio. The results suggest that the sea urchin spines isotopic values were mainly influenced by the local fuel burning generator (Tartaruga beach) and represent the South Atlantic Ocean signature (Príncipe beach). Results reveal the Brazil Current Pb isotope signature identifying background values in biogenic materials in pristine environment.

Keywords: Environmental Assessment. South Atlantic Ocean. Pristine Environment. Sea Urchins Spines. LA-ICP-MS. Trindade Island.

## LISTA DE FIGURAS

Figura 1 –	Esquema simplificado do funcionamento do espectrômetro de massa com Laser Ablation acoplado.....	24
Figura 2 –	Batimetria da Cadeia Vitória-Trindade (VTC), incluindo a Ilha da Trindade, Área de Estudo.....	26
Figura 3 –	Distância do Complexo Naval de Mocanguê à Ilha da Trindade.....	27
Figura 4 –	Relevo com íngremes escarpas e enormes blocos rochosos.....	28
Figura 5 –	Representação do Giro Subtropical, incluindo a corrente do Brasil.....	30
Figura 6 –	Perfil batimétrico da Cadeia Vitória-Trindade em frente ao Estado do Espírito Santo .....	31
Figura 7 –	Mapa geológico da Ilha da Trindade .....	34
Figura 8 –	Espinhos de ouriço-do-mar obtidos nos areais da Praia dos Portugueses na Ilha da Trindade .....	36
Figura 9 –	Localização dos pontos de amostragem na Ilha da Trindade .....	37
Figura 10 –	Realização da coleta das amostras .....	39
Figura 11 –	Peneiramento das amostras .....	40
Figura 12 –	Remoção de partículas no ultrassom .....	40
Figura 13 –	Separação dos materiais biogênicos carbonatados utilizando uma lupa aco-plada ao computador .....	41
Figura 14 –	Organismos agrupados em placa de vidro .....	41
Figura 15–	Grãos biogênicos (espículas de ouriço e fragmentos de conchas de moluscos) organizados no Mount .....	42

## LISTA DE TABELAS

Tabela 1 –	Abundância dos Isótopos de Chumbo.....	18
Tabela 2 –	Assinatura isotópica mundial para $Pb^{208}/Pb^{206}$ e $Pb^{206}/Pb^{207}$ .....	20
Tabela 3 –	Assinatura isotópicas das Rochas da Cadeia Vitória-Trindade .....	21
Tabela 4 –	Comparação entre os métodos de espectrometria de massa mais utilizados em carbonatos .....	24
Tabela 5 –	Unidades litológicas da ilha da Trindade.....	33
Tabela 6 –	Ocorrências de Echinoideas (Echinodermata) na Ilha da Trindade.....	36
Tabela 7 –	Pontos de amostragem registrados no GPS Garmin etrex 20x.....	38
Tabela 8 –	Relação dos tipos de amostras coletadas e Analisadas .....	38
Tabela 9 –	Parâmetros operacionais do <i>laser</i> .....	43
Tabela 10 –	Parâmetro operacional do ICP-MS.....	43

## LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

A	Massa Atômica
Ar	Argônio
B	Boro
Cu	Cobre
CVT	Cadeia Vitória-Trindade
e	Elétrons
EDS	Espectrometria de Raios X
ES	Espírito Santo
F	Flúor
Fe	Ferro
Hf	Háfnio
Hz	Hertz
ICP-MS	Espectrômetro de Massa com Plasma Acoplado
IRMS	Espectrometria de Massa de Razão Isotópica
K	Potássio
Km	Quilômetro
LA-ICP-MS	Espectrômetro de Massa por Ablação <i>Laser</i>
Ma	Milhões de Anos
MEV	Microscopia Eletrônica de Varredura
MVT	Mississippi Valley Type
n	Nêutrons
NIST	National Institute os Standards
p	Prótons
Pb	Chumbo
Pt	Platina
PVC	Policloroeteno
Re	Rênio
Ta	Tântalo
Th	Tório
TIMS	Espectrômetro de Massa por Termoionização
TMV	Ilha da Trindade e Arquipélago de Martin Vaz

U	Urânio
USGS	U.S. Geological Survey
UTM	Universal Transversa de Mercator
W	Tungstênio
Z	Número Atômico
Zn	Zinco
$\mu\text{m}$	Micrômetro

## SUMÁRIO

	<b>INTRODUÇÃO .....</b>	14
1	<b>OBJETIVOS E JUSTIFICATIVA.....</b>	16
1.2	<b>Objetivos.....</b>	16
1.2	<b>Justificativas.....</b>	16
2	<b>REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....</b>	17
2.1	<b>Definições e aspectos dos isótopos.....</b>	17
2.2	<b>Chumbo como traçador isotópico.....</b>	18
2.3	<b>Padrões internacionais.....</b>	18
2.4	<b>Assinatura isotópica .....</b>	19
2.5	<b>Espectômetro de massa utilizados em materiais de composição carbonática..</b>	22
2.5.1	<b><u>TIMS – Espectrometria de Massa por Ionização Térmica .....</u></b>	22
2.5.2	<b><u>ICP-MS – Espectrometria de Massa por Plasma Acoplado Indutivamente .....</u></b>	22
2.5.3	<b><u>La-ICP-MS - Espectrometria de Massa por Ablação Laser.....</u></b>	23
3	<b>CARACTERIZAÇÃO DA ÁREA DE ESTUDO .....</b>	25
3.1	<b>Localização e acesso .....</b>	25
3.2	<b>Geomorfologia .....</b>	28
3.3	<b>Correntes marítimas no Oceano Atlântico Sul .....</b>	29
3.4	<b>Contexto geológico .....</b>	31
3.5	<b>Organismos biogênicos .....</b>	35
3.5.1	<b><u>Ouriços-do-Mar - Echinodermata: Echinoidea .....</u></b>	35
4	<b>MATERIAIS E MÉTODOS .....</b>	37
4.1	<b>Coleta dos sedimentos .....</b>	37
4.2	<b>Tratamento e preparação dos sedimentos bióticos .....</b>	39
4.2.1	<b><u>Preparação das amostras .....</u></b>	39
4.2.2	<b><u>Montagem do molde de resina (mount) e preparação das amostras para a análise...</u></b>	40
4.3	<b>Obtenção dos isótopos de chumbo .....</b>	42
4.3.1	<b><u>Condições de operação do <i>laser</i>.....</u></b>	42
4.3.2	<b><u>Condições de operação do ICP-MS .....</u></b>	43
4.3.3	<b><u>Fator de correção .....</u></b>	44
5	<b>RESULTADO .....</b>	45

<b>CONCLUSÕES.....</b>	46
<b>RECOMENDAÇÕES.....</b>	47
<b>REFERÊNCIAS .....</b>	48
<b>APÊNDICE – Anthropogenic versus geogenic Pb isotope in sea urchin spines (echinoderma-ta) from Trindade Island: Implications on South Atlantic Ocean signature (Artigo científico).....</b>	59
<b>ANEXO A – Submissão ao Journal of Geochemical Exploration.....</b>	88
<b>ANEXO B – Manuscrito aceito para revisão do editor.....</b>	89

## INTRODUÇÃO

Através do aumento de concentração dos elementos tóxicos aos seres vivos. Atualmente existe uma necessidade na manutenção da qualidade de vida do planeta, tal fato passa obrigatoriamente pelo cuidado com os oceanos, uma vez que, estes podem ser considerados os principais reguladores do clima no planeta, além de prover uma série de recursos vitais para a população humana (CARIOU et al., 2017).

Desde os primórdios das civilizações acreditava-se que as águas, sobretudo marinhas, tinham uma capacidade ilimitada de assimilação de substâncias poluentes (FELLENBERG, 1980). Com essa cultura, o mar tornou-se o receptor final de diversos tipos de elementos, provenientes do lançamento de esgotos *in natura* nos rios, efluentes industriais e despejos de navios ou plataformas de petróleo, acarretando a chamada poluição marinha. Citação mais recente

O Chumbo (Pb) é considerado um dos metais mais tóxicos existentes no planeta e pode ser naturalmente introduzido no meio ambiente por meio de incêndios florestais, atividade vulcânica, erosão, sedimentação e transporte de partículas (CARIOU et al., 2017). No entanto, é devido às atividades antrópicas que tal elemento vem se tornando um risco para a saúde humana e o meio ambiente.

A utilização do Chumbo (Pb) tem sido registrada desde os primórdios da civilização humana. Durante a antiguidade e a idade média, rochas contendo tal elemento eram utilizadas pelos gregos e romanos para a confecção de artefatos de cozinha e na produção da liga prata-chumbo (GERALDES, 2010). Foi na Revolução Industrial, com a inclusão de Pb-tetraetila na gasolina, com o objetivo de minimizar a corrosão dos motores automobilísticos, que houve um aumento, em escala global, no lançamento e dispersão do chumbo por origem antropogênica.

O aporte de metais provocados pelas atividades antrópicas expõe os animais a concentrações acima dos níveis naturais, que podem ser absorvidas e incorporadas aos organismos por distintos tecidos, a bioacumulação do elemento inclui suas proteções carbonáticas. Ao contrário de outros metais como o ferro (Fe), zinco (Zn) e cobre (Cu), tanto quanto se sabe, o chumbo não é um metal biologicamente essencial a nenhum processo metabólico dos seres vivos (CARIOU et al., 2017).

O grande perigo do excesso de chumbo no ambiente está no fato deste elemento ter carga e raio iônico, que permite substituir alguns elementos importantes como o Cálcio (Ca) e

Sódio (Na). Quando acumulado nos organismos, causa doenças cardiovasculares, neurológicas, câncer e problemas de calcificação dos ossos (CARIOU et al., 2017).

Portanto com consideráveis efeitos negativos para os organismos e ambientes costeiros, este tipo de bioacumulação também pode ser utilizado para detectar possíveis contaminações por chumbo, bem como avaliar uma possível fonte originária deste tipo de resíduo (CARIOU et al., 2017).

Na natureza um mesmo elemento pode apresentar diferentes massas atómicas, denominados de isótopos. Estes ocorrem naturalmente ou decorrente do decaimento radioativo de outros elementos. O chumbo se apresenta na forma de quatro isótopos estáveis o  $^{204}\text{Pb}$  que ocorre naturalmente, o  $^{206}\text{Pb}$  proveniente do decaimento do  $^{238}\text{U}$ , o  $^{207}\text{Pb}$  (filho) do  $^{235}\text{U}$  (pai) e o  $^{208}\text{Pb}$  (filho) do  $^{232}\text{Th}$ (pai) (FAURE, 1986). As variações das razões isotópicas entre isótopos do chumbo de materiais existentes em ambientes costeiros, tais como conchas de bivalves, têm se mostrado útil na obtenção de informações sobre a qualidade do ambiente deposicional (PESSOA, 2016).

Dentre as técnicas analíticas utilizadas na obtenção das razões isotópicas de chumbo, destacam-se a Espectrometria de Massa por Ionização Térmica (TIMS) e a Espectrometria de Massa por Plasma Acoplado Indutivamente (ICP-MS). Recentemente CHEN et al. (2017, 2018) constataram a que a utilização do *Laser Ablation* (LA) em conjunto com o ICP-MS (LA-ICP-MS) em material de composição carbonática, seria mais barato, rápido e podendo ser amplamente utilizado, podendo ser realizado sem que haja destruição total do material.

## 1. OBJETIVOS E JUSTIFICATIVA

### 1.1. Objetivos

No presente trabalho, é proposta a análise de isótopos de chumbo  $^{206}\text{Pb}$ ,  $^{207}\text{Pb}$ ,  $^{208}\text{Pb}$  e  $^{204}\text{Pb}$  em proteções externas carbonáticas de organismos que vivem em ambientes marinhos.

- a) Utilizar o LA-ICP-MS para determinação na variação de isótopos de Chumbo em sedimentos bioclásticos (equinodermas e gastrópodes) depositados nas praias da Ilha da Trindade.
- b) Detectar a origem de chumbo em ambientes marinhos prístinos<sup>1</sup> ou aproximadamente prístinos.

### 1.2. Justificativas

De acordo com Chen et al. (2017, 2018), Inacio Alves et al. (2019); Pessoa et al. (2016), o emprego do método LA-ICP-MS pode ser utilizado, de forma precisa, para a obtenção da composição isotópica em rochas e organismos de composição carbonática, como os bivalves. Contudo, não há nenhum trabalho que aborde a variação de isótopos de chumbo em equinodermos e gastrópodes. Considerando que a pesquisa fora realizada na Ilha da Trindade (BR), um dos poucos ambientes prístinos do mundo, cujo acesso é limitado a alguns pesquisadores e à Marinha do Brasil, a obtenção de dados se torna ainda mais significativa. As ilhas vulcânicas da Trindade e o arquipélago de Martin Vaz compõem uma importante área de preservação ambiental que apresenta poucas atividades antrópicas, uma vez que não há moradores permanentes na ilha, tampouco há portos e estaleiros.

A pesquisa, portanto, estabelece um marcador inédito de poluição por chumbo.

---

<sup>1</sup>Pristino: Original, primero, primitivo, antiguo e inalterado.

## 2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

### 2.1 Definições e aspectos dos isótopos

Na disposição atômica de um elemento, o átomo apresenta determinado número de cargas positivas (prótons), cargas negativas (elétrons) e neutras (nêutrons). O Número de prótons ( $p$ ) no núcleo estabelece o número atômico do elemento químico ( $Z$ ) e, o número de prótons ( $p=Z$ ) somado ao número de nêutrons ( $n$ ) é o número de massa atômica ( $A$ ). Os elétrons ( $e$ ) ficam fora do núcleo e tem pequena massa. Um isótopo apresenta, no geral, o mesmo número de prótons ( $p=Z$ ) e diferentes de nêutrons ( $n$ ) no seu núcleo atômico, consequentemente, o valor da massa atômica sofrerá alterações (MACHADO, 2013)..

Os isótopos estáveis são assim chamados por não alterarem sua massa e por apresentarem propriedades químicas inalteradas, enquanto isso suas propriedades físicas como ponto de fusão, ebulição mudam e sofrem constantes fracionamentos. Ao contrário dos chamados instáveis ou radioativos, que, por sua vez, decaem (mudam suas massas) por emissão de energia ou partículas subatômicas, dando origem a outro elemento (filho). Os elementos químicos têm em geral mais de um isótopo, sendo que um dos isótopos estáveis é quantitativamente muito mais abundante que outros (MACHADO, 2013).

A razão isotópica de um elemento é expressa pela razão entre o isótopo mais raro e o mais abundante.. Normalmente, os isótopos mais "leves", ou seja, com menor massa atômica, são mais abundantes, enquanto que os isótopos que possuem massa atômica maior são mais raros, estando presentes em uma quantidade muito menor, quando comparada ao isótopo mais leve (MACHADO, 2013).

O fracionamento isotópico comanda toda a técnica utilizada em isótopos estáveis e pode ser definido como o enriquecimento ou empobrecimento de um isótopo em relação a outro. Este processo ocorre naturalmente devido a diferentes processos químicos, físicos e biológicos, que geram razões isotópicas específicas. As razões isotópicas permitem obter informações sobre a origem da poluição, o tipo de ambiente, características do clima e inúmeros outros aspectos. Os principais mecanismos de fracionamento isotópico são os efeitos cinético e termodinâmico. O efeito cinético refere-se à reação entre produtos e reagentes. Os isótopos mais leves tendem a apresentar maior mobilidade devido a ligações predominantemente fracas, concentrando-se nos produtos. O efeito termodinâmico ocorre devido à quebra de moléculas. Neste caso, o

fracionamento isotópico ocorre por mudanças de fase (sólido – líquido – gasoso) (CAXITO; SILVA, 2015).

## 2.2 Chumbo como Traçador Isotópico

O chumbo (Pb) é um elemento de número atômico 82, pertencente ao grupo dos metais pesados. Este elemento de alta densidade ocorre naturalmente em estado sólido, sob a forma de sulfeto de chumbo (galena).

Existem cerca de quatro isótopos naturais de Pb, sendo três deles, o  $Pb^{206}$ ,  $Pb^{207}$  e  $Pb^{208}$ , gerados a partir do decaimento radioativo do  $U^{238}$ ,  $U^{235}$  e  $Th^{232}$ . Tais elementos são encontrados naturalmente em minerais formadores de rochas, como a apatita, monazita e zircão. Os três isótopos de Pb, apresentam, portanto, desde a formação da Terra, suas abundâncias relativas aumentadas com o passar do tempo .

Na natureza, ocorre um quarto isótopo não radiogênico, o  $Pb^{204}$ , cuja abundância não é afetada pelo decaimento radioativo do U ou do Th, sendo considerada constante, desde a formação da Terra (VECCHIA et al., 2014).

Tabela 1 - Abundância dos Isótopos de Chumbo

Isótopo	Abundância	Tipo de Isótopo	Isótopo “Pai”	Meia Vida
$^{208}Pb$	52%	Radiogênico	$^{232}Th$	14Ga
$^{206}Pb$	24%	Radiogênico	$^{238}U$	4,6Ba
$^{207}Pb$	23%	Radiogênico	$^{235}U$	7,1Ba
$^{204}Pb$	1%	Estável - Primordial		

Fonte: Modificado de GERALDES, 2010.

## 2.3 Padrões internacionais

A técnica de ablação laser aplicada ao ICP-MS requer o uso de um ou mais padrões internos para calibração, a fim de corrigir possíveis integrações, instabilidades e desvios de espectrometria geradas entre o laser e o elemento sólido analisado (INACIO ALVES et al., 2019). Atualmente há uma grande dificuldade na obtenção de padrões de rochas carbonáticas, uma vez que a grande totalidade destes está esgotado na natureza, como o PDB e SMOW (VECCHIA et al., 2014).

Apesar de possuir notáveis diferenças compostionais entre o vidro de aluminossilicato e amostras carbonáticas, o padrão NIST tem apresentado bons resultados na correção do erro relativo do LA-ICP-MS para amostras de conchas (INACIO ALVES et al., 2019; PESSOA, 2016). Inclusive sendo semelhante aos valores obtidos na literatura para outros padrões utilizados (INACIO ALVES et al., 2019; PESSOA, 2016).

O padrão NIST “National Institute of Standards”, apresenta uma série de três amostras (610, 612 e 614) e uma série de três amostras do padrão USGS (BCR-2G, BHVO-2G, BIR-1G) produzidas a partir de vidro sintético de composição cálcico-sódico (INACIO ALVES et al., 2019; PESSOA, 2016).

No trabalho utilizou-se o NIST 610 e NIST 612, no estado sólido. O padrão NIST 612 é amplamente utilizado em trabalhos ambientais cujas análises determinaram a composição isotópica de chumbo em material de composição carbonática, em diversas matrizes ambientais (INACIO ALVES et al., 2019).

## 2.4 Assinatura isotópica

A concentração de chumbo em um ambiente não é suficiente para determinar a origem das fontes poluidoras, uma vez que há vastos tipos de poluentes que contém tal elemento (PESSOA, 2016). Após a revolução industrial, houve um grande aumento nas concentrações de chumbo em todo o planeta, isto por que, era adicionado aos combustíveis para que este composto evitasse a corrosão dos motores (GERALDES et al., 2006). Desta forma, o chumbo extraído em galenas de depósitos do Mississippi Valley (MVT) permanecia com a mesma variação isotópica em qualquer lugar do globo terrestre em que fosse identificado. (GERALDES et al., 2006).

Cada depósito mineral existente no planeta apresenta uma composição isotópica própria, assemelhando-se a uma “impressão digital” de sua origem, a esse comportamento isotópico dá-se o nome de assinatura isotópica (PESSOA, 2016). Portanto, o chumbo encontrado em gasolina, carvão, aerosóis ou no oceano atlântico norte, sul ou seja qual for a fonte originária, podem ser identificados de acordo com a característica da sua razão isotópica, conforme mostra a Tabela .

Com relação às assinaturas isotópicas de chumbo na Ilha da Trindade, foram obtidos valores de acordo com a Tabela, em rochas que ocorrem na localidade. Entretanto, para fins ambientais, utilizaremos apenas as proporções  $^{208}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$  e  $^{207}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$ .

A espectrometria de massas tem sido a técnica mais utilizada dentre os mais modernos instrumentos em geologia isotópica e geocronológica. Os espectrômetros de massa são instrumentos que se baseiam na separação de partículas atômicas a partir de suas diferentes massas, cargas e movimentos em campos magnéticos e elétricos. Em síntese, o método consiste na separação das massas e medida de suas abundâncias (FAURE; MENSING, 2005).

O espectrómetro de massa é constituído basicamente por um sistema de entrada de amostras, uma fonte de íons, um analisador para a separação dos íons pela sua razão massa/carga, os quais são capturados pelo detector Faraday ou por outro sistema de detecção de íons. Outros métodos de separação de massa são possíveis, mas são pouco usados para a aquisição de medidas isotópicas precisas.

Dentre as principais técnicas destinadas à leitura das razões isotópicas do chumbo (Pb) para fins ambientais estão o TIMS, ICP-MS e LA-ICP-MS (VECCHIA et al., 2014). Cada método possui vantagens e limitações distintas. Fatores como a precisão analítica e o custo das análises variam consideravelmente de acordo com a técnica utilizada. Estes aspectos deverão ser avaliados, previamente, conforme a necessidade de precisão do trabalho a ser desenvolvido.

A seguir serão apresentados os principais métodos para obtenção de espectrometria de massa de razão isotópica. Nesta dissertação será utilizado apenas o Espectrômetro de Massa com Plasma Acoplado (LA- ICP-MS).

Tabela 2 - Assinatura isotópica mundial para Pb<sup>208</sup>/Pb<sup>206</sup> e Pb<sup>206</sup>/Pb<sup>207</sup>. (Continua)

Material	Pb208/Pb206	Pb206/Pb207	Autor
Aerosol - Carvão	2,029	1,212	(DÍAZ-SOMOANO et al., 2009)
Aerosol - Carvão	2,101	1,140	(CHENG; HU, 2010)
Aerosol - Carvão	2,091	1,196	(DÍAZ-SOMOANO et al., 2009)
Aerosol - Carvão	2,044	1,210	(DÍAZ-SOMOANO et al., 2009)
Aerosol - Carvão	2,062	1,210	(DÍAZ-SOMOANO et al., 2009)
Aerosol - Carvão	2,059	1,201	(DÍAZ-SOMOANO et al., 2009)
Aerosol - Carvão	2,071	1,190	(DÍAZ-SOMOANO et al., 2009)
Aerosol - Carvão	2,035	1,221	(DÍAZ-SOMOANO et al., 2009)
Aerosol - Gasolina	2,154	1,110	(VÉRON et al., 1999)
Aerosol - Gasolina	2,117	1,141	(EREL; VERON; HALICZ, 1997)
Aerosol - Gasolina	2,142	1,118	(MONNA et al., 1997)
Carvão	2,101	1,140	(CHENG; HU, 2010)
Carvão	2,125	1,178	(CHENG; HU, 2010)
Depósito Natural	2,079	1,190	(GALLON et al., 2006)
Depósito Natural	1,962	1,249	(BARON; CARIGNAN; PLOQUIN, 2006)
Metalurgia	2,131	1,131	(GULSON et al., 2004)
Metalurgia	2,353	0,993	(GALLON et al., 2006)
Metalurgia	2,111	1,155	(CLOQUET et al., 2006)

Tabela 2 - Assinatura isotópica mundial para Pb208/Pb206 e Pb206/Pb207. (Conclusão)

<b>Material</b>	<b>Material</b>	<b>Material</b>	<b>Material</b>
Metalurgia	2,128	1,150	(RABINOWITZ, 2002)
Metalurgia	2,072	1,190	(BARON; CARIGNAN; PLOQUIN, 2006)
Metalurgia	2,111	1,158	(CLOQUET et al., 2006)
Sedimento	2,106	1,217	(SOUZA, 2015)
Sedimento	2,101	1,166	(POTRATZ et al., 2019)
Sedimento	2,127	1,186	(SOUZA, 2015)
Sedimento	2,072	1,180	(HANAN; KINGSLEY; SCHILLING, 1986)
Sedimento	2,025	1,233	(HALLIDAY et al., 1992)
Solo - Gasolina	2,172	1,086	(HANSMANN; KÖPPEL, 2000)
Solo - Gasolina	2,157	1,101	(CHIARADIA; CUPELIN, 2000)

Fonte: A Autora, 2021

Tabela3 - Assinatura isotópicas das Rochas da Cadeia Vitória-Trindade

<b>Material</b>	<b>Local</b>	<b>Pb208/Pb206</b>	<b>Pb206/Pb207</b>	<b>Material</b>
Rochas	CVT	2,045	1,276	(FODOR; HANAN, 2000)
Rochas	CVT	2,038	1,224	(HALLIDAY et al., 1992)
Rochas	CVT	2,038	1,232	(HALLIDAY et al., 1992)
Rochas	CVT	2,037	1,234	(HALLIDAY et al., 1992)
Rochas	CVT	2,040	1,235	Santos Unp. Data
Rochas	CVT	2,081	1,184	Santos Unp. Data
Rochas	CVT	2,040	1,235	Santos Unp. Data
Rochas	CVT	2,043	1,231	Santos Unp. Data
Rochas	CVT	2,050	1,219	Santos Unp. Data
Rochas	CVT	2,025	1,247	Santos Unp. Data
Rochas	CVT	2,036	1,237	Santos Unp. Data
Rochas	CVT	2,044	1,229	Santos Unp. Data
Rochas	CVT	2,038	1,236	Santos Unp. Data
Rochas	CVT	2,043	1,231	Santos Unp. Data
Rochas	CVT	2,037	1,236	Santos Unp. Data
Rochas	CVT	2,039	1,234	Santos Unp. Data
Rochas	CVT	2,047	1,236	(SIEBEL et al., 2000)
Rochas	CVT	2,047	1,234	(SIEBEL et al., 2000)
Rochas	CVT	2,046	1,221	(SIEBEL et al., 2000)
Rochas	CVT	2,039	1,221	(SIEBEL et al., 2000)
Rochas	CVT	2,041	1,234	(SIEBEL et al., 2000)
Rochas	CVT	2,041	1,231	(SIEBEL et al., 2000)
Rochas	CVT	2,035	1,232	(SIEBEL et al., 2000)
Rochas	CVT	2,038	1,237	(SIEBEL et al., 2000)
Rochas	CVT	2,036	1,234	(SIEBEL et al., 2000)
Rochas	CVT	2,043	1,234	(SIEBEL et al., 2000)

Fonte: A Autora, 2021

## 2.5 Espectrômetro de massa utilizados em materiais carbonáticos

### 2.5.1 TIMS – Espectrometria de massa por ionização térmica

A Espectrometria de Massa por Termoionização (TIMS) pode ser considerada como uma das técnicas mais precisas para obtenção de razões isotópicas de chumbo. Um dos equipamentos de espectrômetro de massa utilizado para análises TIMS é o Finnigan Mat 262. No entanto, o resultado das análises obtidas, são extremamente sensíveis a condições laboratoriais e preparação de amostras, além de terem um custo extremamente elevado quando comparados com outros métodos (OLIVEIRA, 2010).

Primeiramente, deve-se separar o material alvo do estudo. Em seguida, é necessário dissolver a amostra anteriormente selecionada para que haja liberação dos elementos químicos. Por último, costuma-se purificar e selecionar o/os elementos químicos de interesse por cromatografia de troca iônica, das amostras que posteriormente que serão analisadas no espectrômetro (OLIVEIRA, 2010).

As amostras a serem ionizadas são depositadas sobre um filamento metálico (de Re, Ta, Pt ou W), que pode ser simples, duplo ou triplo. O grau de eficiência de ionização varia de acordo com o tipo de elemento químico e do filamento utilizado. Os íons gerados pelo calor do filamento metálico são acelerados por um campo elétrico e fracionados de acordo com sua proporção entre massa/carga. Por fim, ao passar pelo campo magnético, os íons selecionados serão conduzidos aos copos detectores ou “Faraday Collector” (Individuais ou múltiplos) onde serão medidos (OLIVEIRA, 2010).

### 2.5.2 ICP-MS – Espectrometria de massa por plasma acoplado indutivamente

Em Espectrômetros de Massa por Plasma Acoplado Indutivamente (ICP-MS) as amostras podem ser introduzidas nos três estados físicos da matéria (sólido, líquido e gasoso) (GERALDES, 2010), descartando o complexo sistema de preparação de amostras do TIMS.

As análises são realizadas “*in situ*”. O material selecionado é introduzido no equipamento, como por exemplo, o Thermo-Finnigan Neptune – MC-ICP-MS. A formação do plasma ocorre com a excitação do argônio através da radiofrequência emitida (GERALDES, 2010).

Em seguida, os íons separados no plasma, passam por um analisador que irá separar-los de acordo com a razão massa/carga e em seguida, serão levados até o sistema de detecção. A introdução de múltiplos coletores ao sistema de detecção tornou o sistema consideravelmente mais preciso (OLIVEIRA, 2010).

### 2.5.3 La-ICP-MS – Espectrometria de massa por ablação laser

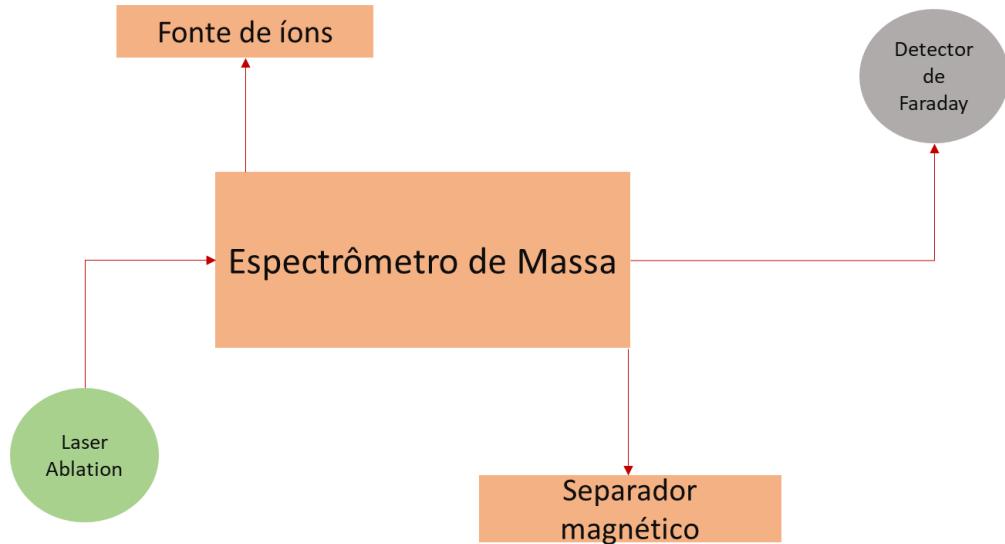
A técnica de ablação a laser (LA – Laser Ablation) foi incorporada aos espectrômetros de massa permitindo analisar grãos individualmente e com alta resolução espacial. O feixe laser de alta potência é utilizado na vaporização de material superficial, posteriormente os átomos serão transportados por um fluxo de gás inerte, geralmente o Argônio (Ar), até o espectrômetro, Figura 1 (GERALDES, 2010).

O espectrômetro (ICP-MS) irá atuar na separação das partículas iônicas de acordo com suas massas, cargas e nas abundâncias. Assim que atingem os separadores, o feixe de íons passa, dentro do equipamento, por um grande campo magnético gerado por um elétron imã posicionado de forma perpendicular à trajetória dos íons, afetando assim, a trajetória final das partículas, resultando na sua separação de acordo com suas respectivas massas (FARIA, 2016). Logo após, as partículas são coletadas pelos detectores de Faraday (ou copos de Faraday) que podem ser únicos (SC) ou múltiplos (MC).

As amostras do presente trabalho, foram analisadas no MultiLab da Universidade do Estado do Rio de Janeiro (UERJ), utilizando o espectrômetro de massa Neptune (LA-ICP-MS-MC da Thermo) acoplado ao Laser Ablation Photo Machines InC, 193mm, com múltiplos coletores de detecção.

O Laser Ablation possui câmara de alta precisão e apresenta capacidade de emitir alta densidade de energia, através de um feixe de laser com Ar/F, podendo pulverizar o material em vários tamanhos de crateras (4µm - 110µm) com taxas de frequência variando de 3-10Hz e energia variando de 10-100% (FARIA, 2016)

Figura 1 - Esquema simplificado do funcionamento do espectrômetro de massa com Laser Ablation acoplado.



Fonte: A autora, 2021.

Dentre as principais vantagens da utilização do La-ICP-MS em comparação ao TIMS está no fato de necessitar de uma pequena quantidade de amostra para análise, dispensando, portanto, a preparação química com o uso de ácidos e possibilita uma alta resolução espacial da amostra, uma vez que os grãos podem ser analisados individualmente e não como uma média de todos os grãos selecionados, como ocorre no TIMS. A desvantagem é que os erros analíticos são altos se comparados ao método que utiliza TIMS e IRMS (LIMA; FERNANDES, 2009), a Tabela faz um breve comparativo entre as duas metodologias utilizadas no presente trabalho.

Tabela 4 - Comparação entre os métodos de espectrometria de massa mais utilizados em carbonatos.

	TIMS	LA-ICP-MS
Moagem	Sim	Não
Acidificação	Sim	Não
Estado Físico	Gasoso	sólido/liquido/gasoso
MEV	Sim	Sim
Lâmina ou Mount	Não	Sim
Precisão	0,1 %	

Fonte: Autora, 2021.

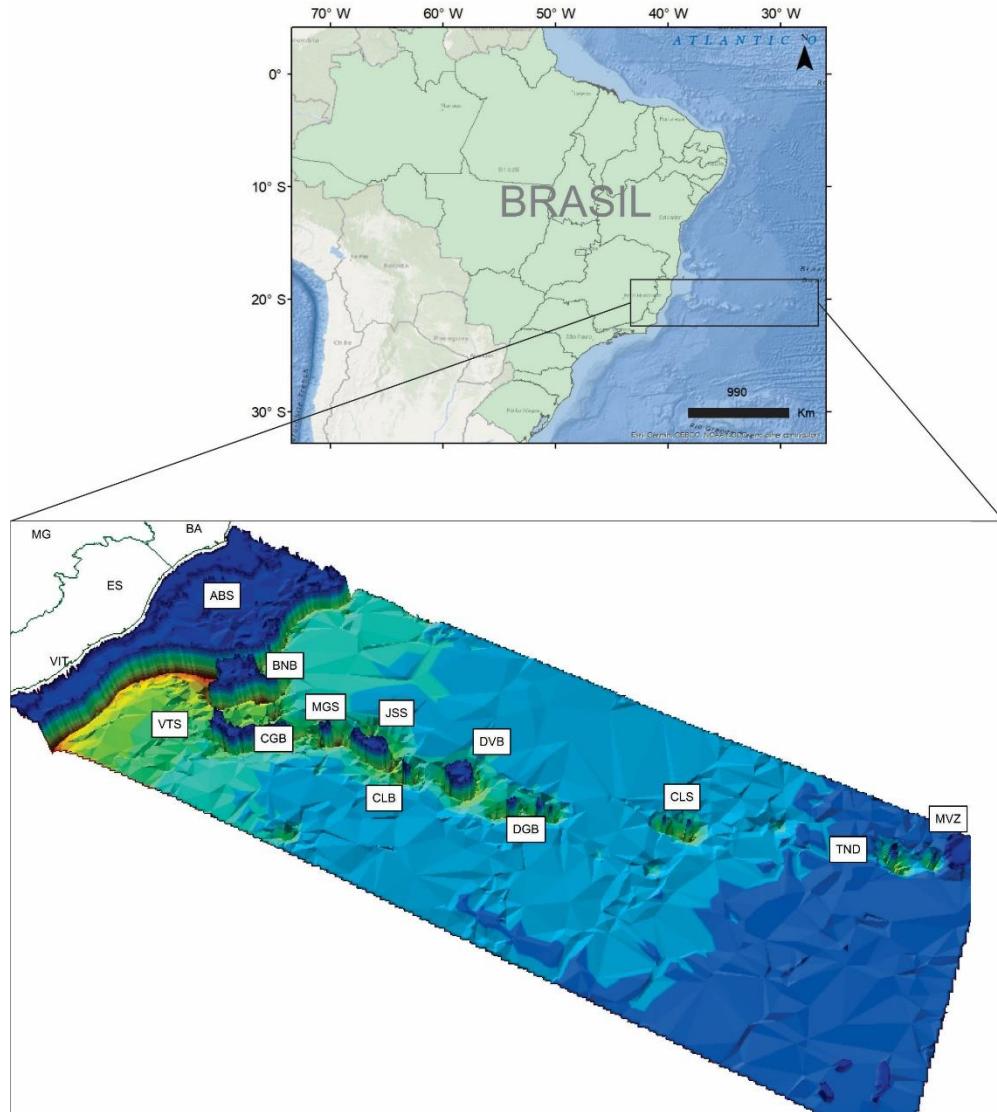
### 3 CARACTERIZAÇÃO DA ÁREA DE ESTUDO

#### 3.1 Localização e acesso

A área de estudo, Trindade, é uma ilha oceânica situada entre as coordenadas geográficas de latitude 20°29' e 20°32' Sul e as longitudes de 29°17' e 29°21' Oeste. Pertencente ao União (Brasil) e está subordinada ao 1º Distrito Naval (Rio de Janeiro). Esta ilha localiza-se em alinhamento ao município de Vitória (ES) e está a uma distância de aproximadamente 1200 km da costa (SECIRM, 2010).

O arquipélago brasileiro é constituído por duas ilhas principais e aflorantes, Trindade e Martin Vaz que juntas somam 10,4 km<sup>2</sup>. Entre as porções aflorantes e a costa brasileira, encontra-se uma cadeia de montes submarinos e *guyots* (montes submarinos de topo aplaniados), a Cadeia Vitória Trindade (VTR), de origem vulcânica, sendo conhecidos pelos nomes de Monte Submarino de Montague, Monte Submarino de Jaseur, Banco Davis, Banco Dogaressa e Monte Submarino de Colúmbia (Figura 1) (PIRES et al., 2016; SANTOS, 2013; SANTOS 2016; SANTOS et al., 2015).

Figura 1 – Batimetria da Cadeia Vitória-Trindade (VTC), incluindo a Ilha da Trindade, Área de Estudo.



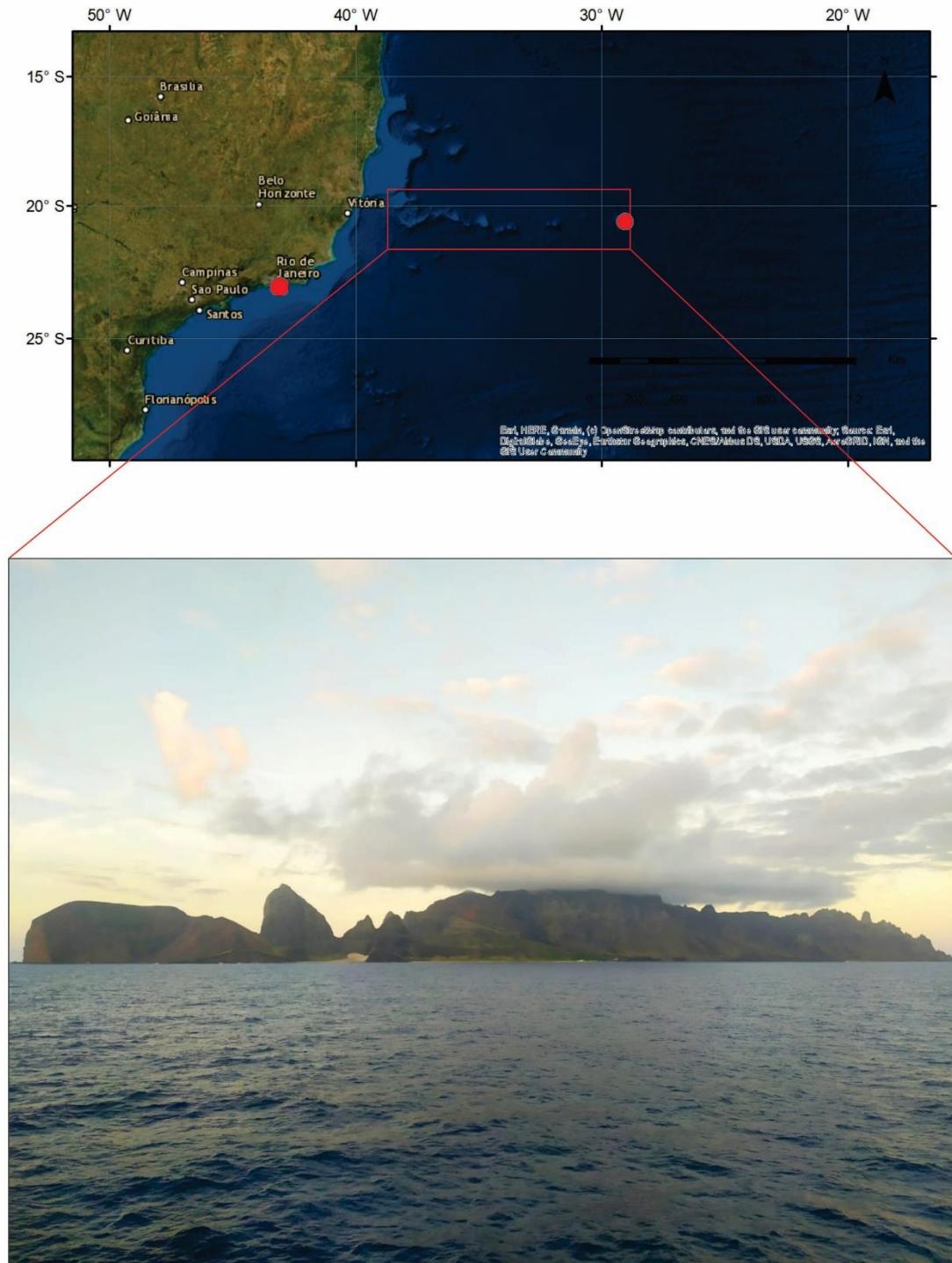
Legenda: ABS: Banco de Abrolhos; VTS: Monte Vitória; MGS: Monte Montague; CGB: Monte Congress; JSS: Monte Jaseur; CLB: Banco Colúmbia; DVB: Banco Davis; DGB: Banco Dogaressa; CLS: Monte Colúmbia; **TND: Ilha da Trindade;** MVZ: Arquipélago de Martin Vaz; BNB: Banco Besnard.

Fonte: Projeto Batimetria da CPRM/ANP.ano

A viagem até a Ilha da Trindade é realizada por embarcações da Marinha do Brasil comandadas pelo 1º Distrito Naval. Os locais de embarque e desembarque variam conforme a expedição. Na 83ª Expedição, na qual foi realizada a coleta das amostras desses estudos, o embarque ocorreu na Ilha Fiscal do Rio de Janeiro, no navio Almirante Graça Aranha. A viagem de ida teve duração de aproximadamente quatro dias. Já na viagem de volta, o desembarque foi efetuado no porto de Vitória (ES), e teve duração de três dias de permanência na ilha (Figura 3).

O acesso à Ilha da Trindade é feito através de botes de apoio ou helicóptero, uma vez que não existem portos para atracação de navios e o local é fortemente acidentado, não permitindo a construção de pistas para aviões.

Figura 3 - Distância do Complexo Naval de Mocanguê à Ilha da Trindade. 1200km



Fonte: (A) Software Google Earth Maps acessado dia; e (B) foto da Autora da visão panorâmica da Ilha da Trindade de 08/12/2019.

### 3.2 Geomorfologia

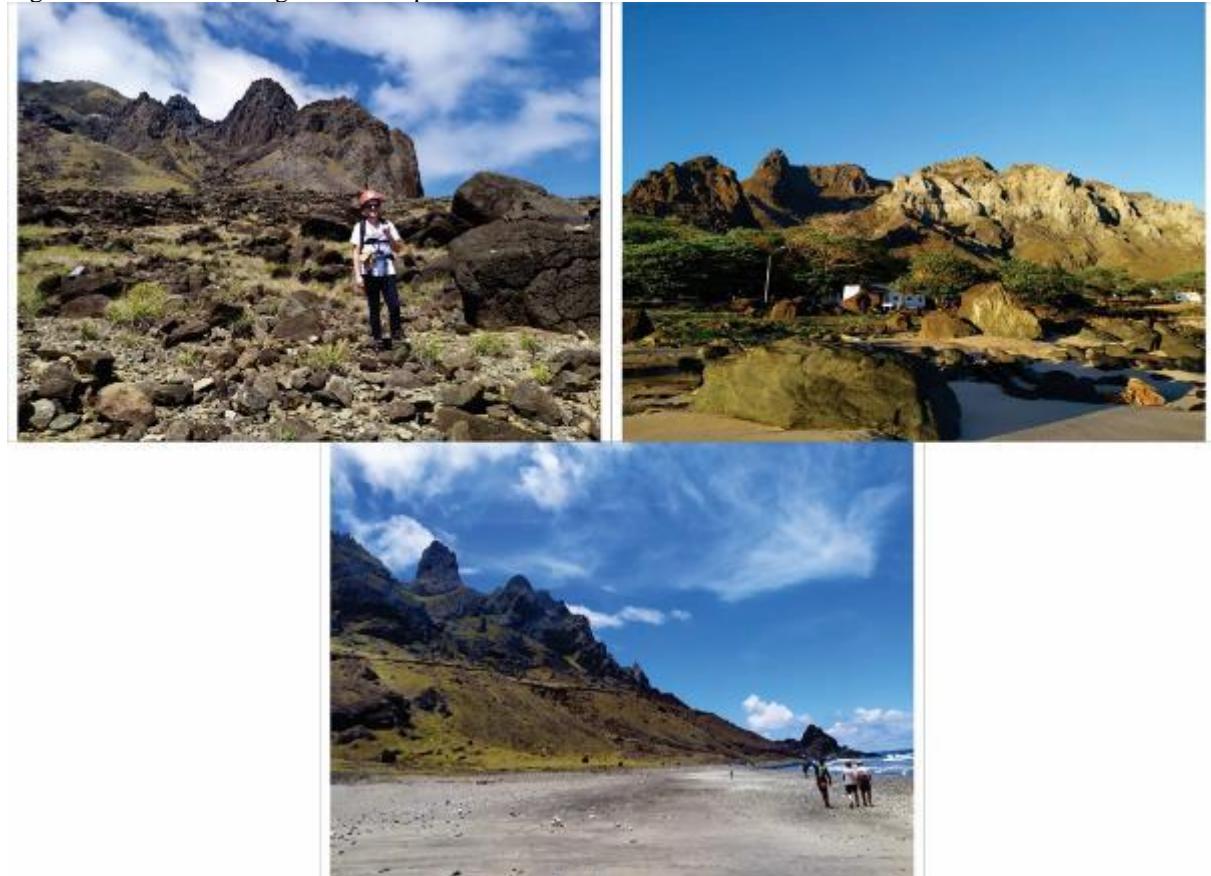
A cadeia de ilhas que é composta por diversos montes submarinos desde Vitória até Trindade, apresentando uma elevação de aproximadamente 5.500 m do fundo oceânico, num perfil suave e de convexidade (SECIRM, 2010).

A área de estudo apresenta um relevo bastante acidentado, onde as principais feições morfológicas correspondem a encostas íngremes, vertentes escarpadas, picos e morros proeminentes e praias estreitas (CLEMENTE et al., 2009). Os platôs mais estáveis ocorrem onde os solos são mais desenvolvidos.

O pico São Bonifácio é o mais elevado da Ilha Trindade, atinge 625 m acima do nível do mar. Seguido do Pico do Desejado e Trindade. Os acessos às trilhas são dificultados pela grande quantidade de blocos rochosos (Figura 4)..

Atualmente fica evidenciado a forte atuação dos agentes intempéricos, associados a processos erosivos que se tornaram mais acentuados devido à retirada da cobertura vegetal e solos pouco espessos (CLEMENTE et al., 2009).

Figura 4 - Relevo com íngremes escarpas e enormes blocos rochosos.



Fonte: A Autora, 2021.

### 3.3 Correntes marítimas no Oceano Atlântico Sul

Os raios solares que insidem na Terra aquecem a atmosfera, solo e oceanos. Em regiões equatoriais o aquecimento ocorre com maior intensidade, em relação aos polos, que são consideravelmente mais frios. O planeta está em equilíbrio térmico, logo ocorre constantes trocas entre os diversos meios de propagação, na atmosfera formam-se as correntes de ar e nos oceanos o transporte de energia acontece através das correntes oceânicas (SILVEIRA et al., 2000).

O atrito entre atmosfera e a superfície dos oceanos geram as principais correntes superficiais marinhas, que se movem de acordo com os ventos de origem. As correntes oceânicas também apresentam características de acordo com o local de formação, assim sendo, quando estas se originam próximas à linha do equador e trópicos são correntes quentes, já aquelas formadas nos polos são frias (SILVEIRA et al., 2000).

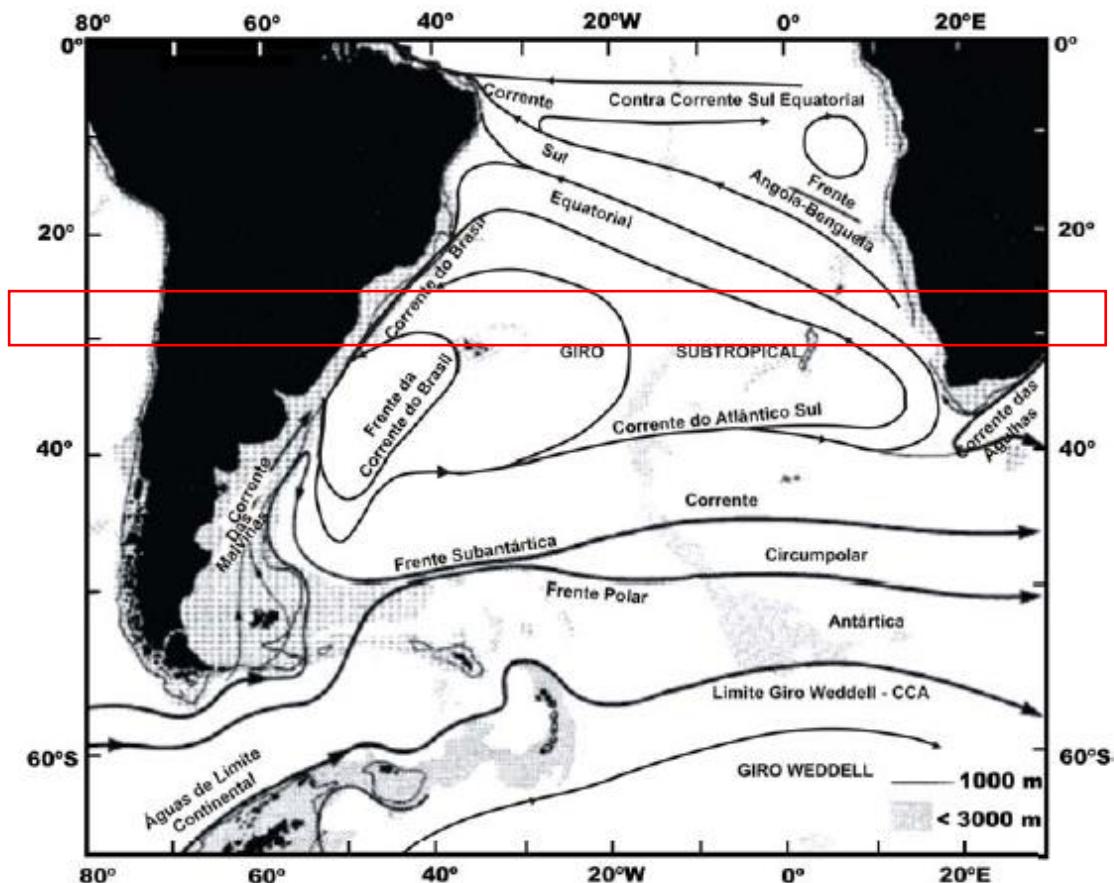
O litoral brasileiro é influenciado pelas correntes Corrente Sul Equatorial que se movimentam no sentido leste-oeste na altura do equador e que bifurca-se ao alcançar a costa do nordeste, a Corrente das Guianas que se desvia para o norte e a Corrente do Brasil que se desloca para o sul (Figura 5) (SILVEIRA et al., 2000). A Corrente do Brasil é a principal corrente superficial brasileira, circulando sobre a plataforma ou próxima ao litoral. Também conhecida como Água Tropical (AT), essa corrente flui para o sul ao longo da costa leste do continente sul-americano, alcançando a média dos 38° de latitude sul onde encontra a corrente das Malvinas, conhecida como Água Subantártica (ASA). O encontro da corrente do Brasil, que traz água tropical pouco densa, com a corrente das Malvinas, mais densa, origina a região denominada Convergência Subtropical do Atlântico Sul. A corrente das Malvinas, que flui no sentido norte, é originária de uma ramificação da corrente Circumpolar Antártica, que flui em torno da Antártica (SILVEIRA et al., 2000).

As correntes marítimas são compostas por massas de água dispostas de forma estratificada em camadas superficiais, intermediárias e profundas.. As massas apresentam-se além da temperatura, de acordo com sua densidade e parâmetros físico-químicos, como temperatura, salinidade e oxigênio, característicos, como se fosse uma assinatura. podendo identificar o local onde foram originadas. A temperatura e oxigenação de uma massa de água é produto do ar no momento de sua formação, essas características são preservadas mesmo depois que elas se afundam e distanciam da região de origem (SILVEIRA et al., 2000).

A Corrente do Brasil é formada pelo empilhamento de massas de água características do oceano Atlântico Sul, tais como a Água Tropical (AT), Água Central do Atlântico Sul (ACAS), Água Intermediária Antártica (AIA), Água Circumpolar Superior (ACS) e Água Profunda do Atlântico Norte (APAN) (SILVEIRA et al., 2000).

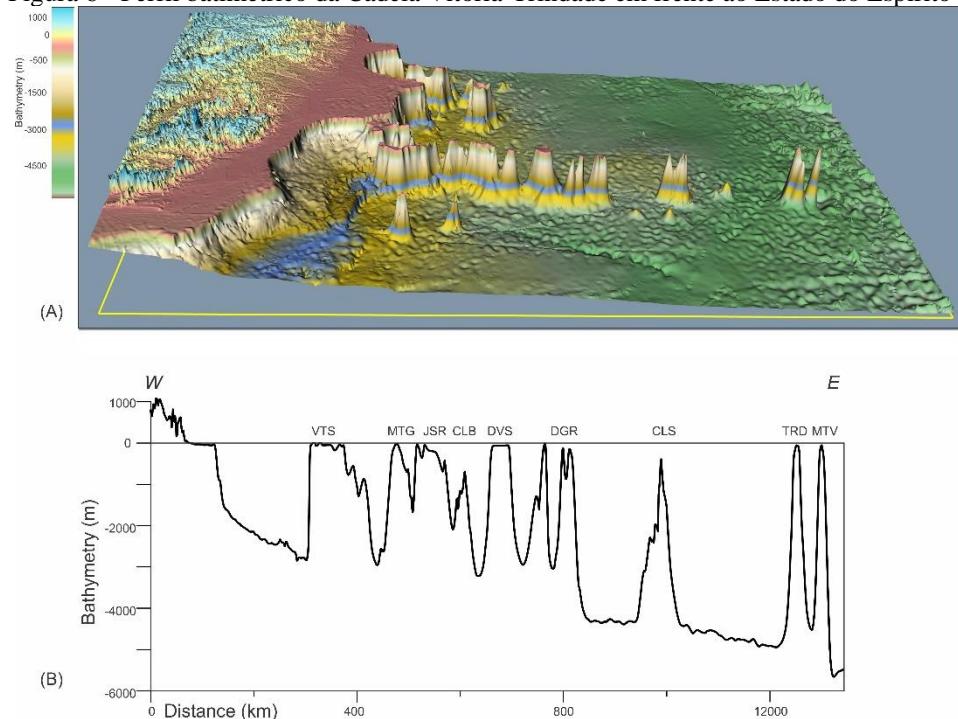
A ilha da Trindade e o arquipélago de Martin Vaz (TMV) encontram-se sob a influência da Corrente do Brasil, que quando entra em contato com as elevadas cadeias de montanhas submersas (Figura ), a VTR, sofre uma bifurcação, passando a circundar a ilha na direção oeste para leste (DECCO, 2004; MARTINS et al., 2018; THEOPHILO, 2013).

Figura 5 - Representação do Giro Subtropical, incluindo a corrente do Brasil.



Fonte: Modificado Silveira et al. (2000) apud (PETERSON; STRAMMA, 1991).

Figura 6 - Perfil batimétrico da Cadeia Vitória-Trindade em frente ao Estado do Espírito Santo



Legenda: VTS: Monte Submarino de Vitória; MTG: Monte Submarino Montague; JSR: Monte Submarino Jaseur; CLB: Banco Columbia; DVS: Banco Davis; DGR: Banco Dogaressa; CLS: Monte Submarino Columbia; TR: Ilha da Trindade; MTV: Ilha Martin Vaz; VTR: Vitória; GPR: Guarapari BSB: Banco Besnard

Fonte: Santos (2013, 2016).

### 3.4 Contexto geológico

O embasamento da Ilha da Trindade e do arquipélago de Martin de Vaz é constituído por rochas ígneas vulcânicas sódico-alcalinas, presentes em toda a Cadeia Vitória-Trindade (CVT). A cadeia teria sido originada pela passagem de um *hotspot*<sup>2</sup>, ou seja, um “ponto quente” de origem mantélica, associada ao rompimento do Gondwana e à abertura do Oceano Atlântico Sul no mesozoico (SANTOS et al., 2019b).

De acordo com Bongiolo et al., (2015); Pires; Bongiolo, (2016); Santos et al., (2015, 2019b, 2020), a passagem da Placa Sul-Americana sobre a pluma mantélica da Ilha da Trindade durante o Cenozoico teria contribuído para a formação do mais recente registro magmático

<sup>2</sup> Hotspot: Região com forte fluxo calórico que persiste por dezenas de milhões de anos, provoca magmatismo de tendência alcalina, tanto em áreas continentais quanto oceânicas, e cuja origem é creditada a existência de uma pluma mantélica abaixo desta região.

alcalino preservado no território brasileiro (cerca de  $3,7 \pm 0,17$  Ma - zircão) (PIRES, , BONGIOLI, 2016)

Os registros geológicos aflorantes na Ilha da Trindade podem ser subdivididos em cinco unidades litológicas, individualizadas por Almeida, (1961) ( *Figura 2 e Tabela* ), como: Complexo Trindade, Sequência do Desejado, Formação Morro Vermelho, Formação Valado, Vulcão do Paredão e Depósitos Quaternários.

- a) **Complexo Trindade:** De acordo com Almeida, (1961) esse complexo, representa a mais antiga manifestação vulcânica exposta acima do nível do mar na Ilha da Trindade. É caracterizado por um conjunto de corpos ígneos intrusivos heterogêneos, estando sob a forma de rochas piroclásticas (tufos, bombas e lapilli), rochas eruptivas, diques, *necks* e domos. Dentre as litologias destacam-se os nefelinitos e fonolitos de composições alcalinas e ultrabásicas. Os piroclastos apresentam estratificação pouco perceptível em níveis mais baixos, ao passo que em níveis mais altos, mostram-se plano-paralelo a horizontais. Comumente as rochas do Complexo Trindade atuam sustentando o relevo através de inacessíveis paredões e escarpas vermelhas. Apresentam um *trend* preferencial de fraturas para NW, as quais podem estar associadas a zonas de fraqueza relacionadas com a abertura do Oceano Atlântico. As amostras do Complexo Trindade apresentam idade  $^{40}\text{K}/^{40}\text{Ar}$  e  $^{40}\text{Ar}/^{39}\text{Ar}$  de aproximadamente 3,9 Ma (Plioceno) (PIRES; BONGIOLI, 2016).
- b) **Formação do Desejado:** É constituída por derrames de fonolitos e nefelinitos com intercalações de piroclastos de composições similares. Tais derrames alcançam aproximadamente 400m de espessura, como o Pico do Desejado (atividade vulcânica mista, com extrusão explosiva e derrames de lavas). Sua topografia é destacada por um planalto estrutural, sustentado por camadas pouco inclinadas (ALMEIDA, 1961).
- c) **Formação Morro Vermelho:** A formação é resultado de uma continuada manifestação vulcânica explosiva e emissiva, cujo centro se localizava no meio da ilha, nas proximidades do Morro Vermelho. Composta por derrames lava negra nefelinito (variedade melanocrática de olivina nefelinito com biotita que se intercalam com piroclastos como: bombas, blocos e lapilli-tufos). As rochas pertencentes a esta formação podem ser observadas na falésia fóssil observada da Praia da Calheta e Andrada

(ALMEIDA, 1961). As idades radiométricas determinadas para a Formação Moro Vermelho, por CORDANI, (1970) usando o método K/Ar e Ar/Ar datam de 0,17 Ma.

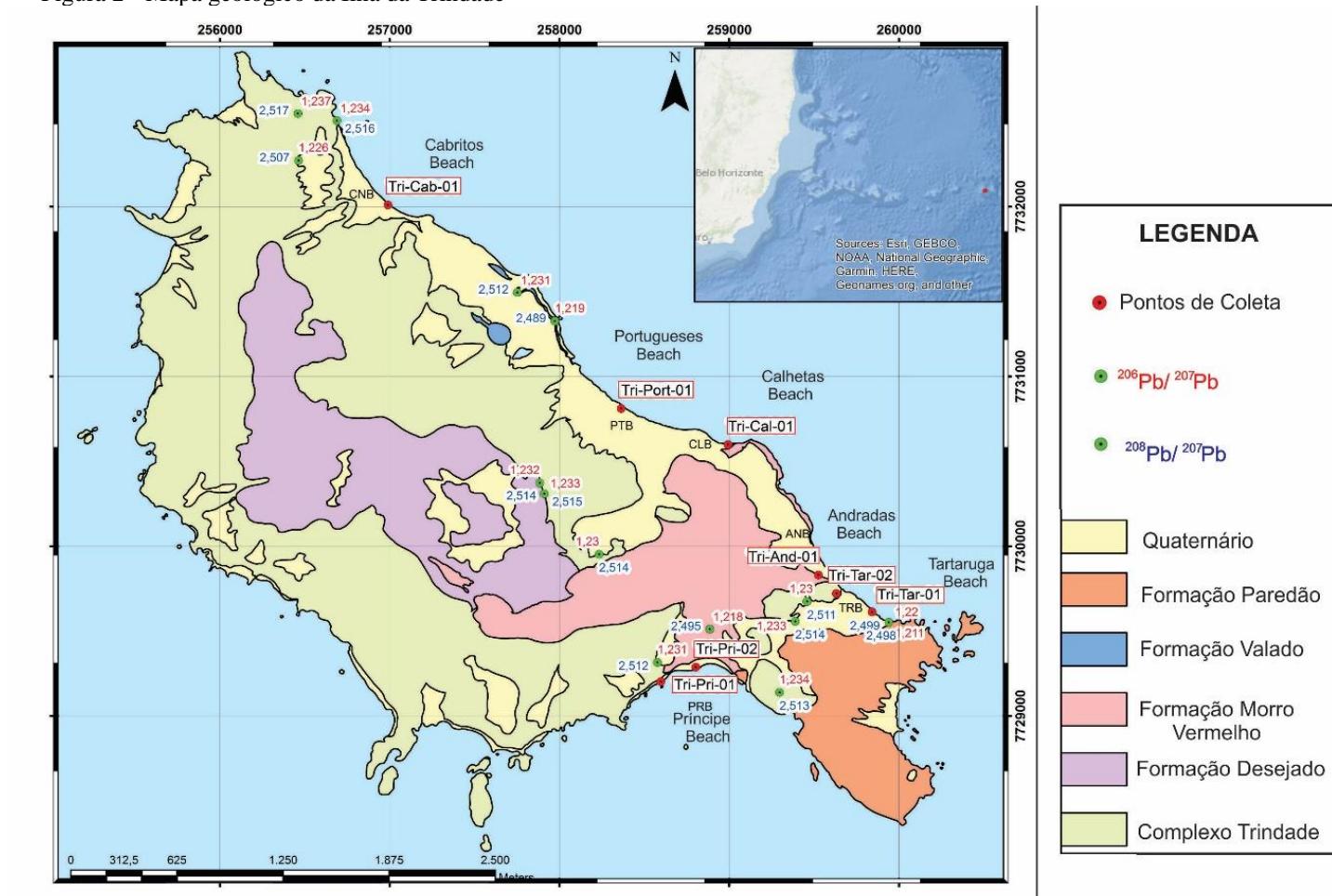
- d) **Formação Valado:** São depósitos aluviais do Córrego do Valado entre as praias dos cabritos e dos portugueses no norte da ilha (CASTRO, 2010). Fazem parte de um curioso depósito piroclástico que indicam proximidade com alguma chaminé vulcânica. Encontram-se também rochas nefeliníticas de estrutura brechóide (ALMEIDA, 1961).
- e) **Formação do Paredão:** Na porção oriental da Trindade existem ruínas de um cone vulcânico que vem sendo destruído pela ação das ondas. O que resta da crista ergue-se cerca de 200m acima do nível do mar (ALMEIDA, 1961). A unidade foi datada por MARQUES et al., (1999) com idade inferior a 1 Ma baseada em U-Th-Ra e Th-U-Th.
- f) **Depósitos Quaternários:** Representa uma pequena parcela das unidades estratigráficas da Ilha da Trindade de acordo com CASTRO, (2010) destacando-se os depósitos eólicos, praias, aluviões e de recifes. São provenientes de contribuições das erupções vulcânicas e dos recifes algálicos. O trabalho em questão abordará os bioclastos de composição carbonática, sobretudo, espículas de ouriços-do-mar e gastrópodes presentes nos Depósitos Holocénicos da Ilha da Trindade

Tabela 5 - Unidades litológicas da ilha da Trindade

<b>Unidade Litológica</b>	<b>Rocha</b>	<b>Composição</b>
Complexo Trindade	Nefelinitos e fonolitos	Alcalinas, ultrabásicas a intermediária e rochas de variada composição como meltegeitos, analcititos, monchiquitos e fonolitos
Formação Desejado	Derrames de fonolitos, grazinitos e nefelinitos	Ultrabásica a intermediária e caráter metaluminoso
Formação Morro Vermelho	Lavas negras de nefelinito (variedade melanocrática de olivina nefelinito com biotita - ankaratritos)	Ultrabásica, alcalina e caráter metaluminoso, resultado de uma manifestação vulcânica explosiva
Formação Valado	Nefeliníticas de estrutura brechoide	
Formação Paredão	Compõe parte de um cone vulcânico na porção oriental da ilha, rochas nefeliníticas	Ultrabásica (variação ankaratrito), alcalinas de caráter metaluminoso
Depósitos Holocénicos	Oriundos da deposição eólica, praia, recifal e de aluviões, tal depósito sofre contribuição direta do intemperismo das rochas vulcânicas existentes	Material carbonático e siliciclastico

Fonte: Modificado de Bongiolo et al., (2015); Pires et al., (2016).

Figura 2 - Mapa geológico da Ilha da Trindade



Legenda: Pontos coletados nas praias: Cabritos Beach: Praia dos Cabritos; Portugues Beach: Praia dos Portugueses; Cachetas Beach: Praia de Calhetas;

Fonte: Mapa modificado de ALMEIDA, (1961) segundo Monteiro et al. (em elaboração).

### 3.5 Organismos biogênicos

#### 3.5.1 Ouriços-do-mar - Echinodermata: Echinoidea

Os equinodermos são animais marinhos que compreende ao filo *Echinodermata* (echinos, espinhos; derma, pele), este teve seu surgimento no Cambriano, há aproximadamente 600 milhões de anos e apresentava uma grande variedade de classes e espécies. Hoje são reconhecidas 5 classes gerais de *Echinodermata*: *Crinoidea* (lírios-do-mar), *Holothurioidea* (holotúrias e pepinos-do-mar), *Ophiuroidea* (ofiúro), *Asteroidea* (estrelas do mar) e *Echinoidea* (ouriços do mar e bolachas de praia) (BUENO et al., 2018; LIMA; FERNANDES, 2009).

A classe *Echinoidea* é caracterizada por animais que possuem o corpo achatado ou esférico (como é o caso dos ouriços-do-mar), que não se estendem formando braços. A carapaça arredondada encontra-se coberta por espinhos móveis e articulados, responsáveis pela locomoção (BUENO et al., 2018).

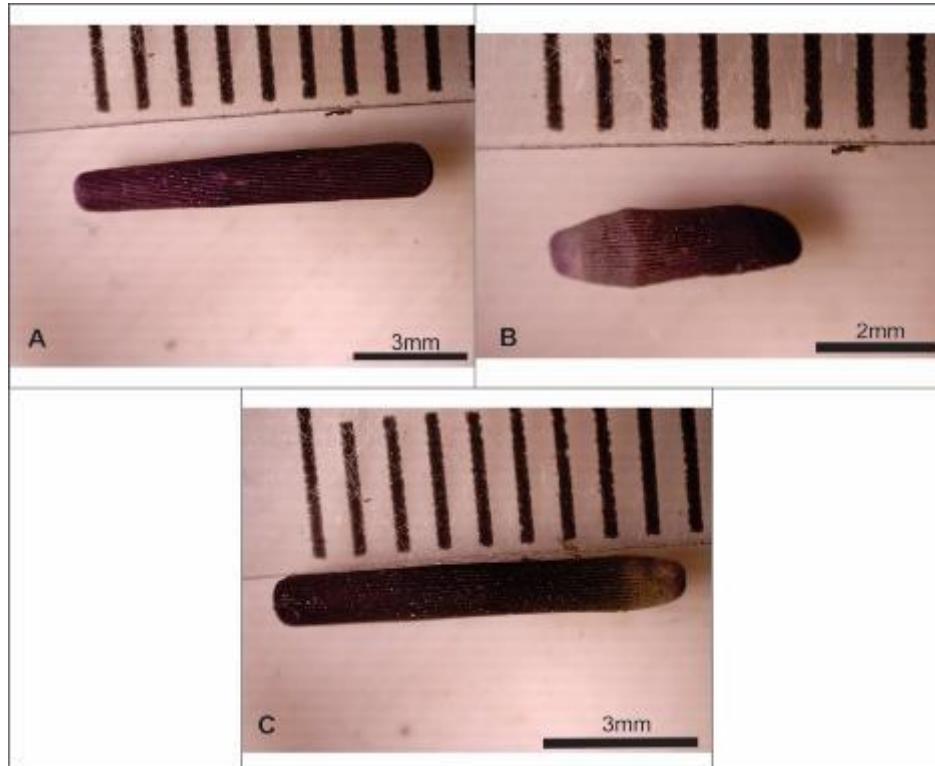
Os equinodermos estão distribuídos amplamente por mares e oceanos de regiões tropicais a polares e ocorrem em profundidades rasas e próximas à costa litorânea, até zonas profundas de 5000 a 10000 metros (LIMA; FERNANDES, 2009; MARTINS et al., 2018; STEVENSON; KROH, 2020). A fixação desses organismos pode ocorrer tanto em substratos rochosos, quanto em sedimentos inconsolidados (LIMA; FERNANDES, 2009). Em águas rasas, esses indivíduos alimentam-se sobretudo de algas, já em grandes profundidades, os ouriços-do-mar podem consumir partículas em suspensão, e até apresentar hábitos carnívoros (STEVENSON; KROH, 2020). São considerados organismos bioacumuladores de metais pesados e exibem alta sensibilidade às mudanças ocorridas no ambiente, permitindo a identificação de uma possível contaminação local através da assinatura isotópica (COTEUR et al., 2003; ELMASRY et al., 2013; FERNANDEZ, 1998; HANAN; KINGSLEY; SCHILLING, 1986; SANTOS et al., 2020). Na Ilha da Trindade ocorrem as espécies descritas da *Tabela* a profundidades de 1 a 30 metros (MARTINS et al., 2018) e foram obtidos alguns espinhos em sedimentos praiais (*Figura* e *Tabela*).

Tabela 6 - Ocorrências de Echinoideas (Echinodermata) na Ilha da Trindade  
*Espécies da Ilha da Trindade*

Filo	<i>Echinodermata</i>			
Classe	<i>Echinoidea</i>			
Ordem	Cidaroida	Diadematoida	Camarodontida	Camarodontida
Família	Cidaridae Gray	Diadematidae Gray	Echinometridae Gray	Toxopneustidae
Gênero	Eucidaris	Diadema	Echinometra	Tripneustes
Espécie	<i>Eucidaris tribuloides</i>	<i>Diadema ascensionis</i>	<i>Echinometra lucunter</i>	<i>Tripneustes ventricosus</i>
Descrição	(Lamarck, 1816)	(Mortensen, 1909)	(Linnaeus, 1758)	(Lamarck, 1816)

Fonte: MARTINS et al. (2018).

Figura 8 - Espinhos de ouriço-do-mar obtidos nos areais da Praia dos Portugueses na Ilha da Trindade.



Fonte: A autora, 2021.

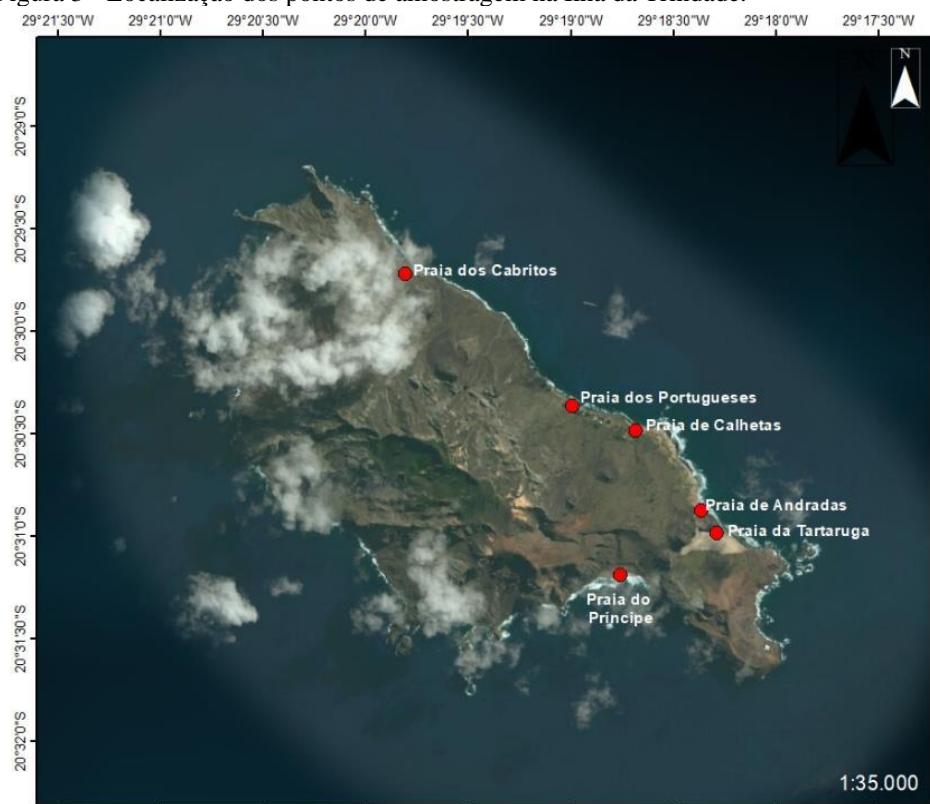
## 4 MATERIAIS E MÉTODOS

### 4.1 Coleta dos sedimentos

Foram realizadas duas campanhas de campo na Ilha da Trindade: A primeira amostragem, realizada em setembro de 2019, teve o objetivo de fazer uma análise prévia dos sedimentos e foram coletadas amostras nas praias da Tartaruga (Tri-Tar-01) e Príncipe (Tri-Pri-01).

A segunda campanha, realizada em dezembro de 2019, a fim de obter um acervo mais completo de materiais biogênicos realizou a amostragem emrealizada incluiu testemunhos, sedimentos, rochas e fragmentos biogênicos (*Tabelas 7 e 8*) de seis praias com os pontos devidamente registrados utilizando o GPS Garmim Etrex 20x (*Figura 3*). A amostragem incluiu testemunhos, sedimentos e rochas e (Tabela ).

Figura 3 - Localização dos pontos de amostragem na Ilha da Trindade.



Fonte: A autora, 2021. Base Cartográfica: Data SIO. NOAA. U.S. Navy. NGA, GEBCO. Data.

Tabela 7 - Pontos de amostragem registrados no GPS Garmin etrex 20x.

Dia	Ponto GPS	Praia	Zona	Datum	Latitude	Longitude
08/12/2019	37	Príncipe	26K	UTM	7729271.00 m S	258761.00 m E
09/12/2019	38	Controle	26K	UTM	7731547.00 m S	257851.00 m E
09/12/2019	39	Cabritos	26K	UTM	7731971.00 m S	256978.00 m E
09/12/2019	40	Portugueses	26K	UTM	7730714.00 m S	258580.00 m E
10/12/2019	41	Calhetas	26K	UTM	7730587.00 m S	258957.00 m E
10/12/2019	42	Andradas	26K	UTM	7729878.00 m S	259525.00 m E
10/12/2019	43	Tartaruga	26K	UTM	7729680.00 m S	259660.00 m E

Fonte: A Autora, 2021.

Tabela 8 - Relação dos tipos de amostras coletadas e analisadas

Praia/Local	Identificação das amostras	Areia	Organismos	Número de analyses
Tartaruga	Tri-Tar-02	x	Espinhos de ouriço-do-mar	3
Príncipe	Tri-Pri-02	x	Espinhos de ouriço-do-mar	2
Andradas	Tri-And-01	x	Espinhos de ouriço-do-mar	2
Calheta	Tri-Cal-01	x	Espinhos de ouriço-do-mar	2
Portugueses	Tri-Port-01	x	Espinhos de ouriço-do-mar	3
Cabritos	Tri-Cab-01	x	Espinhos de ouriço-do-mar	4
Total	Ilha da Trindade	x		16

Fonte: A Autora, 2021.

As amostras de areia foram coletadas utilizando um amostrador manual (Tubo de PVC), de acordo com o critério estabelecido no Guia Nacional de Coleta e Preservação de Amostras (ANA, 2011) (Figura 4 - Realização da coleta das amostras). Os sedimentos praiais coletados de aproximadamente 2kg, foram armazenados em sacos plásticos previamente identificados de acordo com a praia de origem. Posteriormente foram enviados ao Laboratório Geológico de Processamento de Amostras – LGPA (UERJ) para manipulação e tratamento do material obtido em campo. E por fim o material foi peneirado a uma fração variando de 1,4mm a 1,0mm, em seguida foram separados todos os fragmentos bióticos sedimentares com o auxílio de uma lupa binocular acoplada ao computador. Por fim, foi ser realizada uma classificação taxonômica dos organismos biogênicos para realização das análises de espectrometria de massas por ablação laser (LA-ICP-MS).

Figura 4 - Realização da coleta das amostras



Fonte: A Autora, 2021.

## 4.2 Tratamento e preparação dos sedimentos bióticos

### 4.2.1 Preparação das amostras

Os sedimentos coletados e armazenados em sacos plásticos foram levados ao LGPA para a preparação. No laboratório, as amostras foram secas em estufa e posteriormente peneiradas. Para que houvesse homogeneidade entre os organismos selecionados, os sedimentos passaram por um procedimento em que se utilizou uma peneira de aço inox de 18 mesh e abertura de 1mm (Figura 12). No laboratório MULTILAB, os organismos bioclásticos selecionados passaram por uma lavagem em água deionizada e posteriormente foram levadas ao ultrassom para remoção da água salgada e quaisquer partículas que por ventura estivessem aderidas à superfície dos organismos (Figura 5 e Figura 6) (OTTER et al., 2019; PESSOA, 2016; SCHÖNE, 2013).

Figura 5 - Peneiramento das amostras



Legenda: A direita, estão as amostras armazenadas em sacos plásticos devidamente identificadas e à esquerda, as peneiras utilizadas para selecionar a fração utilizada.

Fonte: A Autora, 2021.

Figura 6 - Remoção de partículas no ultrasom



Fonte: A Autora, 2021

#### 4.2.2 Montagem do molde de resina (*Mount*) e preparação das amostras para a análise

Os fragmentos bióticos sedimentares após coletados e selecionados, foram agrupados de acordo com sua semelhança taxonômica para análise da variação isotópica *in situ* no LA-ICP-MS. Portanto tornou-se necessária a montagem de um molde de resina (*Mount*).

A confecção do *mount* foi realizada no Multilab (UERJ), onde os grãos, foram selecionados com o auxílio de uma pinça de ponta fina e uma lupa de acoplada ao computador. Para captura e transmissão da imagem utilizou-se o programa *Micro Capture Pro®*. Conforme mostra a Figura 7.

Figura 7 - Separação dos materiais biogênicos carbonatados utilizando uma lupa acoplada ao computador.



Legenda: A lupa é acoplada ao computador, que transmite a imagem através do programa Microcapture Pro. A pinça é utilizada para selecionar os fragmentos que serão utilizados no *mount*.

Fonte: A Autora, 2021.

Posteriormente, os grãos foram colocados sobre uma placa de petri, organizados em grupos e, então, aderidos em uma fita dupla face para não haver perda de material (Figura ) Em seguida, utilizou-se um molde de silicone de forma esférica que foi preenchida por uma resina (*Epoxi*). Após a secagem da resina, as amostras foram encaminhadas ao polimento com pasta diamantada de diferentes granulometrias. O resultado final (*Mount*) foi levado ao equipamento de LA-ICP-MS para análise isotópica (Figura 8).

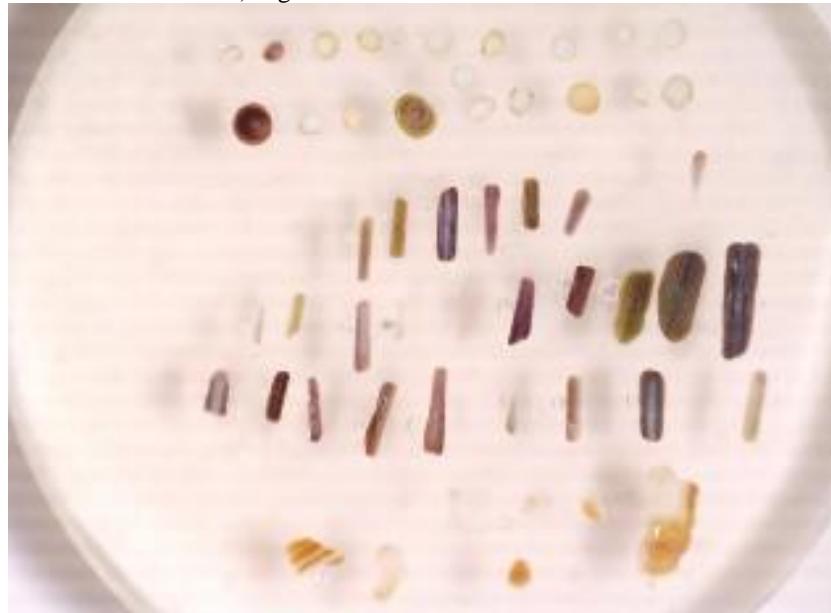
Figura 14 - Organismos agrupados em placa de vidro



Legenda: Amostra da Praia de Calhetas à esquerda e amostra da Praia da Andradas à direita.

Fonte: A Autora, 2021.

Figura 8 – Grãos biogênicos (espículas de ouriço e fragmentos de conchas de moluscos) organizados no Mount.



Fonte: A Autora, 2021.

#### 4.3 Obtenção dos isótopos de chumbo

##### 4.3.1 Condições de operação do *laser*

O método de espectrometria de massas LA-ICP-MS utiliza frequentemente *lasers* do tipo "excimer", que apresentam baixo comprimento de onda, resultando em amostragens de melhor resolução espacial, maior precisão analítica e menor efeito de fracionamento. A abertura do *laser* muda de acordo com o tipo de material que está sendo analisado: em rochas e organismos de composição carbonática, recomenda-se utilizar um comprimento de onda de 193nm, a fim de minimizar os efeitos de fracionamento (INACIO ALVES et al., 2019; PESSOA, 2016).

Os parâmetros-chave na operação do equipamento de ablação com *laser*, tais como: frequência, energia, diâmetro da cratera, fluxo de gás e tempo de ablação podem ser ajustados pelo operador técnico do equipamento de acordo com a necessidade de cada amostra. As melhores condições operacionais do *laser* durante a leitura dos organismos bióticos, durante este trabalho, estão expressas na Tabela 9.

Tabela 2 - Parâmetros operacionais do *laser***Condições Operacionais do Laser**

Instrumento	Photon Machines Analyte G2
Frequência	4 - 6 Hz
Energia do <i>laser</i>	60 -70 %
Diâmetro da cratera	50- 65 µm
Tempo total da ablação	40 s
Fluxo - He (MFC 1)	0.7 L/min
Fluxo – He (MFC 2)	0.22 L/min

Fonte: A Autora, 2021.

**4.3.2 Condições de operação do ICP-MS**

O espectrômetro de massa também precisa ter alguns parâmetros configurados, visto que alguns fatores podem influenciar os resultados finais. Para estabilização do sinal, é necessário a calibração do equipamento a partir de medidas do padrão de referência (NIST 610 e 612) durante as análises de cada perfil amostral (ALVES et al., 2019).

A Tabela mostra os parâmetros operacionais do ICP-MS para amostras de composição carbonática.

Tabela 10 - Parâmetro operacional do ICP-MS.

**Condições Operacionais do ICP-MS**

Instrumento	Neptune (Thermo Finnigan)
Potência	900 W
Fluxo de gás Ar resfriador	15.00 L/min
Ar auxiliar	1.0 L/min
Ar transporte	1.040 L/min
Extração	1200 V
Modo de análise	Estático
Detecção	Coletores Faraday
<b>Alinhamento da tocha</b>	
Posição (X) mm	-1.130
Posição (Y) mm	-2.900
Posição (Z) mm	1.610
<b>Aquisição de dados</b>	
Tempo de integração	1.049 s
Número de integrações	1
Duração da análise pontual	40s

Fonte: A Autora, 2021.

#### 4.3.3 Fator de correção

As interferências isobáricas ocorrem quando íons atômicos apresentam mesma carga/massa atômica que os íons de interesse, causando um aumento errôneo dos sinais isotópicos medidos nos espectrômetros de massas. citação

Os íons presentes nas micropartículas abladas pelo *laser* são carregados com o auxílio de um gás, geralmente argônio (Ar) e Hélio (He), até o espectrômetro de massas (ICP-MS), onde são separados e medidos conforme suas massas. Os isótopos de chumbo, que incluem o  $^{204}\text{Pb}$ ,  $^{206}\text{Pb}$ ,  $^{207}\text{Pb}$  e  $^{208}\text{Pb}$ , sofrem a interferência isobárica do mercúrio (Hg) que comumente apresenta-se como um contaminante dos gases He e Ar. Dentre os isótopos de mercúrio ( $^{196}\text{Hg}$ ,  $^{198}\text{Hg}$ ,  $^{199}\text{Hg}$ ,  $^{200}\text{Hg}$ ,  $^{204}\text{Hg}$ ,  $^{202}\text{Hg}$  e  $^{204}\text{Hg}$ ), o  $^{204}\text{Hg}$  interfere na leitura do isótopo  $^{204}\text{Pb}$ . A organização da máquina (Neptune) permite a detecção dentro dos contadores, o íons de  $^{202}\text{Hg}$ ,  $^{206}\text{Pb}$ ,  $^{207}\text{Pb}$  e  $^{208}\text{Pb}$ . O isótopo  $^{204}\text{Pb}$  medido apresenta-se sob a soma com o  $^{204}\text{Hg}$  ( $^{204}\text{Pb} + ^{204}\text{Hg}$ ). Portanto, é necessário adotar alguns métodos a fim de neutralizar a interferência isobárica. Sendo assim, é preciso medir o  $^{202}\text{Hg}$  simultaneamente com os isótopos de Pb para monitorar e corrigir a interferência isobárica de  $^{204}\text{Hg}$  em  $^{204}\text{Pb}$ . citação

## 5 RESULTADOS

Os resultados serão apresentados sob a forma de artigo submetido ao Journal of Geochemical Exploration, com título “**Anthropogenic versus geogenic Pb isotope in sea urchin spines (echinodermata) from Trindade Island: Implications on South Atlantic Ocean signature**”. O Artigo se adjunta cópia no Apêndice (p. 59), bem como o formulário de submissão do manuscrito ao periódico e o aceite do Editor que se encontram, respectivamente, no Anexo A (p. 89) e Anexo B (p. 90).

É de suma importância a leitura do artigo para o entendimento completo da dissertação.

## CONCLUSÃO

Os dados obtidos no trabalho mostraram que é possível realizar análises de espectrometria de massa em espinhos de ouriços-do-mar utilizando a técnica LA-ICP-MS de modo eficaz e preciso. Os equinodermos são capazes de fixar o chumbo em suas carapaças carbonáticas e controlar biologicamente o fracionamento e deposição de metais.

Quando os resultados são plotados no diagrama  $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$  versus  $^{208}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$ , observou-se que se formaram três grupos diferentes: organismos das Praias da Tartaruga, de Príncipe e das rochas da ilha da Trindade. A heterogeneidade dos dados obtidos apontam para a contribuição de múltiplas fontes de chumbo, permitindo a formulação de alguns prognósticos que justifiquem tais variações.

A Ilha da Trindade apresenta predominantemente quatro espécies de ouriços-do-mar (*Eucidaris tribuloides*, *Diadema ascensionis*, *Echinometra lucunter*, *Tripneustes ventricosus*). A absorção do chumbo pode ocorrer de formas distintas a depender da idade e tipo de espécie amostrada, logo a assinaturas isotópicas poderiam ser distintas. As rochas da ilha da Trindade apresentam uma assinatura de chumbo homogênea e bem definida, diferentemente da assinatura dísparsa obtida nas praias.

O grupo de organismos da Praia da Tartaruga é o que apresentam as assinaturas menos radiogênicas obtidas na amostragem. A atividade humana presente na ilha, que inclui a geração de energia a partir da queima de gasolina, que ocorre a poucos quilômetros da praia, o que pode explicar as baixas razões isotópicas de  $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$ .

Por outro lado, os espinhos dos ouriço-do-mar da Praia do Príncipe apresentaram características mais radiogênicas em relação aos organismos da Praia da Tartaruga e das rochas da Ilha da Trindade. A variação dos isótopos de chumbo na Praia do Príncipe estaria diretamente relacionada à influência da Corrente oceânica do Brasil, que atua da direção oeste para a direção leste e poderia estar carregando isótopos de chumbo de proveniência completamente distinta das demais obtidas na ilha, o que justificaria a assinatura da praia do Príncipe.

## **RECOMENDAÇÕES**

Os valores das razões isotópicas obtidas nos espinhos dos ouriços-do-mar na praia da Tartaruga indicaram uma provável influência antrópica, enquanto os dados da praia do Príncipe apresentaram características mais radiogênicas. Devido aos resultados apurados, recomenda-se análise dos isótopos de chumbo dos ouriços e gastrópodes de todas as praias da Ilha da Trindade, incluindo organismos vivos, visando o mapeamento da origem dos contaminantes, além de definir uma assinatura de chumbo da Corrente do Brasil ao redor da ilha.

## REFERÊNCIAS

- AILY, C.; BABINSKI, M.; RUIZ, I. R.; SATO, K. Pb isotopic composition of the atmosphere of the São Paulo city, Brazil, and isotopic characterization of some pollutant sources. In: 3 SOUTH AMERICAN SYMPOSIUM ON ISOTOPE GEOLOGY EXTENDED ABSTRACTS 2001, Chile. *Anais* [...]. Chile: Servicio Nacional de Geología y Minería, 2001 p. 642. Disponível em: [http://inis.iaea.org/search/search.aspx?orig\\_q=RN:33067490](http://inis.iaea.org/search/search.aspx?orig_q=RN:33067490).
- ALIBERT, Chantal; MCCULLOCH, Malcolm T. Strontium/calcium ratios in modern porites corals from the Great Barrier Reef as a proxy for sea surface temperature: Calibration of the thermometer and monitoring of ENSO. **Paleoceanography**, [S. l.], v. 12, n. 3, p. 345–363, 1997. ISSN: 19449186. DOI: 10.1029/97PA00318.
- ALLEMAND, Denis; FERRIER-PAGÈS, Christine; FURLA, Paola; HOULBRÈQUE, Fanny; PUVEREL, Sandrine; REYNAUD, Stéphanie; TAMBUTTÉ, Éric; TAMBUTTÉ, Sylvie; ZOCCOLA, Didier. Biomineralisation in reef-building corals: from molecular mechanisms to environmental control. **Comptes Rendus Palevol**, [S. l.], v. 3, n. 6, p. 453–467, 2004. ISSN: 1631-0683. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.crpv.2004.07.011>. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1631068304001368>.
- ALMEIDA, Fernando Flávio Marques De. Geologia e Petrologia da Ilha da Trindade. **Departamento Nacional de Produção Mineral - DNPM**, Rio de Janeiro, p. 1–197, 1961.
- ARAÚJO, Michelle Passos; HAMACHER, Cláudia; DE OLIVEIRA FARIAS, Cássia; MARTINHO, Plínio; DE OLIVEIRA CHAVES, Filipe; GOMES SOARES, Mário Luiz. Assessment of brazilian mangroves hydrocarbon contamination from a latitudinal perspective. **Marine Pollution Bulletin**, [S. l.], v. 150, n. July 2019, p. 110673, 2020. ISSN: 18793363. DOI: 10.1016/j.marpolbul.2019.110673. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.marpolbul.2019.110673>.
- BARNES, D. J.; LOUGH, J. M. On the nature and causes of density banding in massive coral skeletons. **Journal of Experimental Marine Biology and Ecology**, [S. l.], v. 167, n. 1, p. 91–108, 1993. ISSN: 0022-0981. DOI: [https://doi.org/10.1016/0022-0981\(93\)90186-R](https://doi.org/10.1016/0022-0981(93)90186-R). Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/002209819390186R>.
- BARON, S.; CARIGNAN, J.; PLOQUIN, A. Dispersion of heavy metals (metalloids) in soils from 800-year-old pollution (Mont-Lozère, France). **Environmental Science and Technology**, [S. l.], v. 40, n. 17, p. 5319–5326, 2006. ISSN: 0013936X. DOI: 10.1021/es0606430.
- BIHAQI, Syed Waseem. Early life exposure to lead (Pb) and changes in DNA methylation: Relevance to Alzheimer's disease. **Reviews on Environmental Health**, [S. l.], v. 34, n. 2, p. 187–195, 2019. ISSN: 00487554. DOI: 10.1515/reveh-2018-0076.
- BOLLHÖFER, A.; ROSMAN, K. J. R. Isotopic source signatures for atmospheric lead: The Southern Hemisphere. **Geochimica et Cosmochimica Acta**, [S. l.], v. 64, n. 19, p. 3251–3262, 2000. ISSN: 00167037. DOI: 10.1016/S0016-7037(00)00436-1.

BONGIOLI, E. M.; PIRES, G. L. C.; GERALDES, M. C.; SANTOS, A. C.; NEUMANN, R. Geochemical modeling and Nd-Sr data links nepheline–phonolite successions and xenoliths of Trindade Island (South Atlantic Ocean, Brazil). **Journal of Volcanology and Geothermal Research**, [S. l.], 2015. ISSN: 0377-0273. DOI: 10.1016/j.jvolgeores.2015.10.002. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1016/j.jvolgeores.2015.10.002>.

BUENO, Maristela De Lima; ALITTO, Renata Aparecida dos Santos; GUILHERME, Pablo Damian Borges; DI DOMENICO, Maikon; BORGES, Michela. Guia ilustrado dos Echinodermata da porção sul do Embaixamento Sul Brasileiro. **Pesquisa e Ensino em Ciências Exatas e da Natureza**, [S. l.], v. 2, n. 2, p. 169, 2018. DOI: 10.29215/pecen.v2i2.1071.

CARIOU, Elsa; GUIVEL, Christèle; LA, Carole; LENTA, Laurent; ELLIOT, Mary. Lead accumulation in oyster shells, a potential tool for environmental monitoring. **Marine Pollution Bulletin**, [S. l.], v. 125, n. 1–2, p. 19–29, 2017. ISSN: 18793363. DOI: 10.1016/j.marpolbul.2017.07.075. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.marpolbul.2017.07.075>.

CARRÉ, Matthieu; SACHS, Julian P.; SCHAUER, Andrew J.; RODRÍGUEZ, Walter Elliott; RAMOS, Fredy Cardenas. Reconstructing El Niño-Southern Oscillation activity and ocean temperature seasonality from short-lived marine mollusk shells from Peru. **Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology**, [S. l.], v. 371, p. 45–53, 2013. ISSN: 0031-0182. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.palaeo.2012.12.014>. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0031018212006967>.

CASTRO, João Wagner Alencar. Ilhas Oceânicas da Trindade e Fernando de Noronha, Brasil: Uma visão da Geologia Ambiental. **Journal of Integrated Coastal Zone Management**, [S. l.], v. 10, n. 3, p. 303–319, 2010.

CAXITO, Fabrício A.; SILVA, Almir Vieira. Isótopos Estáveis: Fundamentos E Técnicas Aplicadas À Caracterização E Proveniência Geográfica De Produtos Alimentícios. **Geonomos**, [S. l.], v. 23, n. 1, p. 10–17, 2015. ISSN: 0104-4486. DOI: 10.18285/geonomos.v23i1.657.

CHEN, Wei; LU, Jue; JIANG, Shao-Yong; ZHAO, Kui-Dong; DUAN, Deng-Fei. In Situ Carbon Isotope Analysis by Laser Ablation MC-ICP-MS. **Analytical Chemistry**, [S. l.], v. 89, n. 24, p. 13415–13421, 2017. ISSN: 0003-2700. DOI: 10.1021/acs.analchem.7b03678. Disponível em: <https://doi.org/10.1021/acs.analchem.7b03678>.

CHEN, Wei; LU, Jue; JIANG, Shao Yong; YING, Yuan Can; LIU, Yong Sheng. Radiogenic Pb reservoir contributes to the rare earth element (REE) enrichment in South Qinling carbonatites. **Chemical Geology**, [S. l.], v. 494, n. September 2017, p. 80–95, 2018. ISSN: 00092541. DOI: 10.1016/j.chemgeo.2018.07.019. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.chemgeo.2018.07.019>.

CHENG, Hefa; HU, Yuanan. Lead (Pb) isotopic fingerprinting and its applications in lead pollution studies in China: A review. **Environmental Pollution**, [S. l.], v. 158, n. 5, p. 1134–1146, 2010. ISSN: 02697491. DOI: 10.1016/j.envpol.2009.12.028. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1016/j.envpol.2009.12.028>.

CHIARADIA, Massimo; CUPELIN, François. Behaviour of airborne lead and temporal variations of its source effects in Geneva (Switzerland): Comparison of anthropogenic versus natural processes. **Atmospheric Environment**, [S. l.], v. 34, n. 6, p. 959–971, 2000. ISSN: 13522310. DOI: 10.1016/S1352-2310(99)00213-7.

CLEMENTE, Eliane de Paula; SCHAEFER, Carlos Ernesto G. R.; OLIVEIRA, Fábio Soares; ALBUQUERQUE FILHO, Manoel Ricardo; ALVES, Ruy Válka; SÁ, Mariana Médice Firme; MELO, Vander de Freitas; CORRÊA, Guilherme Resende. Topossequência de solos na ilha da trindade, atlântico sul. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, [S. l.], v. 33, n. 5, p. 1357–1371, 2009. DOI: 10.1590/s0100-06832009000500028.

CLOQUET, C.; CARIGNAN, J.; LIBOUREL, G.; STERCKEMAN, T.; PERDRIX, E. Tracing source pollution in soils using cadmium and lead isotopes. **Environmental Science and Technology**, [S. l.], v. 40, n. 8, p. 2525–2530, 2006. ISSN: 0013936X. DOI: 10.1021/es052232+.

CORDANI, Umberto G. Idade do vulcanismo no Oceano Atlântico Sul. **Boletim IGA**, [S. l.], v. 1, p. 9–75, 1970. ISSN: 2316-9001.

CORRÈGE, Thierry. Sea surface temperature and salinity reconstruction from coral geochemical tracers. **Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology**, [S. l.], v. 232, n. 2, p. 408–428, 2006. ISSN: 0031-0182. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.palaeo.2005.10.014>. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0031018205005912>.

COTEUR, G.; GOSSELIN, P.; WANTIER, P.; CHAMBOST-MANCIET, Y.; DANIS, B.; PERNET, Ph; WARNAU, M.; DUBOIS, Ph. Echinoderms as bioindicators, bioassays, and impact assessment tools of sediment-associated metals and PCBs in the North Sea. **Archives of Environmental Contamination and Toxicology**, [S. l.], v. 45, n. 2, p. 190–202, 2003. ISSN: 00904341. DOI: 10.1007/s00244-003-0199-x.

CZAS, J.; JOCHUM, K. P.; STOLL, B.; WEIS, U.; YANG, Q. C.; JACOB, D. E.; ANDREAE, M. O. Investigation of matrix effects in 193 nm laser ablation-inductively coupled plasma-mass spectrometry analysis using reference glasses of different transparencies. **Spectrochimica Acta - Part B Atomic Spectroscopy**, [S. l.], v. 78, p. 20–28, 2012. ISSN: 05848547. DOI: 10.1016/j.sab.2012.09.004. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1016/j.sab.2012.09.004>.

D. CARRIQUIRY, José; RISK, Michael J.; SCHWARCZ, Henry P. Stable isotope geochemistry of corals from Costa Rica as proxy indicator of the EL Niño/southern Oscillation (ENSO). **Geochimica et Cosmochimica Acta**, [S. l.], v. 58, n. 1, p. 335–351, 1994. ISSN: 0016-7037. DOI: [https://doi.org/10.1016/0016-7037\(94\)90468-5](https://doi.org/10.1016/0016-7037(94)90468-5). Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/0016703794904685>.

DE MADRON, X. D.; WEATHERLY, G. Circulation, transport and bottom boundary layers of the deep currents in the Brazil Basin. **Journal of Marine Research**, [S. l.], v. 52, n. 4, p. 583–638, 1994. ISSN: 00222402. DOI: 10.1357/0022240943076975.

DE VILLIERS, Stephanie; NELSON, Bruce K.; CHIVAS, Allan R. Biological controls on coral Sr/Ca and  $\delta^{18}\text{O}$  reconstructions of sea surface temperatures. **Science**, [S. l.], v. 269, n. 5228, p. 1247–1249, 1995. ISSN: 00368075. DOI: 10.1126/science.269.5228.1247.

DECCO, Hatsue Takanaca De. **Simulação das correntes superficiais oceânicas da costa sudeste brasileira durante a passagem de uma frente fria.** 2004. Universidade do Estado do Rio de Janeiro, [S. l.], 2004.

DÍAZ-SOMOANO, M.; KYLANDER, M. E.; LÓPEZ-ANTÓN, M. A.; SUÁREZ - RUIZ, I.; MARTÍNEZ-TARAZONA, M. R.; FERRAT, M.; KOBER, B.; WEISS, D. J. Stable lead isotope compositions in selected coals from around the world and implications for present day aerosol source tracing. **Environmental Science and Technology**, [S. l.], v. 43, n. 4, p. 1078–1085, 2009. ISSN: 0013936X. DOI: 10.1021/es801818r.

ELMASRY, Elzahrae; OMAR, H. A.; ABDEL RAZEK, F. A.; EL-MAGD, M. A. Preliminary studies on habitat and diversity of some sea urchin species (Echinodermata: Echinoidea) on the southern Levantine basin of Egypt. **Egyptian Journal of Aquatic Research**, [S. l.], v. 39, n. 4, p. 303–311, 2013. ISSN: 20903278. DOI: 10.1016/j.ejar.2013.12.009. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1016/j.ejar.2013.12.009>.

EREL, Yigal; VERON, Alain; HALICZ, Ludwik. Tracing the transport of anthropogenic lead in the atmosphere and in soils using isotopic ratios. **Geochimica et Cosmochimica Acta**, [S. l.], v. 61, n. 21, p. 4495–4505, 1997. ISSN: 00167037. DOI: 10.1016/S0016-7037(97)00353-0.

FARIA, Thais Gualandi. **Idades U-Pb e Lu-Hf das Rochas do Complexo Caparaó, porção Meridional do Orógeno Araçuaí, Espírito Santo-Minas Gerais, Brasil.** 2016. Universidade do Estado do Rio de Janeiro, [S. l.], 2016.

FAURE, G. **Principles of isotope geology. Second edition.** United States: John Wiley and Sons Inc., New York, NY, 1986. Disponível em: <https://www.osti.gov/biblio/5648561>.

FAURE, Günter (viaf)51751401; MENSING, Teresa M. **Isotopes : principles and applications.** 3rd ed. ed., [s.l.] : Hoboken (N.J.) : Wiley, 2005. ISBN: 0471384372. Disponível em: <http://lib.ugent.be/catalog/rug01:000887545>.

FERNANDEZ, C. Seasonal Changes in the Biochemical Composition of the Edible Sea Urchin *Paracentrotus livid us* (Echinodermata: Echinoidea) in a Lagoonal Environment. **Marine Ecology**, [S. l.], v. 19, n. 1, p. 1–11, 1998. ISSN: 01739565. DOI: 10.1111/j.1439-0485.1998.tb00449.x.

FODOR, R. V.; HANAN, B. B. Geochemical evidence for the Trindade hotspot trace: Columbia seamount ankaramite. **Lithos**, [S. l.], v. 51, n. 4, p. 293–304, 2000. ISSN: 00244937. DOI: 10.1016/S0024-4937(00)00002-5.

FURLA, P.; GALGANI, I.; DURAND, I.; ALLEMAND, D. Sources and mechanisms of inorganic carbon transport for coral calcification and photosynthesis. **Journal of Experimental Biology**, [S. l.], v. 203, n. 22, p. 3445–3457, 2000. ISSN: 0022-0949. DOI: 10.1242/jeb.203.22.3445. Disponível em: <https://doi.org/10.1242/jeb.203.22.3445>.

GALLON, Céline; TESSIER, André; GOBEIL, Charles; CARIGNAN, Richard. Historical perspective of industrial lead emissions to the atmosphere from a Canadian smelter. **Environmental Science and Technology**, [S. l.], v. 40, n. 3, p. 741–747, 2006. ISSN: 0013936X. DOI: 10.1021/es051326g.

GATTUSO, JEAN-PIERRE; ALLEMAND, DENIS; FRANKIGNOULLE, MICHEL. Photosynthesis and Calcification at Cellular, Organismal and Community Levels in Coral Reefs: A Review on Interactions and Control by Carbonate Chemistry1. **American Zoologist**, [S. l.], v. 39, n. 1, p. 160–183, 2015. ISSN: 0003-1569. DOI: 10.1093/icb/39.1.160. Disponível em: <https://doi.org/10.1093/icb/39.1.160>.

GERALDES, M. C.; PAULA, A. H.; GODOY, J. M.; VALERIANO, C. M. Pb isotope signatures of sediments from Guanabara Bay, SE Brazil: Evidence for multiple anthropogenic sources. **Journal of Geochemical Exploration**, [S. l.], v. 88, n. 1- 3 SPEC. ISS., p. 384–388, 2006. ISSN: 03756742. DOI: 10.1016/j.gexplo.2005.08.081.

GIOIA, S. M. C. L.; PIMENTEL, M. M.; TESSLER, M.; DANTAS, E. L.; CAMPOS, J. E. G.; GUIMARÃES, E. M.; MARUOKA, M. T. S.; NASCIMENTO, E. L. C. Sources of anthropogenic lead in sediments from an artificial lake in Brasília-central Brazil. **Science of the Total Environment**, [S. l.], v. 356, n. 1–3, p. 125–142, 2006. ISSN: 00489697. DOI: 10.1016/j.scitotenv.2005.02.041.

GÓNGORA-GÓMEZ, Andrés Martín; DOMÍNGUEZ-OROZCO, Ana Laura; VILLANUEVA-FONSECA, Brenda Paulina; MUÑOZ-SEVILLA, Norma Patricia; GARCÍA-ULLOA, Manuel. Seasonal levels of heavy metals in soft tissue and muscle of the pen shell *Atrina maura* (sowerby, 1835) (bivalvia: Pinnidae) from a farm in the southeastern coast of the gulf of California, Mexico. **Revista Internacional de Contaminacion Ambiental**, [S. l.], v. 34, n. 1, p. 57–68, 2018. ISSN: 01884999. DOI: 10.20937/RICA.2018.34.01.05.

GULSON, Brian L.; MIZON, Karen J.; DAVIS, Jeff D.; PALMER, Jacqueline M.; VIMPANI, Graham. Identification of sources of lead in children in a primary zinc-lead smelter environment. **Environmental Health Perspectives**, [S. l.], v. 112, n. 1, p. 52–60, 2004. ISSN: 00916765. DOI: 10.1289/ehp.6465.

GÜNTHER, Detlef; FRISCHKNECHT, Rolf; HEINRICH, Christoph A.; KAHLERT, Hans J. Capabilities of an Argon Fluoride 193 nm excimer laser for laser ablation inductively coupled plasma mass spectrometry microanalysis of geological materials. **Journal of Analytical Atomic Spectrometry**, [S. l.], v. 12, n. 9, p. 939–944, 1997. ISSN: 02679477. DOI: 10.1039/A701423F.

HALLIDAY, Alex N.; DAVIES, Gareth R.; LEE, Der-Chuen; TOMMASINI, Simone; PASLICK, Cassi R.; FITTON, J. Godfrey; JAMES, Dodie E. Lead Isotope evidence for young trace element enrichment in the oceanic upper mantle. **Nature**, [S. l.], v. 359, p. 710–713, 1992.

HANAN, B. B.; KINGSLEY, R. H.; SCHILLING, J. G. Pb isotope evidence in the South Atlantic for migrating ridge - Hotspot interactions. **Nature**, [S. l.], v. 322, n. 6075, p. 137–144, 1986. ISSN: 00280836. DOI: 10.1038/322137a0.

HANSMANN, W.; KÖPPEL, V. Lead-isotopes as tracers of pollutants in soils. **Chemical Geology**, [S. l.], v. 171, n. 1–2, p. 123–144, 2000. ISSN: 00092541. DOI: 10.1016/S0009-2541(00)00230-8.

HEITLAND, P.; KÖSTER, H. D. Biomonitoring of 37 trace elements in blood samples from

inhabitants of northern Germany by ICP-MS. **Journal of trace elements in medicine and biology : organ of the Society for Minerals and Trace Elements**, [S. l.], v. 20 4, p. 253–262, 2006.

HENRIQUES, Bruno; LOPES, Cláudia B.; FIGUEIRA, Paula; ROCHA, Luciana S.; DUARTE, Armando C.; VALE, Carlos; PARDAL, Miguel A.; PEREIRA, Eduarda. Bioaccumulation of Hg, Cd and Pb by *Fucus vesiculosus* in single and multi-metal contamination scenarios and its effect on growth rate. **Chemosphere**, [S. l.], v. 171, p. 208–222, 2017. ISSN: 18791298. DOI: 10.1016/j.chemosphere.2016.12.086. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1016/j.chemosphere.2016.12.086>.

INACIO ALVES, Marcio; ROBERT, Isabella; TAVARES, Armando Dias; PESSOA, Igor; ALVES MARTINS, Maria Virgínia; SAAR DE ALMEIDA, Bruna; GERALDES, Mauro Cesar. Evaluation by LA-MC-ICP-MS of NIST 612 Pb isotopic composition as external reference material and a new proxy for environmental characterization using (carbonatic) bivalves shells. **International Journal of Mass Spectrometry**, [S. l.], v. 446, p. 116196, 2019. ISSN: 13873806. DOI: 10.1016/j.ijms.2019.116196. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.ijms.2019.116196>.

KENT, Adam J. R. In-situ analysis of Pb isotope ratios using laser ablation MC-ICP-MS: Controls on precision and accuracy and comparison between Faraday cup and ion counting systems. **Journal of Analytical Atomic Spectrometry**, [S. l.], v. 23, n. 7, p. 968–975, 2008. ISSN: 02679477. DOI: 10.1039/b801046c.

LIMA, Eduardo B.; FERNANDES, Múcio B. Diversidade de equinodermos (Echinodermata) no Estado de Pernambuco (Brasil). **Revista brasileira de zoociências**, [S. l.], v. 11, n. 1, p. 55–63, 2009.

MACHADO, Márcia Corrêa. **Metodologias Isotópicas Sr87/Sr86, C13 e O18 em Estudos Geológicos e Arqueológicos**. 2013. Universidade Federal do Rio Grande do Sul, [S. l.], 2013. ISSN: 00917613. DOI: 10.1130/G33005.1.

MARQUES, Leila S.; ULBRICH, Mabel N. C.; RUBERTI, Excelso; TASSINARI, Colombo G. Petrology, geochemistry and Sr-Nd isotopes of the Trindade and Martin Vaz volcanic rocks (Southern Atlantic Ocean). **Journal of Volcanology and Geothermal Research**, [S. l.], v. 93, n. 3–4, p. 191–216, 1999. ISSN: 03770273. DOI: 10.1016/S0377-0273(99)00111-0.

MARSHALL, A. L.; BRUZS, B. Heat of Formation of Lead Carbonate. **The Journal of Physical Chemistry**, [S. l.], v. 29, n. 9, p. 1184–1186, 1925. ISSN: 0092-7325. DOI: 10.1021/j150255a017. Disponível em: <https://doi.org/10.1021/j150255a017>.

MARTINS, Luciana; SOUTO, Camilla; BRAGA, Joel; TAVARES, Marcos. Echinoidea and Holothuroidea (Echinodermata) of the Trindade and Martin Vaz Archipelago, off Brazil, with new records and remarks on taxonomy and species composition. **Journal of the Marine Biological Association of the United Kingdom**, [S. l.], v. 98, n. 3, p. 521–555, 2018. ISSN: 14697769. ISBN: 0025315416001. DOI: 10.1017/S0025315416001569.

MAURER, Anne France; BARRULAS, Pedro; PERSON, Alain; MIRÃO, Jose; BARROCAS DIAS, Cristina; BOUDOUMA, Omar; SEGALEN, Loïc. Testing LA-ICP-MS analysis of archaeological bones with different diagenetic histories for paleodiet prospect.

**Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology**, [S. l.], v. 534, n. July, p. 109287, 2019. ISSN: 00310182. DOI: 10.1016/j.palaeo.2019.109287. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.palaeo.2019.109287>.

MÉMERY, L.; ARHAN, M.; ALVAREZ-SALGADO, X. A.; MESSIAS, M. J.; MERCIER, H.; CASTRO, C. G.; RIOS, A. F. The water masses along the western boundary of the south and equatorial Atlantic. **Progress in Oceanography**, [S. l.], v. 47, n. 1, p. 69–98, 2000. ISSN: 0079-6611. DOI: [https://doi.org/10.1016/S0079-6611\(00\)00032-X](https://doi.org/10.1016/S0079-6611(00)00032-X). Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S007966110000032X>.

MONNA, Fabrice; LANCELOT, Joel; CROUDACE, Ian W.; CUNDY, Andrew B.; LEWIS, James T. Pb isotopic composition of airborne particulate material from France and the Southern United Kingdom: Implications for Pb pollution sources in urban areas. **Environmental Science and Technology**, [S. l.], v. 31, n. 8, p. 2277–2286, 1997. ISSN: 0013936X. DOI: 10.1021/es960870+.

OLIVEIRA, Elma Costa; LAFON, Jean Michel; CORRÊA, José Augusto Martins; DOS SANTOS CARVALHO, Jully Hellen. Distribution and isotopic composition of lead in bottom sediments from the hydrographic system of Belém, Pará (western margin of Guajará Bay and Carnapijó River). **Brazilian Journal of Geology**, [S. l.], v. 46, n. June, p. 197–208, 2016. ISSN: 23174692. ISBN: 2317488920. DOI: 10.1590/2317-488920160030297.

OLIVEIRA, ETIANA COSTA. **POTENCIALIDADE DAS ASSINATURAS ISOTÓPICAS DE Pb POR ESPECTROMETRIA DE MASSA ICP-MS E TIMS NO ESTUDO DA PROVENIÊNCIA DOS AZULEJOS DAS FACHADAS HISTÓRICAS DE BELÉM, PA**. 2010. Universidade Federal do Pará, [S. l.], 2010.

OTTER, Laura M.; AGBAJE, Oluwatozin B. A.; KILBURN, Matt R.; LENZ, Christoph; HENRY, Hadrien; TRIMBY, Patrick; HOPPE, Peter; JACOB, Dorrit E. Insights into architecture, growth dynamics, and biomineralization from pulsed Sr-labelled *Katelysia rhytiphora* shells (Mollusca, Bivalvia). **Biogeosciences**, [S. l.], v. 16, n. 17, p. 3439–3455, 2019. ISSN: 17264189. ISBN: 1634392019. DOI: 10.5194/bg-16-3439-2019.

OVERSBY, V. M. 2. Capelinhos Eruption, Faial, Azores. **Earth Planetary Science Letters**, [S. l.], v. 11, p. 401–406, 1971.

PARRA-LUNA, Martín; MARTÍN-POZO, Laura; HIDALGO, Felix; ZAFRA-GÓMEZ, Alberto. Common sea urchin (*Paracentrotus lividus*) and sea cucumber of the genus *Holothuria* as bioindicators of pollution in the study of chemical contaminants in aquatic media. A revision. **Ecological Indicators**, [S. l.], v. 113, n. January, p. 106185, 2020. ISSN: 1470160X. DOI: 10.1016/j.ecolind.2020.106185. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.ecolind.2020.106185>.

PAUL, Bence; WOODHEAD, Jon D.; HERGT, Janet. Improved in situ isotope analysis of low-Pb materials using LA-MC-ICP-MS with parallel ion counter and Faraday detection. **Journal of Analytical Atomic Spectrometry**, [S. l.], v. 20, n. 12, p. 1350–1357, 2005. ISSN: 02679477. DOI: 10.1039/b507647a.

PERNÍA SANTOS, Beatriz Margarita; MERO, Mariuxi; CORNEJO, Xavier; RAMÍREZ-PRADO, Nelson; RAMÍREZ, Lissette; BRAVO, Kenya; LÓPEZ, David; MUÑOZ, Jorge;

ZAMBRANO, Josué. Determinación de cadmio y plomo en agua, sedimento y organismos bioindicadores en el Estero Salado, Ecuador. **Enfoque UTE**, [S. l.], v. 9, n. 2, p. 89–105, 2018. ISSN: 1390-9363. DOI: 10.29019/enfoqueute.v9n2.246.

PESSOA, Igor Araújo. **Análises de isótopos de chumbo em conchas de bivalves através da técnica LA-ICP-MS**. 2016. Universidade do Estado do Rio de Janeiro, [S. l.], 2016.

PETERSON, Ray G.; STRAMMA, Lothar. Upper-level circulation in the South Atlantic Ocean. **Progress in Oceanography**, [S. l.], v. 26, n. 1, p. 1–73, 1991. ISSN: 0079-6611. DOI: [https://doi.org/10.1016/0079-6611\(91\)90006-8](https://doi.org/10.1016/0079-6611(91)90006-8). Disponível em: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/0079661191900068>.

PEZZI, Luciano Ponzi; DE SOUZA, Ronald Buss; QUADRO, Mário F. L. A review on the ocean-atmosphere interaction processes in regions of strong sea surface temperature gradients of the South Atlantic Ocean based on observational data. **Revista Brasileira de Meteorologia**, [S. l.], v. 31, n. 4, p. 428–453, 2016. ISSN: 19824351. DOI: 10.1590/0102-778631231420150032.

PIOLA, Alberto R.; MATANO, Ricardo P. **Ocean currents: Atlantic western boundary-brazil current/falkland (malvinas) current**. [s.l.] : Elsevier Inc., 2019. ISBN: 9780128130810. DOI: 10.1016/B978-0-12-409548-9.10541-X. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1016/B978-0-12-409548-9.10541-X>.

PIRES, G. L. C.; BONGIOLI, E. M.; GERALDES, M. C.; RENAC, C.; SANTOS, A. C.; JOURDAN, F.; NEUMANN, R. New 40Ar/39Ar ages and revised 40K/40Ar\* data from nephelinitic–phonolitic volcanic successions of the Trindade Island (South Atlantic Ocean). **Journal of Volcanology and Geothermal Research**, [S. l.], v. 327, p. 531–538, 2016. ISSN: 03770273. DOI: 10.1016/j.jvolgeores.2016.09.020.

PIRES, Gustavo Luiz Campos; BONGIOLI, Everton Marques. The nephelinitic–phonolitic volcanism of the Trindade Island (South Atlantic Ocean): Review of the stratigraphy, and inferences on the volcanic styles and sources of nephelinites. **Journal of South American Earth Sciences**, [S. l.], v. 72, p. 49–62, 2016. ISSN: 08959811. DOI: 10.1016/j.jsames.2016.07.008.

PITA, Ivenis I. C.; CIRANO, Mauro; MATA, Mauricio M. An assessment of Brazil Current surface velocity and associated transport near 22°S: XBT and altimetry data. **Regional Studies in Marine Science**, [S. l.], v. 35, p. 101197, 2020. ISSN: 23524855. DOI: 10.1016/j.rsma.2020.101197. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.rsma.2020.101197>.

POOLE, Robert; TOMCZAK, Matthias. Optimum multiparameter analysis of the water mass structure in the Atlantic Ocean thermocline. **Deep Sea Research Part I: Oceanographic Research Papers**, [S. l.], v. 46, n. 11, p. 1895–1921, 1999. ISSN: 0967-0637. DOI: [https://doi.org/10.1016/S0967-0637\(99\)00025-4](https://doi.org/10.1016/S0967-0637(99)00025-4). Disponível em: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0967063799000254>.

POTRATZ, Guilherme Loriato; GERALDES, Mauro Cesar; BIZZI, Sávio; NOGUEIRA, Leandro; MARTINS, Maria Virginia Alves. Using lead isotopes and potentially toxic elements to trace pollutant sources in the northern region of Guanabara Bay, southeastern Brazil. **Marine Pollution Bulletin**, [S. l.], v. 144, n. April, p. 216–223, 2019. ISSN:

18793363. DOI: 10.1016/j.marpolbul.2019.04.057. Disponível em:  
<https://doi.org/10.1016/j.marpolbul.2019.04.057>.

RABINOWITZ, M. B. Isotopic characterization of various brands of corroding grade refined lead metal. **Bulletin of Environmental Contamination and Toxicology**, [S. l.], v. 69, n. 4, p. 501–508, 2002. ISSN: 00074861. DOI: 10.1007/s00128-002-0090-x.

RABINOWITZ, Michael B. Lead isotopes in soils near five historic American lead smelters and refineries. **Science of the Total Environment**, [S. l.], v. 346, n. 1–3, p. 138–148, 2005. ISSN: 00489697. DOI: 10.1016/j.scitotenv.2004.11.021.

REID, Joseph L.; NOWLIN, Worth D.; PATZERT, William C. On the Characteristics and Circulation of the Southwestern Atlantic Ocean. **Journal of Physical Oceanography**, Boston MA, USA, v. 7, n. 1, p. 62–91, 1977. DOI: 10.1175/1520-0485(1977)007<0062:OTCACO>2.0.CO;2. Disponível em:  
[https://journals.ametsoc.org/view/journals/phoc/7/1/1520-0485\\_1977\\_007\\_0062\\_otcaco\\_2\\_0\\_co\\_2.xml](https://journals.ametsoc.org/view/journals/phoc/7/1/1520-0485_1977_007_0062_otcaco_2_0_co_2.xml).

SANTOS-SILVA, M. C.; MACHADO, E. C.; WALLNER-KERSANACH, M.; CAMARGO, M. G.; ANDRADE, C.; SÁ, F.; PELLIZZARI, F. Background levels of trace elements in brown and red seaweeds from Trindade, a remote island in South Atlantic Ocean. **Marine Pollution Bulletin**, [S. l.], v. 135, n. February, p. 923–931, 2018. ISSN: 18793363. DOI: 10.1016/j.marpolbul.2018.08.019.

SANTOS, Anderson C.; GERALDES, Mauro C.; SIEBEL, Wolfgang; MENDES, Julio; BONGIOLO, Everton; SANTOS, Werlem H.; GARRIDO, Thais C. V; RODRIGUES, Sergio W. O. Pleistocene alkaline rocks of Martin Vaz volcano, South Atlantic: low-degree partial melts of a CO<sub>2</sub>-metasomatized mantle plume. **International Geology Review**, [S. l.], v. 61, n. 3, p. 296–313, 2019 a. ISSN: 0020-6814. DOI: 10.1080/00206814.2018.1425921. Disponível em: <https://doi.org/10.1080/00206814.2018.1425921>.

SANTOS, Anderson Costa; MOHRIAK, Webster Ueipass; GERALDES, Mauro Cesar; SANTOS, Werlem Holanda; PONTE-NETO, Cosme Ferreira; STANTON, Natasha. Compiled potential field data and seismic surveys across the Eastern Brazilian continental margin integrated with new magnetometric profiles and stratigraphic configuration for Trindade Island, South Atlantic, Brazil. **International Geology Review**, [S. l.], v. 61, n. 14, p. 1728–1744, 2019 b. ISSN: 0020-6814. DOI: 10.1080/00206814.2018.1542634. Disponível em: <https://doi.org/10.1080/00206814.2018.1542634>.

SANTOS, Anderson Costa Dos; RODRIGUES, Sérgio Wilians de Oliveira; GERALDES, Mauro César; VARGAS, Thais. Geology of Martin Vaz Island, South Atlantic, Brazil. **Journal of Maps**, [S. l.], v. 11, n. 2, p. 314–322, 2015. ISSN: 17445647. DOI: 10.1080/17445647.2014.936913.

SANTOS, Pedro M.; ALBANO, Pedro; RAPOSO, Andreia; FERREIRA, Susana M. F.; COSTA, José L.; POMBO, Ana. The effect of temperature on somatic and gonadal development of the sea urchin *Paracentrotus lividus* (Lamarck, 1816). **Aquaculture**, [S. l.], v. 528, p. 735487, 2020. ISSN: 00448486. DOI: 10.1016/j.aquaculture.2020.735487. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.aquaculture.2020.735487>. SCHNYDER, Elvira; ŠTROK, Marko; KOSONEN, Zaida; SKUDNIK, Mitja; MAZEJ,

Darja; JERAN, Zvonka; THÖNI, Lotti. Lead concentrations and stable lead isotope ratios in moss in Slovenia and Switzerland. **Ecological Indicators**, [S. l.], v. 95, n. June, p. 250–259, 2018. ISSN: 1470160X. DOI: 10.1016/j.ecolind.2018.06.072.

SCHÖNE, Bernd R. *Arctica islandica* (Bivalvia): A unique paleoenvironmental archive of the northern North Atlantic Ocean. **Global and Planetary Change**, [S. l.], v. 111, p. 199–225, 2013. ISSN: 09218181. DOI: 10.1016/j.gloplacha.2013.09.013. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1016/j.gloplacha.2013.09.013>.

SECIRM, Secretaria da Comissão Interministerial para os Recursos do Mar. Normas e Instruções para o Protrindade. [S. l.], v. 2018, p. 1–28, 2010.

SIEBEL, W.; BECCHIO, R.; VOLKER, F.; HANSEN, M. A. F.; VIRAMONTE, J.; TRUMBULL, R. B.; HAASE, G.; ZIMMER, M. Trindade and Martin Vaz Islands, South Atlantic: Isotopic (Sr, Nd, Pb) and trace element constraints on plume related magmatism. **Journal of South American Earth Sciences**, [S. l.], v. 13, n. 1–2, p. 79–103, 2000. ISSN: 08959811. DOI: 10.1016/S0895-9811(00)00015-8.

SILVEIRA, Ilson Carlos Almeida Da; SCHMIDT, AndrÃ\copyright Campos Kersten; CAMPOS, Edmo JosÃ\copyright Dias; GODOI, Sueli Susana De; IKEDA, Yoshimine. A corrente do Brasil ao largo da costa leste brasileira. **Revista Brasileira de Oceanografia**, [S. l.], v. 48, p. 171–183, 2000. ISSN: 1413-7739. Disponível em: [http://www.scielo.br/scielo.php?script=sci\\_arttext&pid=S1413-77392000000200008&nrm=iso](http://www.scielo.br/scielo.php?script=sci_arttext&pid=S1413-77392000000200008&nrm=iso).

SOARES, Jocássio Batista; RESGALLA JUNIOR, Charrid. Echinodermata in ecotoxicological tests: Maintenance and sensitivity. **Brazilian Journal of Oceanography**, [S. l.], v. 64, n. 1, p. 29–36, 2016. ISSN: 1982436X. DOI: 10.1590/S1679-87592016100106401.

SOUZA, Ariadne M. **Estudo isotópico e geoquímico dos sedimentos costeiros da Costa Verde do Estado do Rio de Janeiro para identificação de atividades antrópicas**. 2015. Universidade do Estado do Rio de Janeiro, [S. l.], 2015.

STEVENSON, Angela; KROH, Andreas. **Deep-sea sea urchins**. 4. ed., [s.l.] : Elsevier B.V., 2020. v. 43 ISSN: 01679309. ISBN: 9780128195703. DOI: 10.1016/B978-0-12-819570-3.00014-7. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1016/B978-0-12-819570-3.00014-7>.

STRAMMA, Lothar; ENGLAND, Matthew. On the water masses and mean circulation of the South Atlantic Ocean. **Journal of Geophysical Research: Oceans**, [S. l.], v. 104, n. C9, p. 20863–20883, 1999. DOI: <https://doi.org/10.1029/1999JC900139>. Disponível em: <https://agupubs.onlinelibrary.wiley.com/doi/abs/10.1029/1999JC900139>.

THEOPHILO, CAROLINA YUME SAWAMURA. **Análise de elementos potencialmente tóxicos em material biológico da Ilha da Trindade , Brasil**. 2013. Universidade de São Paulo, [S. l.], 2013.

TSUCHIYA, M.; TALLEY, L. D.; MCCARTNEY, M. S. Water-mass distributions in the western South Atlantic; a section from South Georgia Island (54S) northward across the equator. **Journal of Marine Research**, [S. l.], v. 52, n. 1, p. 55–81, 1994. ISSN: 00222402. DOI: 10.1357/0022240943076759.

VARGAS, José A. et al. from two estuarine tidal flats , Pacific , Costa Rica. *[S. l.]*, v. 64, n. September, p. 1311–1331, 2016.

VARGAS, Jose A.; ACUÑA-GONZÁLEZ, Jenaro; GÓMEZ, Eddy; MOLINA, Johan. Metals in coastal mollusks of Costa Rica. **Revista de Biología Tropical**, *[S. l.]*, v. 63, n. 4, p. 1007, 2015. ISSN: 0034-7744. DOI: 10.15517/rbt.v63i4.18143.

VECCHIA, Adriana Mônica Dalla; RODRIGUES, Paulo César Horta; LADEIRA, Ana Cláudia Queiroz; RIOS, Francisco Javier. INTERPRETAÇÃO DE DADOS ISOTÓPICOS DE Pb EM DIFERENTES AMBIENTES INVESTIGATIVOS VISANDO O DIAGNÓSTICO DE FONTES GEOGÊNICAS E/OU ANTRÓPICAS. **Geonomos**, *[S. l.]*, n. May, 2014. ISSN: 0104-4486. DOI: 10.18285/geonomos.v22i2.320.

VÉRON, Alain; FLAMENT, Pascal; BERTHO, Marie Laure; ALLEMAN, Laurent; FLEGAL, Russell; HAMELIN, Bruno. Isotopic evidence of pollutant lead sources in northwestern France. **Atmospheric Environment**, *[S. l.]*, v. 33, n. 20, p. 3377–3388, 1999. ISSN: 13522310. DOI: 10.1016/S1352-2310(98)00376-8.

WEBER, Jon N. Incorporation of strontium into reef coral skeletal carbonate. **Geochimica et Cosmochimica Acta**, *[S. l.]*, v. 37, n. 9, p. 2173–2190, 1973. ISSN: 0016-7037. DOI: [https://doi.org/10.1016/0016-7037\(73\)90015-X](https://doi.org/10.1016/0016-7037(73)90015-X). Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/001670377390015X>.

ZARTMAN, ROBERT; HAINES, Sara. The plumbotectonic model for Pb isotopic systematics among major terrestrial reservoirs — A case for bi-directional transport. **Geochimica et Cosmochimica Acta**, *[S. l.]*, v. 7037, n. June 1988, p. 1327–1339, 1988. DOI: 10.1016/0016-7037(88)90204-9.

**APÊNDICE – Anthropogenic versus geogenic Pb isotope in sea urchin spines (echinodermata) from Trindade Island: Implications on South Atlantic Ocean signature (Artigo científico)**

**Anthropogenic versus geogenic Pb isotope in sea urchin spines (echinodermata) from Trindade Island: Implications on South Atlantic Ocean signature**

Isabella Robert Rodrigues<sup>1,2</sup>; Anderson Costa dos Santos<sup>2,3,4,5</sup> Maria Virginia Alves Martins<sup>2,3</sup>; Lucas Guimarães Pereira Monteiro<sup>2</sup>; Luiz Felipe Romero<sup>2</sup>, Armando Dias Tavares<sup>3</sup>; Mauro César Geraldes<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Universidade do Estado do Rio de Janeiro, Faculdade de Geologia, Programa de Pós- graduação em Geociências, Rua São Francisco Xavier, 524, Maracanã, Rio de Janeiro, RJ, Brazil [irrgeologia@gmail.com](mailto:irrgeologia@gmail.com); [andcostasantos@gmail.com](mailto:andcostasantos@gmail.com); [virginia.martins@ua.pt](mailto:virginia.martins@ua.pt); [lucasgpmonteiro@gmail.com](mailto:lucasgpmonteiro@gmail.com); [romerolipe@gmail.com](mailto:romerolipe@gmail.com); [tavares@uerj.br](mailto:tavares@uerj.br); [geraldes@uerj.br](mailto:geraldes@uerj.br);

<sup>2</sup>Universidade do Estado do Rio de Janeiro, Faculdade de Geologia, Rua São Francisco Xavier, 524, Maracanã, Rio de Janeiro, RJ, Brazil

<sup>3</sup>Universidade do Estado do Rio de Janeiro, Instituto de Física. Rua São Francisco Xavier, 524, Maracanã, Rio de Janeiro, RJ, Brazil

<sup>4</sup>Universidade de Aveiro, Departamento de Geociências, GeoBioTec, Campus de Santiago, 3810–193, Aveiro, Portugal

<sup>5</sup>Tektos Group and Instituto GeoAtlântico (UERJ, Brazil)

Orcid:

Isabella Robert Rodrigues - <https://orcid.org/0000-0001-6699-5715>

Anderson Costa dos Santos - <https://orcid.org/0000-0003-2526-8620>

Maria Virgínia Alves Martins - <http://orcid.org/0000-0001-8348-8862>

Mauro César Geraldes - <http://orcid.org/0000-0003-2914-2814>

Luiz Felipe Romero - <https://orcid.org/0000-0001-6564-9327>

Armando Dias Tavares- <http://orcid.org/0000-0002-5278-1908>

\* Correspondent author: Mauro César Geraldes

## Abstract

This work reports Pb isotopic data carried out by *Laser Ablation Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry*, (LA-ICP-MS) obtained in sea-urchin spines from the Tartaruga and Príncipe beaches from Trindade Island (Brazil, South Atlantic Ocean). The selected organisms are abundantly present in marine environments, including in this pristine area which is one of the

very few sites with little influence from human activity. Their carbonate spines can be analyzed by LA-ICP-MS using carbonate reference material (e.g.,NIST 610 and NIST 612). In order to assess the quality of marine environments using lead isotopes through biogenic records, this work presents the first results of Pb isotopes for sea-urchins and results vary from 1.240 to 1.309 for  $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$  and, from 2.120 to 2.232, for the  $^{208}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$ . The rocks of the Trindade Island have an isotopic composition changing between 1.184 and 1.247, for the  $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$  ratio, and between 2.035 to 2.080 for the  $^{208}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$  ratio. The results suggest that the sea urchins spines isotopic values were mainly influenced by the local fuel burning generator (Tartaruga beach) and represent the South Atlantic Ocean signature (Principe beach). Results reveal the Brazil Current Pb isotope signature identifying background values in biogenic materials in pristine environment.

**Keywords:** Environmental Assessment; South Atlantic Ocean; Pristine Environment; Sea Urchins Spines; LA-ICP-MS; Trindade Island.

## 1. INTRODUCTION

Lead (Pb) is considered one of the most toxic metals that exist in the planet and can be introduced naturally in the environment through forest fires, volcanic activities, rock erosion and sedimentary dynamics (CARIOU et al., 2017). The addition of Pb in fossil fuels to avoid the corrosion of automobiles engines increased the availability of this element on a global scale during the industrial activities (GERALDES et al., 2006). The excessive concentration of Pb in the environment is becoming a risk for living beings, and may affect all-natural ecosystems (CHENG; HU, 2010)

The classic analysis of Pb concentrations on the environment shows how much this element is present but does not show its origin. However, Pb origin can be assessed through the isotopic composition of (biotic or abiotic) materials, using mass spectrometry (CHENG; HU, 2010). There are worldwide isotopic signatures on different environment in Brazilian coast (POTRATZ et al., 2019; SOUZA, 2015). For example, it is known that the lead isotopic ratios ranges: i) from 1.059 to 1.146, for  $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$ , and from 2.112 to 2.253, for  $^{208}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$ , in gasoline (CHIARADIA; CUPELIN, 2000; EREL; VERON; HALICZ, 1997; MONNA et al., 1997; SCHNYDER et al., 2018); ii) from 1.119 to 1.723, for  $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$ , and from 2.078 to 2.212, for  $^{208}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$ , in sediments from the Brazilian coast (GERALDES et al., 2006; OLIVEIRA et al., 2016; SOUZA, 2015); iii) varies from 1.200 to 1.256, for  $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$ , and

from 2.16 to 2.080, for  $^{208}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$  in sediments of the South Atlantic Ocean (EREL; VERON; HALICZ, 1997; HANAN; KINGSLEY; SCHILLING, 1986); from 1.184 to 1.247, for  $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$ , and from 2.035 to 2.080, for  $^{208}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$ , in the rocks and sediments of the Trindade Island (FODOR; HANAN, 2000; SIEBEL et al., 2000).

The organisms are not able to naturally eliminate Pb and therefore tend to incorporate this element into their bones and shells through the consumption of food and water. (PARRA-LUNA et al., 2020). This happens, for instance, with algae (HENRIQUES et al., 2017; SANTOS-SILVA et al., 2018), bivalves (GÓNGORA-GÓMEZ et al., 2018), gastropods (PERNÍA SANTOS et al., 2018), brachiopods (VARGAS et al., 2015, 2016) and echinoderms (SOARES; RESGALLA JUNIOR, 2016). The organism when exposed to certain Pb levels may suffer more or less severe metabolic changes (PARRA-LUNA et al., 2020). This element can be transferred through the air, water, and food chain, reaching the man, affecting human body, such as the cardiovascular, renal, reproductive, and nervous systems. The presence of lead in the extremely sensitive nervous system can cause neurological disorders and cognitive and neurodegenerative diseases (BIHAQI, 2019).

The isotopic ratio of lead in different types of materials and in tissues or structures of living organisms, allows identifying not only the presence of Pb contamination, but also its provenience. For this reason, the Pb isotopes have been increasingly used, not only to assess the environmental quality but also to investigate the impact and sources of pollution on living organisms. However, it is necessary to determine the background levels of these isotopes to be able to recognize the pollution levels. Those levels were never analyzed, for instance, in sea urchins, which are quite common organisms in the oceans and in the coastal environments, generally, the most anthropized.

In this context, the present work analyzed, for the first time, the background isotopic signature of Pb in sea urchins. For this purpose, the Trindade Island (South Atlantic), a protected environment sparsely inhabited, without industrial activities, and away from continental highly impacted areas by anthropic activities, was selected. This study also intends to contribute to expanding the use of mass spectrometry for environmental purposes, using organisms that are recognized by their sensitivity and utility in monitoring environmental toxicity studies (PARRA-LUNA et al., 2020; SOARES; RESGALLA JUNIOR, 2016). This work also brings out the possibility of determining the origin of lead contaminants in an abundant and widely distributed group of organisms across the globe (PARRA-LUNA et al., 2020; SOARES; RESGALLA JUNIOR, 2016).

### 1.1. Spines of the Sea Urchins

Sea urchins (Echinodermata: *Echinoidea*) comprise a group of marine animals, with an endoskeleton consisting of carbonate composition (ELMASRY et al., 2013). Spines that cover the urchins' carapace have colors varying according to the (ELMASRY et al., 2013; STEVENSON; KROH, 2020). The sea urchin *Diadema antillarum* was once abundant in Atlantic tropical reefs and referred to as a keystone species up until the 1980s, when an event of mass mortality led to significant depletion (Lessios et al. 2001; Giglio et al., 2018). The long-spined sea urchin *Diadema antillarum* is commonly associated with shallow reef fishes at Trindade Island. This is the most abundant sea urchin, and it is usually found forming densely packed groups of dozens of individuals.

Widely distributed in the environment, sea urchins inhabit polar to tropical marine settings. They are very abundant from shallow depths (1 – 30m) (MARTINS et al., 2018), to deep sea environments up to 5000m deep (STEVENSON; KROH, 2020). In shallow waters, these organisms feed on algae, but at greater depths they can consume particulate matter and practice carnivory deep (STEVENSON; KROH, 2020). They can bioaccumulate heavy metals and exhibit high sensitivity to environmental changes allowing the identification of contamination. The species described in Table 1 occur in the Trindade Island, up to 30 meters deep (MARTINS et al., 2018).

Table 1: Occurrence of echinoderms (Phylum *Echinodermata*; Class *Echinoidea*) at Trindade Island (South Atlantic Ocean), according to Martins et al. (2018).

Order	Family	Genus	Species
<b>Cidaroida</b>	Cidaridae	Eucidaris	<i>Eucidaris tribuloides</i> (Lamarck, 1816)
<b>Diadematoida</b>	Diadematidae	Diadema	<i>Diadema ascensionis</i> (Mortensen, 1909)
<b>Camarodonta</b>	Echinometridae	Echinometra	<i>Echinometra lucunter</i> (Linnaeus, 1758)
<b>Camarodonta</b>	Toxopneustidae	Tripneustes	<i>Tripneustes ventricosus</i> (Lamarck, 1816)

### 1.2. Study Area

The remote Trindade Island, located in the South Atlantic Ocean, 1200 km off the east coast of Brazil, lies between the parallels 20°29'S and 20°32'S and the meridians 29°17'W and 29°21' W (Figure 1). Analysys of  $^{40}\text{K}/^{40}\text{Ar}$  and  $^{40}\text{Ar}/^{39}\text{Ar}$  indicate that the Island was formed

between the Miocene and the Pleistocene Eras, around 3.2 Ma up to 333 Ka (CORDANI, 1970; PIRES; BONGIOLO, 2016), associated with the presence of a mantle plume known as Trindade Plume (BONGIOLO et al., 2015; PIRES; BONGIOLO, 2016; SANTOS et al., 2019b). The Trindade Plume would have been responsible for the alignment of the extensive submerged Vitória-Trindade Ridge (VTR) during the Cenozoic. The VTR can reach 5500 m height from the ocean floor, and around the islands there is a steep slope ranging from 0m to – 20m a few meters away from the beaches.

Trindade Island records the most recent magmatism in Brazil (3.7 to < 0.17 Ma). Mostly composed of sodium-alkaline volcanic igneous rocks, being subdivided by Almeida (1961) and reviewed by Pires and Bongiolo (2016) in six lithological units (Figure 2 and Table 2): 1) Trindade Complex; 2) Desejado Formation; 3) Morro Vermelho Formation; 4) Valado Formation; 5) Paredão Formation and 6) Quaternary deposits formed by wind, beach, reef and alluvial deposition, which suffer a direct contribution from the intense weathering of volcanic rocks basement. The variation between the  $^{208}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$  and  $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$  isotopes in the Lithological Units of the Trindade Island is presented in Table 3

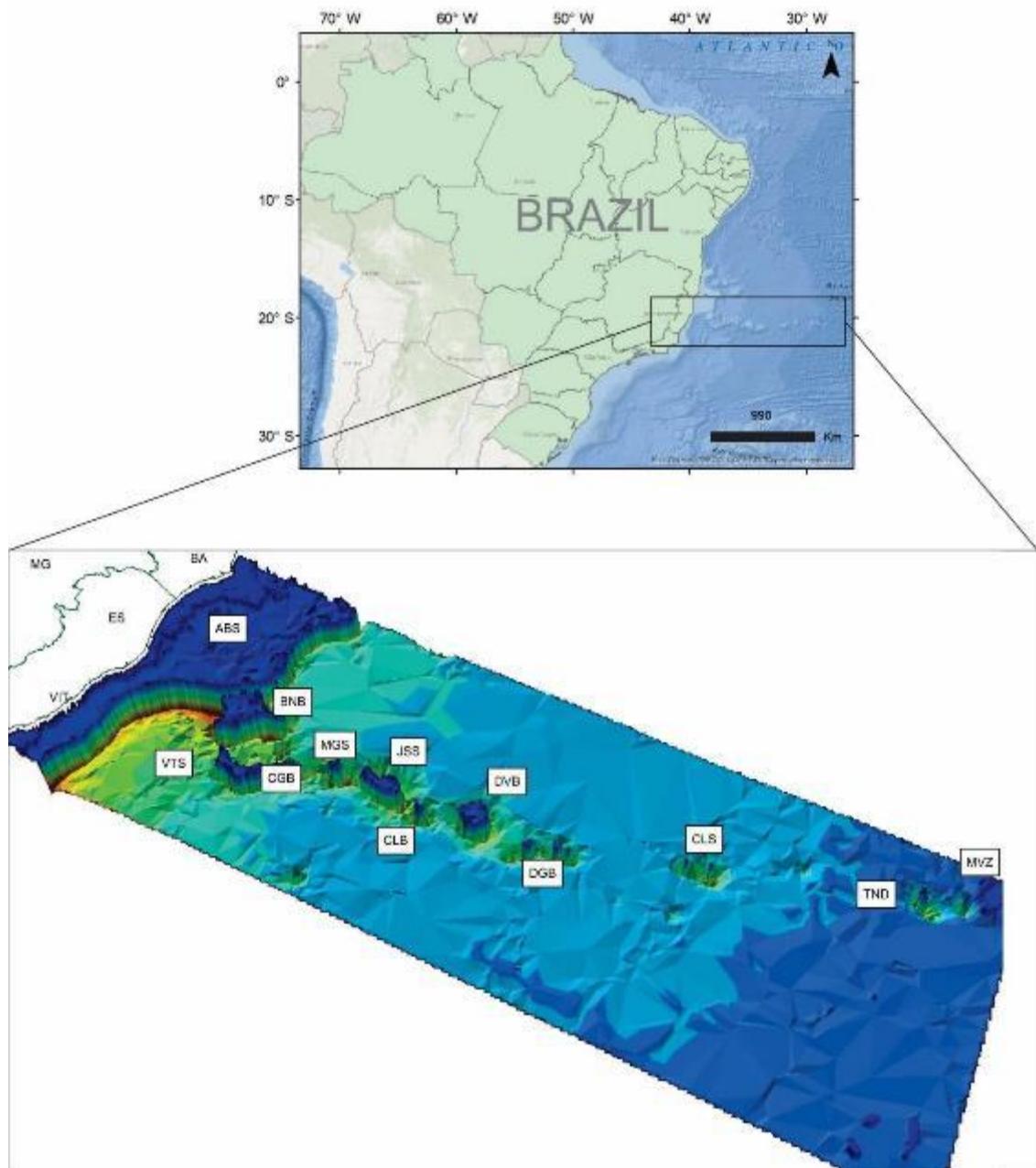


Figure 1: Map of the geological units of the Island of Trindade and isotopic values of  $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$  and  $^{208}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$ . The sediment sampling points are highlighted in a red square; Source: Modified Almeida, (1961)

**Legend:** ABS: Abrolhos Bank; VTS: Vitória Seamount; MGS: Montague Seamount; CGB: Congress Seamount; JSS: Jaseur Seamount; CLB: Colúmbia Bank; DVB: Davis Bank; DGB: Dogressa Bank; CLS: Colúmbia Seamount; TND: Trindade Island; MVZ: Martin Vaz Island; BNB: Besnard Bank.

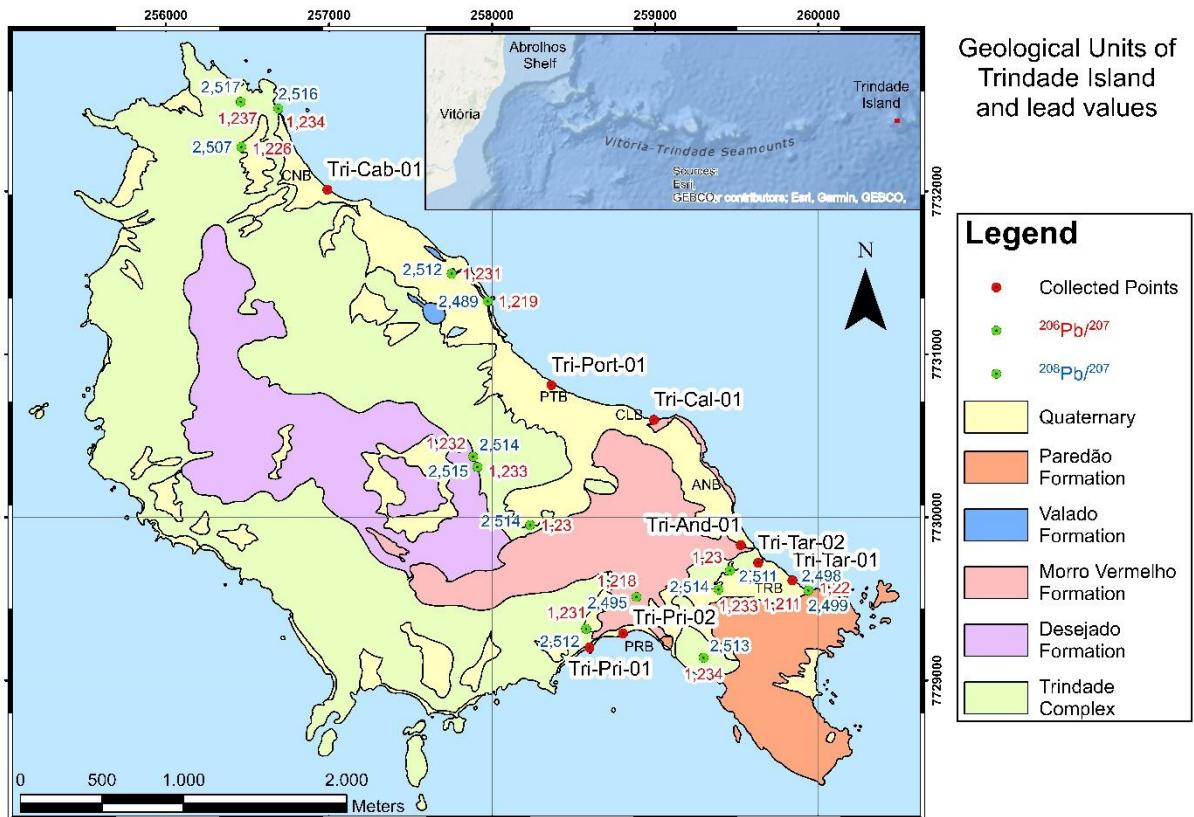


Figure 2: Map of the geological units of the Island of Trindade and isotopic values of  $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$  and  $^{208}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$ . The sediment sampling points are highlighted in a red square; Source: Modified Almeida, (1961).

Currently, the access to the island is restricted and carried out only by vessels of the Brazilian Navy, requiring the use of boats or helicopter support to reach the island. As the rocks that make up the basement of the island have volcanic origin, they can naturally present minerals with high levels of uranium (U), thorium (Th) and lead (Pb) in their composition such as galena, apatite, monazite and zircon (ALMEIDA, 1961; PIRES et al., 2016; SIEBEL et al., 2000).. Therefore, it is extremely important to establish the lead background present in the island lithotypes and sediments to compare these values with those found in biogenic structures.

Table 2: The Lithological Units of Trindade Island described by Almeida (1961)

Lithological Units	Rocks	Compositions
Trindade Complex	Nephelinites and phonolites	Alkaline, ultrabasic to intermediates, rocks of varied composition such as melteigite, analcite, monchiquite and phonolites
Desejado Formation	Phonolites, grazinite and nephelinite flows	Ultrabasic to intermediate composition and metaluminous character
Morro Vermelho Formation	Dark lavas of nephelinitic composition (melanocratic variety of nephelinite olivine with biotite - ankaratrites)	Ultrabasic composition, alkaline and metaluminous character, the result of an explosive volcanic manifestation
Valado Formation	Nephelinitic rocks and alluvial deposits	Ultrabasic composition
Paredão Formation	Nephelinitic rocks of a volcanic cone	Ultrabasic composition (ankaromite variation), of alkaline affinity with a metaluminous character
Quaternary Deposits	Formed from wind, beach, reef (carbonate rocks) and alluvial deposition.	

Table 3- Isotopic ratios  $^{208}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$  and  $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$  in the Lithological Units of Trindade Island according to Oversby, (1971) and Siebel et al., (2000.)

Lithological Units	$^{208}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$	$^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$
Trindade Complex	2.054	1.243
Trindade Complex	2.026	1.243
Trindade Complex	2.029	1.235
Trindade Complex	2.024	1.235
Trindade Complex	2.033	1.229
Trindade Complex	2.039	1.228
Trindade Complex	2.028	1.226
Trindade Complex	2.040	1.231
Trindade Complex	2.039	1.232
Trindade Complex	2.044	1.226
Trindade Complex	2.039	1.234
Trindade Complex	2.035	1.237
Trindade Complex	2.038	1.234
Trindade Complex	2.036	1.234
Trindade Complex	2.043	1.231
Desejado Formation	2.041	1.232
Desejado Formation	2.039	1.234
Morro Vermelho Formation	2.048	1.218
Paredão Formation	2.047	1.221
Valado Formation	2.041	1.231
Valado Formation	2.041	1.220
Average Deviation	0.005	0.005
Maximum	2.054	1.243
Minimum	2.024	1.218

### 1.3. The Ocean CurrentsCurrent of Brazil

The South Atlantic is referred as a “crossroad of worldwide ocean circulation” because it hosts two of the main currents in the world, the Malvinas Current (MC), with cold waters flowing from the Argentine - Patagonia and the Brazil Current (BC) (PIOLA; MATANO, 2019; PITA; CIRANO; MATA, 2020). Brazilian Current transports warm water along the northeast and southeast Brazilian coast (MARTINS et al., 2018) and suffers a sharp bifurcation in Espírito Santo due to the presence of high Vitoria- Trindade Ridge (VTC) *seamounts*, banks, guyots and islands (MARTINS et al., 2018; PEZZI; DE SOUZA; QUADRO, 2016). In this context, Trindade island is under the influence of the BC. This ridge system is notable for its importance in regard to the migration of numerous species and guidance of navigators (ARAÚJO et al., 2020).

According to Poole; Tomczak, (1999), a body of water is comprised of a volume of water with a common history of formation, originating in a particular region of the ocean. The formation region, or source region, is the part of the ocean where the water body acquires the characteristics of its properties. The importance of water bodies is due to their influence on the pattern of atmospheric circulation and climate definition, in the production of the oceans through the recirculation of nutrients and by extension in the primary production of marine environments; and in the transport of pollutants across the oceans (POOLE; TOMCZAK, 1999).

The water bodies acquire their characteristics on the surface, at a certain point on the globe. These characteristics are determined by the local climate, and when the waters infiltrated they carry those initial characteristics with them. The study of its distribution is based on conservative properties, mainly salinity and temperature. These properties are like signatures, or fingerprints that identify them, as they are only changed when mixing of masses occurs. These mixtures, however, occur very slowly, causing the water bodies to tend to maintain their original temperature and salinity values.

Several authors such as De Madron; Weatherly, (1994); Mémery et al., (2000); Stramma; England, (1999); Tsuchiya; Talley; Mccartney, (1994) describe the presence in the Basin of Brazil, of the following surface and deep-water bodies: Tropical Water (AT), Central Water of the South Atlantic (ACAS), Antarctic Intermediate Water (AIA), Upper Circumpolar Water (ACP), North Atlantic Deep Water (APAN) and Antarctic Bottom Water (AAF).

However, the water bodies of interest in this study are those that occupy the Vitoria-Trindade Ridge (VTR), the region of high submerged mountain ranges can reach 5000 meters from the ocean floor, and were classified according to Silveira et al., (2000) as: Tropical Water

(AT) through which the current of Brazil flows; Central Water of the South Atlantic (ACAS), normally found 200m deep at the edge of the continental shelf; and the Coastal Water (AC), along the coast.

AT was described by Silveira et al., (2000) as part of the body of hot and saline water that lies in the surface of the Tropical South Atlantic, which is transported along the coast to the south by the Current of Brazil. This surface water is formed as a consequence of the intense radiation and excess evaporation in relation to the precipitation characteristic of the Tropical Atlantic (AT), showing a strict connection among the variations of its physical parameters (temperature and salinity) and the climatic conditions of the region where it is located. AT can be characterized by temperatures above 20°C and salinities above 36 observed in the southeast of Brazil (SILVEIRA et al., 2000). According to Tsuchiya et al. (1994), the potential density of AT varies from 24.5 to 26.6, depending on its location, being generally denser in the south and less dense in the vicinity of the equator.

#### **1.4. Metal in Echinodermata**

Urchins are sensitive to environmental changes and skeletal growth rate depending on the sea water temperature, photosynthetic activity, and sea water alkalinity, which allows its application as a proxy for environmental conditions (D. CARRIQUIY; RISK; SCHWARCZ, 1994; WEBER, 1973). Skeletal calcification is controlled by the incorporation of elements such as O, C, Ca and Sr which are controlled by oceanographic parameters of seawater ((DE VILLIERS; NELSON; CHIVAS, 1995; GATTUSO; ALLEMAND; FRANKIGNOULLE, 2015).

Important factors such as the temperature of sea water, its chemical composition and the physiology of organisms, seem to control the biogenic skeletal mineralogy (SCHÖNE, 2013). Skeletal carbonates are composed of aragonite, calcite with a high magnesium content and calcite with a low magnesium content, in some cases with the mixture of two of these minerals (ALIBERT; MCCULLOCH, 1997; ALLEMAND et al., 2004; BARNES; LOUGH, 1993; CARRÉ et al., 2013; CORRÈGE, 2006).

The Cnidaria are simple organisms that have remarkable physiological features susceptible to microscopic investigation. As a group they produce cnidae, the most complex intracellular organelles known, form symbioses with a range of unicellular algae, contain mucocytes

that account for a very substantial fraction of their body mass, and form complex skeletal structures of calcium carbonate (MARSHALL; BRUZS, 1925) and microscale analyses by X-ray microanalysis and ion microprobe indicate a much greater variability of metal ratios which suggests biological control of metal deposition. By other hand, the mineralogy of hermatipic coral skeletons is calcium carbonate ( $\text{CaCO}_3$ ) in the form of aragonite. During the precipitation of the skeleton of these organisms, some elements of the environment are incorporated, constituting true databases, whose interpretation has progressively advanced (Santedicola 2008).

Calcification and photosynthesis remove carbon from seawater and dissolved inorganic metabolic carbon. For example, the carbon used by algae in the process of photosynthesis is removed, mainly from the inorganic carbon of bicarbonate ( $\text{HCO}_3$ ) from sea water (GATTUSO; ALLEMAND; FRANKIGNOULLE, 2015) and from the  $\text{CO}_2$  produced by the host's metabolic activity, while than in calcification, studies by Furla et al. (2000) suggest that metabolic  $\text{CO}_2$  is the main source of dissolved inorganic carbon for calcification. About 70 to 75% of the total deposition of  $\text{CaCO}_3$  comes from metabolic  $\text{CO}_2$ , while only 25 to 30% originates from the external environment, from the bicarbonate ( $\text{HCO}$ ) of sea water (FURLA et al., 2000)

## 2. MATERIALS AND METHODS

### 2.1. LA-ICP-MS Methodology

The Multilab laboratory of UERJ presents in its infrastructure a multicollector Thermo (Neptune plus) coupled plasma induction mass spectrometer (ICP-MC-MS) and a *laser* ablation (Photon Machines, 193 nm). The Neptune plus is an advanced instrument equipped with nine Faraday collectors and six ion counters (KENT, 2008; PAUL; WOODHEAD; HERGT, 2005). Measurements of Pb isotopes signatures include the  $^{204}\text{Pb}$ ,  $^{206}\text{Pb}$ ,  $^{207}\text{Pb}$  and  $^{208}\text{Pb}$ . The interference isobaric occurs because as mercury is a common contaminant in the He and Ar gas and  $^{204}\text{Hg}$  interferes on the lection of the  $^{204}\text{Pb}$  isotope, the machine setting allows the detection of the  $^{202}\text{Hg}$ , the  $^{204}\text{Pb} + ^{204}\text{Hg}$  masses and the  $^{206}\text{Pb}$   $^{207}\text{Pb}$  and  $^{208}\text{Pb}$  isotopes within the ion counters (Table 5). It is important to measure  $^{202}\text{Hg}$  simultaneously with the Pb isotopes in order to monitor and correct for the isobaric interference of  $^{204}\text{Hg}$  on  $^{204}\text{Pb}$ .

Table 5- Collectors setting for natural isotopes Pb analyses.

Collector	IC <sup>3</sup> -5	IC-4	IC-3	IC-2	IC-1
Isotope	<sup>202</sup> Pb	<sup>204</sup> Pb	<sup>206</sup> Pb	<sup>207</sup> Pb	<sup>208</sup> Pb

## 2.2. Sea urchin Preparation

Brazilian Navy expedition started on September 2019 and ended in December 2019 when the surface sediments in six beaches from Trindade Island (Figure 2) were sampled. Sand samples were collected from: Tartaruga (2 samples), Príncipe (2 samples), Andradas (1 samples), Calhetas (1 sample), Portugueses (1) and Cabritos (1) beaches, identified in Table 4 and shown in Figure 2. Sampling took place under a water slide using a manual Polychlorethene (PVC) sampler and stored in previously identified plastic bags. As this is an area of environmental protection, the collection of living organisms is not allowed, well preserved spines of sea urchins present in sediments have been used in this work.

The collected sediment samples were processed at the Geological Sample Processing Laboratory (LGPA), at the Universidade do Estado do Rio de Janeiro (UERJ). The sediments were dried in an oven, then approximately 2 kg of dry material were sieved through an 18 Mesh sieve with a one-milimiter opening. Using a binocular microscope, 20 to 30 sea urchin spines were selected. The samples were washed with deionized water, then underwent ultrasound to remove sedimentary particles that were still attached to these organism structures (OTTER et al., 2019; SCHÖNE, 2013). The spines were grouped and incorporated into epoxy molds. The dry molds were polished with silicon carbide paper with reduced to grain size and diamond paste, to remove excessive resin and place it on the surface of the material to be analyzed (INACIO ALVES et al., 2019; MAURER et al., 2019).

The analysis by LA-ICP-MS were performed at the MULTILAB laboratory at UERJ. The *Laser Ablation* process generates an external variation in the isotopic signals captured by the ICP-MS spectrometer. To obtain accurate measurements, the method requires, before analysis, the signal of stabilization from an equipment calibration.

*Laser ablation* technique applied with ICP-MS requires the use of one or more internal standards (NIS 610 and NIST 612) to correct for *laser*-solid integrations instability and mass

---

<sup>3</sup> IC: Ions Collectors

spectrometry drift. In the case of in situ microanalysis, the selection of suitable internal and external standards is the main obstacle to be overcome.

For the standard selection, the major criterion is that its signal behavior is like that of the analytes and the scatter plot for each sample is homogeneous. In this investigation, the certified standard NIST 610 and NIST 612 (INACIO ALVES et al., 2019; MAURER et al., 2019).was used as reference material. The data are recorded by computers that are coupled to the mass spectrometer and then transferred to another computer for offline processing. Using an Excel™ spreadsheet, corrections were performed through the blanket procedure, where the following sequence is analyzed: blank, standard, the nine unknown analyzes, the standard and the blank again. The method has a detection limit of 2 ppb

Table 4: Identification of sampling sites, as shown in Figure 2 - Map of the geological units of Trindade Island.

<b>Beach</b>	<b>Site</b>	<b>Zone</b>	<b>Datum</b>	<b>Latitude</b>	<b>Longitude</b>
<b>Príncipe</b>	Tri-Pri-01	26K	WGS-84	7729266.00 S	258768.00 E
<b>Príncipe</b>	Tri-Pri-02	26K	WGS-84	7729271.00 S	258767.00 E
<b>Cabritos</b>	Tri-Cab-01	26K	WGS-84	7731971.00 S	256978.00 E
<b>Portugueses</b>	Tri-Port-01	26K	WGS-84	7730714.00 S	258580.00 E
<b>Calhetas</b>	Tri-Cal-01	26K	WGS-84	7730587.00 S	258957.00 E
<b>Andradas</b>	Tri-And-01	26K	WGS-84	7729878.00 S	259525.00 E
<b>Tartaruga</b>	Tri-Tar-01	26K	WGS-84	7729678.00 S	259663.00 E
<b>Tartaruga</b>	Tri-Tar-02	26K	WGS-84	7729680.00 S	259660.00 E

### 2.3. Operating Conditions of ICP-MS and *Laser*

The isotopic data of the echinoids were obtained through the use of the high-power *laser* of the type of Photon Machines Analyte G2, using the argon inert gas and the operational parameters of the *laser* are shown in Table 6 and Table 7 In the *laser* ablation (LA) technique, a high-power *laser* beam is used in the vaporization of surface material. We used Teledyne Photon Machines Excite-Analyte™ 193 nm excimer *laser*. According to the literature (CZAS et al., 2012; GÜNTHER et al., 1997) the interaction of the *laser* beam with the sample may be a problem once the size of the ablated particles has a significant influence on the vaporization, atomization and ionization within the ICP (HEITLAND; KÖSTER, 2006). The production of small (0.5 µm) particles results in a minimization of elemental fractionation and mass load effects. *Lasers* with the short wavelength of 193 nm generate particles with a much smaller size

distribution ( $0.15 \mu\text{m}$ ) than *lasers* with wavelengths of 213 nm and 266 nm and are therefore most suitable for high-precision LA-ICP-MS measurements. The operating conditions of LA-ICP-MS are detailed in Table 6.

Table 6 - Operation conditions for ICP-MS analyses

<b>Instrument</b>	<b>Neptune (Thermo Finnigan)</b>
Forward power	900 W
Gas flow rate Cool Ar	15.00 L/min
Aux Ar	1.0 L/min
Transport Ar	1.040 L/min
Extraction	1200 V
Analyzes mode	Static
Detection	Faraday Collectors
<b>Torch alignment</b>	
Spot (X) mm	-1.130
Spot (Y) mm	-2.900
Spot (Z) mm	1.610
<b>Data acquisition</b>	
Integration time	1.049 s
Number of integrations	1
Duration of the spot analysis	40s

Table 7 - Operation conditions for Laser Ablation analysis

<b>Instrument</b>	<b>Photon Machines Analyte G2</b>
Repetition rate	4 - 6 Hz
Energy of <i>laser</i>	60 -70 %
Crater diameter	50- 65 $\mu\text{m}$
Integration time	40 s
He gas flow rate (MFC 1)	0.7 L/min
He gas flow rate (MFC 2)	0.22 L/min

### 3. RESULTS AND DISCUSSION

The Pb isotopic ratios determined in sea urchin spines collected on the Tartaruga and Príncipe beaches are listed in Table 8. The isotopic values obtained by the LA-ICP-MS showed variation between the spines collected in those beaches with range from 1.125 to 1.280 for  $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$  and 2.102 to 2.204 for  $^{208}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$ , as shown in Figure 4.

The rocks of the Trindade Island have an isotopic composition of lead ranging from 1.184 to 1.247 for the  $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$  ratio and between 2.035 to 2.080 for the  $^{208}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$  ratio (FODOR; HANAN, 2000; HALLIDAY et al., 1992; SIEBEL et al., 2000). The  $^{208}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$  and  $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$  plot of the values obtained in six echinoderm spines were compared with the isotopic composition of the rocks of the Vitória-Trindade Ridge (Figure 5). It allows to distinguish three groups: group I - Spines from Tartaruga beach (Tri-Tar-01A and Tri-Tar-01B); group II - Trindade Island rocks and group III - spines from Príncipe beach (Tri-Pri-01A, Tri-Pri-02B and Tri-Pri-01C). The values of the ratios of  $^{208}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$  and  $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$  of the sea urchins' spines from Príncipe beach (Tri-Pri-01A, Tri-Pri-01B and Tri-Pri-01C) and Tartaruga beach (Tri-Tar-01A and Tri-Tar-02B) show distinct isotopic signatures of the rocks from the Vitória-Trindade Ridge, according to the values obtained between 1.237 to 1.221 for  $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$  and from 2.047 to 2.035 for  $^{208}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$  (Figure 5).

Table 8: Isotopic ratios  $^{208}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$  and  $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$  on sea urchin spikes from the Tartaruga and Príncipe beaches. Legend: Max. — maximum; Min. — minimum; St.D – standard deviation. The numbers 1 to 10 refer to the *laser* ablation points. VTR: Rocks of the Vitória-Trindade Ridge, according to (FODOR; HANAN, 2000; HALLIDAY et al., 1992; SIEBEL et al., 2000)

Isotopes	Sites /Analyzed Points	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	Max.	Min.	Mean	St.D
$^{208}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$	Tartaruga A (TRI-TAR-A)	2.12	2.11	2.10	2.13	2.14	2.14	2.10	2.10	2.08	2.01	2.14	2.01	2.10	0.03
	Tartaruga B (TRI-TAR-B)	2.18	2.13	2.13	2.08	2.1	2.12	2.13	2.08	2.10	2.16	2.18	2.08	2.12	0.02
	Príncipe A (TRI-PRI-A)	2.20	2.19	2.19	2.19	2.21	2.23	2.2	2.21	2.21	2.21	2.23	2.19	2.2	0.01
	Príncipe B (TRI-PRI-B)	2.16	2.14	2.14	2.15	2.17	2.19	2.14	2.16	2.16	2.16	2.19	2.14	2.16	0.01
	Príncipe C (TRI-PRI-C)	2.14	2.14	2.14	2.14	2.14	2.16	2.16	2.13	2.18	2.16	2.18	2.13	2.15	0.01
VTC		2.05	2.04	2.04	2.04	2.04	2.08	2.04	2.04	2.05	2.03	2.04	2.04	2.04	2.04

$^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$	Tartaruga A (TRI-TAR-A)	1.16	1.18	1.19	1.16	1.19	1.16	1.17	1.19	1.18	1.23	1.23	1.16	1.18	0.02
	Tartaruga B (TRI-TAR-B)	1.03	1.11	1.14	1.14	1.15	1.12	1.13	1.14	1.16	1.14	1.16	1.03	1.13	0.02
	Príncipe A (TRI-PRI-A)	1.27	1.29	1.29	1.29	1.27	1.25	1.28	1.26	1.27	1.28	1.29	1.25	1.27	0.01
	Príncipe B (TRI-PRI-B)	1.27	1.29	1.29	1.29	1.27	1.25	1.28	1.26	1.27	1.28	1.29	1.25	1.27	0.01
	Príncipe C (TRI-PRI-C)	1.27	1.27	1.29	1.28	1.3	1.29	1.29	1.3	1.27	1.26	1.3	1.26	1.28	0.01
	VTC	1.28	1.22	1.23	1.23	1.24	1.18	1.24	1.23	1.22	1.25	1.24	1.23	1.24	1.23

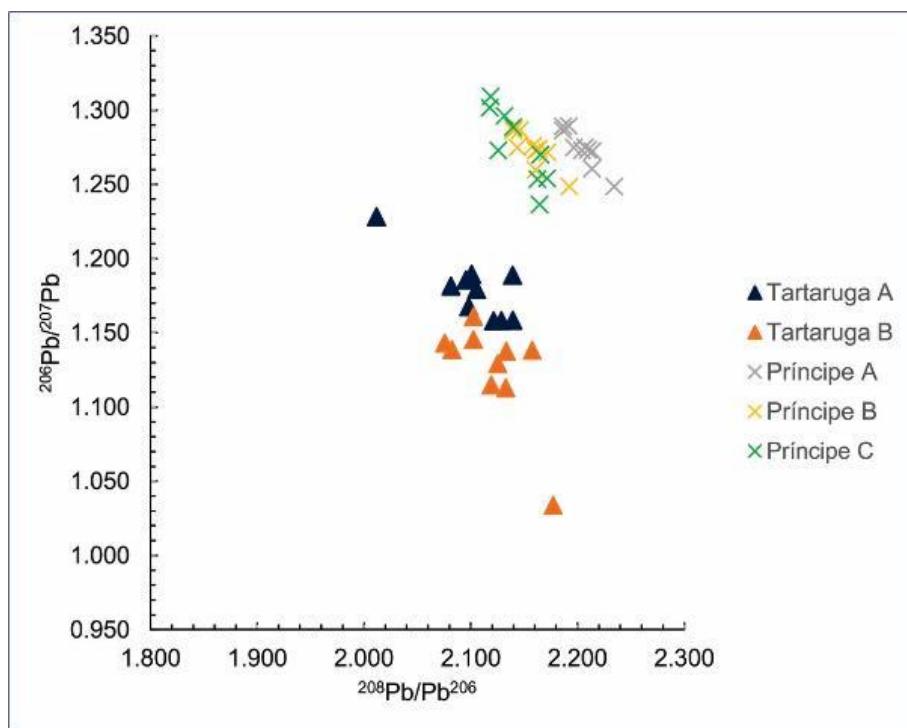


Figure 4: Isotopic ratios  $^{208}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$  versus  $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$  presented in sea urchin spines analyzed at the Tartaruga (Tri-Tar-01A and Tri-Tar-01B) and Príncipe (Tri-Pri-01A, Tri- Pri-01B and Tri-Pri-01C) beaches.

### 3.1. The Brazil Current and Geochemical Dynamics

The signatures of Pb isotopes in Figure 4 draw attention due to two aspects. The  $^{208}\text{Pb}$  isotope comes from the decay of  $^{232}\text{Th}$ , which has a half-life of about 14.01 Ga, which is an insoluble element with low mobility in an aqueous environment (FAURE, 1986), and is also

an element of little industrial use, so they are generally associated with natural sources of the rocky substrate. The other aspect to be highlighted is the  $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$  ratio, as these elements come from  $^{238}\text{U}$  and  $^{235}\text{U}$ . Uranium has high solubility, especially in oxidizing environments (FAURE, 1986). It should be considered that due to the invariance of the  $^{238}\text{U}/^{235}\text{U}$  ratio, the formation of  $^{238}\text{U}/^{206}\text{Pb}$  and  $^{235}\text{U}/^{207}\text{Pb}$  decay pairs are based only on the initial isotopic composition of Pb (ZARTMAN, ROBERT; HAINES, 1988). This  $^{206}\text{Pb}$  enrichment is an unexpected behavior, since the uranium radioactive isotopes (parent) of the two lead radiogenic elements (daughters) have the same behavior in the marine aqueous environment and similar abundances. The results indicate that either there was a source much more enriched in  $^{206}\text{Pb}$  or  $^{238}\text{U}$  in the environment.

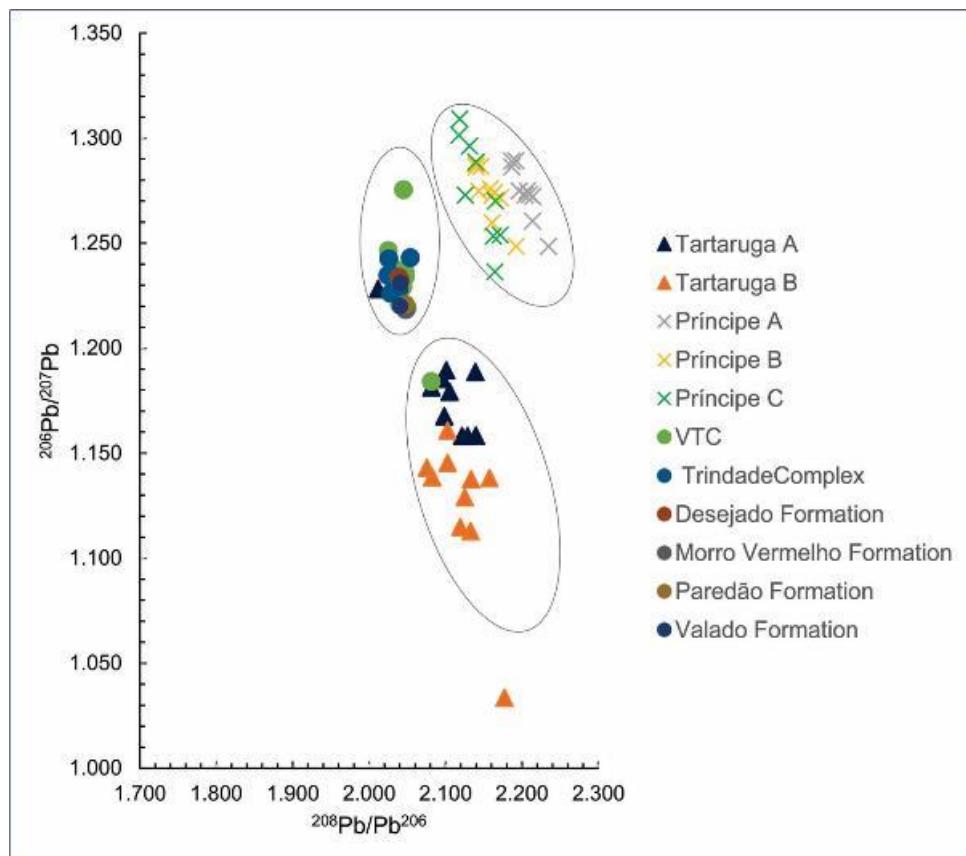


Figure 5: Isotopic ratios  $^{208}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$  versus  $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$  presented in the sea urchin spines analyzed at the Tartaruga (Tri-Tar-01A and Tri-Tar-01B) and Príncipe (Tri-Pri-01A, Tri-Pri-01B and Tri-Pri-01C) beaches compared to the rocks of the Trindade Complex (OVERSBY, 1971; SIEBEL et al., 2000) and Santos Unp. Data - personal communication), and the Vitória-Trindade Ridge (FODOR; HANAN, 2000; HALLIDAY et al., 1992; SIEBEL et al., 2000).

In turn, the results of the Pb isotopic signature in the group of samples collected in Príncipe are associated exclusively with a more distal zone in relation to the Tartaruga beach, area

occupied human activities where energy is obtained by a fossil fuel burning generator. The Principe beach region is characterized by changes in the sediment granulometry, in water temperature and turbidity as well as currents velocity and direction from west to east.

The characteristics of the waters in the western South Atlantic were reviewed by REID; NOWLIN; PATZERT, (1977). In the Brazil Basin, three major water masses are found: (i) the relatively cool, fresh and oxygen-poor Antarctic Intermediate Water (AAIW) formed in the Southern Ocean; (ii) the warm, salty, well-oxygenated NADW (North Atlantic Deep Water) derived from the North Atlantic and the Arctic seas, and (iii) the colder, fresher, oxygen-poorer AABW (Antarctic Bottom Water) formed around Antarctica. Another water mass contributing to the vertical structure is the Circumpolar Deep Water (CDW). It is cooler and lower in salinity and oxygen than the NADW. This water mass, which is derived from Pacific waters entering the South Atlantic through the Drake passage, extends north with a density range encompassing that of the NADW (SILVEIRA et al., 2000).

The available literature (DE MADRON; WEATHERLY, 1994; MÉMERY et al., 2000; PETERSON; STRAMMA, 1991; TSUCHIYA; TALLEY; MCCARTNEY, 1994) give an overview on the kinematic and dynamical aspects of the Brazil Current along the Eastern Brazilian coast defined as mass of water comprised of mass composition and its vertical extension by the boundary that closes the western border of the South Atlantic Subtropical Gyre. Brazil Current velocity structure and volume transport along the shelf and shelf break from 9°S to 31°S. For that reason, it is possible to associate the Pb isotope signature obtained in the Principe Beach, located at the south of Trindade Island, with the Brazil Current. The Pb isotope signature of Tartaruga Beach is associated with human activities where the smallvillage presents energy provided by a fossil fuel burning generator.

### **3.2. Comparison with South Hemisphere Pb isotope signatures**

The results obtained in this work were compared to the Pb isotopic signatures of gasoline values for  $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$  of 1.200 (AILY et al., 2001; BOLLHÖFER; ROSMAN, 2000; GIOIA et al., 2006) and industrial waste;  $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$  values from 1.160 to 1.350 (AILY et al., 2001; BOLLHÖFER; ROSMAN, 2000; GIOIA et al., 2006) indicate that the results here presented may be related to these sources. Values presenting lower  $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$  isotopic ratios are

generally associated with indicators of anthropic influence. However, they do not show similarity range to the Príncipe Beach Sea urchin spines in Trindade Island.

The values referring to isotopic signatures of important mineral deposits of the world and of contaminants such as gasoline, coal, metallurgy did not come close to the data obtained from the organisms of the Trindade Island, as can be seen at the analysis in Figure 6 In this figure, comparisons of the  $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$  isotopic ranges, by several authors, in rocks and pollutants to the data obtained in this work from urchin spines are observed.

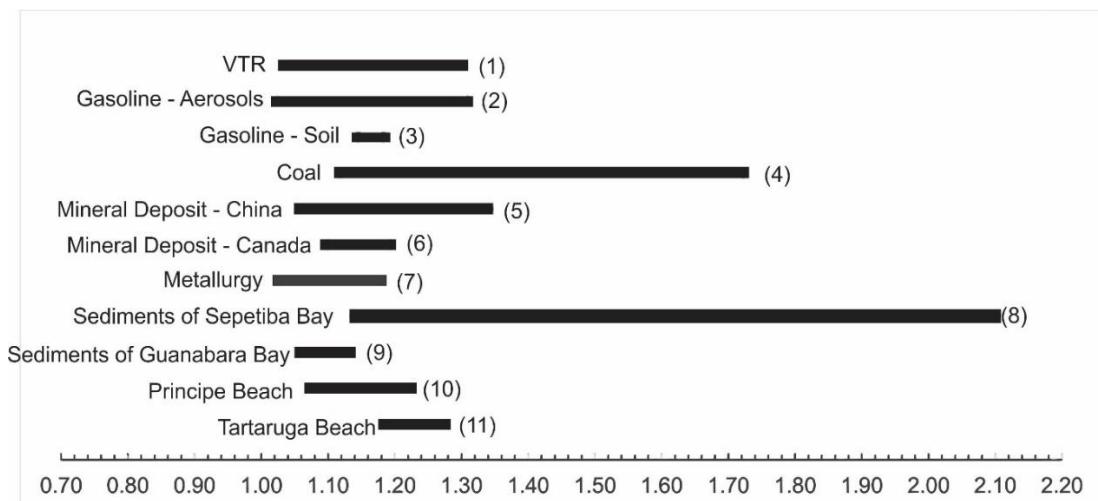


Figure 6: Comparison of the  $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$  isotopic signature in several components. They were compiled from (GERALDES  $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$  ATZ et al., 2019) and their references. Caption: VTR: Vitória-Trindade Ridge. Source: (1) - (FODOR; HANAN, 2000; HALLIDAY et al., 1992; SIEBEL et al., 2000); (2) - (EREL; VERON; HALICZ, 1997; MONNA et al., 1997; VÉRON et al., 1999); (3) - (CHIARADIA; CUPELIN, 2000; HANSMANN; KÖPPEL, 2000); (4) - (CHENG; HU, 2010; DÍAZ-SOMOANO et al., 2009); (5) - (CHENG; HU, 2010); (6) - (GALLON et al., 2006); (7) - (BARON; CARIGNAN; PLOQUIN, 2006; CLOQUET et al., 2006; GULSON et al., 2004; RABINOWITZ, 2005); (8) - (SOUZA, 2015); (9) - (POTRATZ et al., 2019); (10) – Tartaruga Beach and (11) Príncipe Beach

Using the LA-ICP-MS technique in the analyses of the sea urchin spines allows us to verify, from carbonates, the levels of metals in layers deposited in the organisms. Analyses of these material may reveal the history of accumulation of pollutants over the life of the organism and may be interpreted as an indicator of dissolved lead in seawater. The data revealed

significant variations between the different areas (beaches in the Trindade island) possibly due to local contamination.

The sources of metals in Trindade Island are the rocky basement, contributing to the metals supply due to weathering of the rocks and drainage of the streams; to the human activity on the east coast; and to the domestic effluents and fuels in general. However, the natural dynamics is responsible for carrying metals that can be deposited in the coves. These metals are incorporated by the living beings that inhabit the cove and are fixed in the carapaces and carbonate structures.

## **CONCLUSION**

The Pb isotope analysis results in sea urchin spines using LA-ICP-MS technique allowed to identify three groups with different signatures. When the results are plotted on the  $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$  versus  $^{208}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$  diagram it was observed that one signature is comprised of organisms from the Tartaruga Beach which presents the least radiogenic signatures. By other hand, the analyzed sea-urchin spines from the Príncipe Beach, with the most radiogenic, indicate the influence of different radiogenic sources which should be related with the oceanic Brazil Current.

The Pb isotope signature of Tartaruga Bach is associated with human activities where the small village present energy provided by a fossil fuel burning generator. The third Pb isotope signature obtained in the Trindade Island is related to the basement rock, due to weathering of the rocks and drainage of the streams.

There are two plausible hypotheses for the presence of distinct signatures on the island: a possible influence of human activities and the use of fuels, in a local character, or the geochemical behavior of an oceanic current source. These metals are incorporated by the living beings that inhabit the island coast and become attached to the carapaces and carbonate structures. Oceanic influence observed in the results reveal the Brazil current Pb isotope signature identifying background values in this type of biogenic materials in pristine environment.

## **Acknowledgment**

Isabella Robert Rodrigues would like to thank the MULTILAB Laboratory and Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior, Brazil (CAPES) for the research grants (process 88887.464726/2019-00). Mauro Geraldes would like to thank the Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico of Brazil (CNPq) and Fundação Carlos Chagas

Filho de Amparo à Pesquisa do Estado do Rio de Janeiro, Brazil (FAPERJ) for the research grants (processes # 301470/2016-2 and E-26/202.843/2017, respectively). Virginia Martins would like to thank the CNPq and FAPERJ for the research grants (processes #302676/2019-8 and E-26/202.927/2019). Anderson Costa dos Santos would like to thank Universidade do Estado do Rio de Janeiro for allowing, though its PROCAD Program (Capacitation Program), to execute part of this research at Aveiro University, Portugal. We also thank CAPES Process 88881.177228/2018-01 for the postdoctoral fellowship. We thank FAPERJ APQ1 for supporting this project under project nº 210.179/2019. We are grateful to the LEPLAC Program for partnership in the study of the Brazilian Continental Margin.

## REFERENCES

- AILY, C.; BABINSKI, M.; RUIZ, I. R.; SATO, K. Pb isotopic composition of the atmosphere of the Sao Paulo city, Brazil, and isotopic characterization of some pollutant sources. In: 3 SOUTH AMERICAN SYMPOSIUM ON ISOTOPE GEOLOGY EXTENDED ABSTRACTS 2001, Chile. *Anais* [...]. Chile: Servicio Nacional de Geología y Minería, 2001 p. 642. Disponível em: [http://inis.iaea.org/search/search.aspx?orig\\_q=RN:33067490](http://inis.iaea.org/search/search.aspx?orig_q=RN:33067490).
- ALIBERT, Chantal; MCCULLOCH, Malcolm T. Strontium/calcium ratios in modern porites corals from the Great Barrier Reef as a proxy for sea surface temperature: Calibration of the thermometer and monitoring of ENSO. *Paleoceanography*, [S. l.], v. 12, n. 3, p. 345–363, 1997. ISSN: 19449186. DOI: 10.1029/97PA00318.
- ALLEMAND, Denis; FERRIER-PAGÈS, Christine; FURLA, Paola; HOULBRÈQUE, Fanny; PUVEREL, Sandrine; REYNAUD, Stéphanie; TAMBUTTÉ, Éric; TAMBUTTÉ, Sylvie; ZOCCOLA, Didier. Biomineralisation in reef-building corals: from molecular mechanisms to environmental control. *Comptes Rendus Palevol*, [S. l.], v. 3, n. 6, p. 453–467, 2004. ISSN: 1631-0683. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.crpv.2004.07.011>. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1631068304001368>.
- ALMEIDA, Fernando Flávio Marques De. Geologia e Petrologia da Ilha da Trindade. **Departamento Nacional de Produção Mineral - DNPM**, Rio de Janeiro, p. 1–197, 1961.
- ARAÚJO, Michelle Passos; HAMACHER, Cláudia; DE OLIVEIRA FARIAS, Cássia; MARTINHO, Plínio; DE OLIVEIRA CHAVES, Filipe; GOMES SOARES, Mário Luiz. Assessment of brazilian mangroves hydrocarbon contamination from a latitudinal perspective. *Marine Pollution Bulletin*, [S. l.], v. 150, n. July 2019, p. 110673, 2020. ISSN: 18793363. DOI: 10.1016/j.marpolbul.2019.110673. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.marpolbul.2019.110673>.
- BARNES, D. J.; LOUGH, J. M. On the nature and causes of density banding in massive coral skeletons. *Journal of Experimental Marine Biology and Ecology*, [S. l.], v. 167, n. 1, p. 91–108, 1993. ISSN: 0022-0981. DOI: [https://doi.org/10.1016/0022-0981\(93\)90186-R](https://doi.org/10.1016/0022-0981(93)90186-R). Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/002209819390186R>.
- BARON, S.; CARIGNAN, J.; PLOQUIN, A. Dispersion of heavy metals (metalloids) in soils from 800-year-old pollution (Mont-Lozère, France). *Environmental Science and Technology*, [S. l.], v. 40, n. 17, p. 5319–5326, 2006. ISSN: 0013936X. DOI: 10.1021/es0606430.

- BIHAQI, Syed Waseem. Early life exposure to lead (Pb) and changes in DNA methylation: Relevance to Alzheimer's disease. **Reviews on Environmental Health**, [S. l.], v. 34, n. 2, p. 187–195, 2019. ISSN: 00487554. DOI: 10.1515/reveh-2018-0076.
- BOLLHÖFER, A.; ROSMAN, K. J. R. Isotopic source signatures for atmospheric lead: The Southern Hemisphere. **Geochimica et Cosmochimica Acta**, [S. l.], v. 64, n. 19, p. 3251–3262, 2000. ISSN: 00167037. DOI: 10.1016/S0016-7037(00)00436-1.
- BONGIOLO, E. M.; PIRES, G. L. C.; GERALDES, M. C.; SANTOS, A. C.; NEUMANN, R. Geochemical modeling and Nd-Sr data links nepheline–phonolite successions and xenoliths of Trindade Island (South Atlantic Ocean, Brazil). **Journal of Volcanology and Geothermal Research**, [S. l.], 2015. ISSN: 0377-0273. DOI: 10.1016/j.jvolgeores.2015.10.002. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1016/j.jvolgeores.2015.10.002>.
- BUENO, Maristela De Lima; ALITTO, Renata Aparecida dos Santos; GUILHERME, Pablo Damian Borges; DI DOMENICO, Maikon; BORGES, Michela. Guia ilustrado dos Echinodermata da porção sul do Embaixamento Sul Brasileiro. **Pesquisa e Ensino em Ciências Exatas e da Natureza**, [S. l.], v. 2, n. 2, p. 169, 2018. DOI: 10.29215/pecen.v2i2.1071.
- CARIOU, Elsa; GUIVEL, Christèle; LA, Carole; LENTA, Laurent; ELLIOT, Mary. Lead accumulation in oyster shells, a potential tool for environmental monitoring. **Marine Pollution Bulletin**, [S. l.], v. 125, n. 1–2, p. 19–29, 2017. ISSN: 18793363. DOI: 10.1016/j.marpolbul.2017.07.075. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.marpolbul.2017.07.075>.
- CARRÉ, Matthieu; SACHS, Julian P.; SCHAUER, Andrew J.; RODRÍGUEZ, Walter Elliott; RAMOS, Fredy Cardenas. Reconstructing El Niño-Southern Oscillation activity and ocean temperature seasonality from short-lived marine mollusk shells from Peru. **Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology**, [S. l.], v. 371, p. 45–53, 2013. ISSN: 0031-0182. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.palaeo.2012.12.014>. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0031018212006967>.
- CASTRO, João Wagner Alencar. Ilhas Oceânicas da Trindade e Fernando de Noronha, Brasil: Uma visão da Geologia Ambiental. **Journal of Integrated Coastal Zone Management**, [S. l.], v. 10, n. 3, p. 303–319, 2010.
- CAXITO, Fabrício A.; SILVA, Almir Vieira. Isótopos Estáveis: Fundamentos E Técnicas Aplicadas À Caracterização E Proveniência Geográfica De Produtos Alimentícios. **Geonomos**, [S. l.], v. 23, n. 1, p. 10–17, 2015. ISSN: 0104-4486. DOI: 10.18285/geonomos.v23i1.657.
- CHEN, Wei; LU, Jue; JIANG, Shao-Yong; ZHAO, Kui-Dong; DUAN, Deng-Fei. In Situ Carbon Isotope Analysis by Laser Ablation MC-ICP-MS. **Analytical Chemistry**, [S. l.], v. 89, n. 24, p. 13415–13421, 2017. ISSN: 0003-2700. DOI: 10.1021/acs.analchem.7b03678. Disponível em: <https://doi.org/10.1021/acs.analchem.7b03678>.
- CHEN, Wei; LU, Jue; JIANG, Shao Yong; YING, Yuan Can; LIU, Yong Sheng. Radiogenic Pb reservoir contributes to the rare earth element (REE) enrichment in South Qinling carbonatites. **Chemical Geology**, [S. l.], v. 494, n. September 2017, p. 80–95, 2018. ISSN: 00092541. DOI: 10.1016/j.chemgeo.2018.07.019. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.chemgeo.2018.07.019>.
- CHENG, Hefa; HU, Yuanan. Lead (Pb) isotopic fingerprinting and its applications in lead pollution studies in China: A review. **Environmental Pollution**, [S. l.], v. 158, n. 5, p. 1134–1146, 2010. ISSN: 02697491. DOI: 10.1016/j.envpol.2009.12.028. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1016/j.envpol.2009.12.028>.
- CHIARADIA, Massimo; CUPELIN, François. Behaviour of airborne lead and temporal variations of its source effects in Geneva (Switzerland): Comparison of anthropogenic versus

- natural processes. **Atmospheric Environment**, [S. l.], v. 34, n. 6, p. 959–971, 2000. ISSN: 13522310. DOI: 10.1016/S1352-2310(99)00213-7.
- CLEMENTE, Eliane de Paula; SCHAEFER, Carlos Ernesto G. R.; OLIVEIRA, Fábio Soares; ALBUQUERQUE FILHO, Manoel Ricardo; ALVES, Ruy Válka; SÁ, Mariana Médice Firme; MELO, Vander de Freitas; CORRÊA, Guilherme Resende. Topossequência de solos na ilha da trindade, atlântico sul. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, [S. l.], v. 33, n. 5, p. 1357–1371, 2009. DOI: 10.1590/s0100-06832009000500028.
- CLOQUET, C.; CARIGNAN, J.; LIBOUREL, G.; STERCKEMAN, T.; PERDRIX, E. Tracing source pollution in soils using cadmium and lead isotopes. **Environmental Science and Technology**, [S. l.], v. 40, n. 8, p. 2525–2530, 2006. ISSN: 0013936X. DOI: 10.1021/es052232+.
- CORDANI, Umberto G. Idade do vulcanismo no Oceano Atlântico Sul. **Boletim IGA**, [S. l.], v. 1, p. 9–75, 1970. ISSN: 2316-9001.
- CORRÈGE, Thierry. Sea surface temperature and salinity reconstruction from coral geochemical tracers. **Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology**, [S. l.], v. 232, n. 2, p. 408–428, 2006. ISSN: 0031-0182. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.palaeo.2005.10.014>. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0031018205005912>.
- COTEUR, G.; GOSSELIN, P.; WANTIER, P.; CHAMBOST-MANCIET, Y.; DANIS, B.; PERNET, Ph; WARNAU, M.; DUBOIS, Ph. Echinoderms as bioindicators, bioassays, and impact assessment tools of sediment-associated metals and PCBs in the North Sea. **Archives of Environmental Contamination and Toxicology**, [S. l.], v. 45, n. 2, p. 190–202, 2003. ISSN: 00904341. DOI: 10.1007/s00244-003-0199-x.
- CZAS, J.; JOCHUM, K. P.; STOLL, B.; WEIS, U.; YANG, Q. C.; JACOB, D. E.; ANDREAE, M. O. Investigation of matrix effects in 193 nm laser ablation-inductively coupled plasma-mass spectrometry analysis using reference glasses of different transparencies. **Spectrochimica Acta - Part B Atomic Spectroscopy**, [S. l.], v. 78, p. 20–28, 2012. ISSN: 05848547. DOI: 10.1016/j.sab.2012.09.004. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1016/j.sab.2012.09.004>.
- D. CARRIQUIY, José; RISK, Michael J.; SCHWARCZ, Henry P. Stable isotope geochemistry of corals from Costa Rica as proxy indicator of the EL Niño/southern Oscillation (ENSO). **Geochimica et Cosmochimica Acta**, [S. l.], v. 58, n. 1, p. 335–351, 1994. ISSN: 0016-7037. DOI: [https://doi.org/10.1016/0016-7037\(94\)90468-5](https://doi.org/10.1016/0016-7037(94)90468-5). Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/0016703794904685>.
- DE MADRON, X. D.; WEATHERLY, G. Circulation, transport and bottom boundary layers of the deep currents in the Brazil Basin. **Journal of Marine Research**, [S. l.], v. 52, n. 4, p. 583–638, 1994. ISSN: 00222402. DOI: 10.1357/0022240943076975.
- DE VILLIERS, Stephanie; NELSON, Bruce K.; CHIVAS, Allan R. Biological controls on coral Sr/Ca and  $\delta^{18}\text{O}$  reconstructions of sea surface temperatures. **Science**, [S. l.], v. 269, n. 5228, p. 1247–1249, 1995. ISSN: 00368075. DOI: 10.1126/science.269.5228.1247.
- DECCO, Hatsue Takanaka De. **Simulação das correntes superficiais oceânicas da costa sudeste brasileira durante a passagem de uma frente fria**. 2004. Universidade do Estado do Rio de Janeiro, [S. l.], 2004.
- DÍAZ-SOMOANO, M.; KYLANDER, M. E.; LÓPEZ-ANTÓN, M. A.; SUÁREZ - RUIZ, I.; MARTÍNEZ-TARAZONA, M. R.; FERRAT, M.; KOBER, B.; WEISS, D. J. Stable lead isotope compositions in selected coals from around the world and implications for present day aerosol source tracing. **Environmental Science and Technology**, [S. l.], v. 43, n. 4, p. 1078–1085, 2009. ISSN: 0013936X. DOI: 10.1021/es801818r.
- ELMASRY, Elzahrae; OMAR, H. A.; ABDEL RAZEK, F. A.; EL-MAGD, M. A. Preliminary studies on habitat and diversity of some sea urchin species (Echinodermata: Echinoidea) on the southern Levantine basin of Egypt. **Egyptian Journal of Aquatic**

- Research**, [S. l.J, v. 39, n. 4, p. 303–311, 2013. ISSN: 20903278. DOI: 10.1016/j.ejar.2013.12.009. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1016/j.ejar.2013.12.009>.
- EREL, Yigal; VERON, Alain; HALICZ, Ludwik. Tracing the transport of anthropogenic lead in the atmosphere and in soils using isotopic ratios. **Geochimica et Cosmochimica Acta**, [S. l.J, v. 61, n. 21, p. 4495–4505, 1997. ISSN: 00167037. DOI: 10.1016/S0016-7037(97)00353-0.
- FARIA, Thais Gualandi. **Idades U-Pb e Lu-Hf das Rochas do Complexo Caparaó, porção Meridional do Orógeno Araçuaí, Espírito Santo-Minas Gerais, Brasil**. 2016. Universidade do Estado do Rio de Janeiro, [S. l.J, 2016.
- FAURE, G. **Principles of isotope geology. Second edition**. United States: John Wiley and Sons Inc., New York, NY, 1986. Disponível em: <https://www.osti.gov/biblio/5648561>.
- FAURE, Günter (viaf)51751401; MENSING, Teresa M. **Isotopes : principles and applications**. 3rd ed. ed., [s.l.] : Hoboken (N.J.) : Wiley, 2005. ISBN: 0471384372. Disponível em: <http://lib.ugent.be/catalog/rug01:000887545>.
- FERNANDEZ, C. Seasonal Changes in the Biochemical Composition of the Edible Sea Urchin *Paracentrotus livid us* (Echinodermata: Echinoidea) in a Lagoonal Environment. **Marine Ecology**, [S. l.J, v. 19, n. 1, p. 1–11, 1998. ISSN: 01739565. DOI: 10.1111/j.1439-0485.1998.tb00449.x.
- FODOR, R. V.; HANAN, B. B. Geochemical evidence for the Trindade hotspot trace: Columbia seamount ankaramite. **Lithos**, [S. l.J, v. 51, n. 4, p. 293–304, 2000. ISSN: 00244937. DOI: 10.1016/S0024-4937(00)00002-5.
- FURLA, P.; GALGANI, I.; DURAND, I.; ALLEMAND, D. Sources and mechanisms of inorganic carbon transport for coral calcification and photosynthesis. **Journal of Experimental Biology**, [S. l.J, v. 203, n. 22, p. 3445–3457, 2000. ISSN: 0022-0949. DOI: 10.1242/jeb.203.22.3445. Disponível em: <https://doi.org/10.1242/jeb.203.22.3445>.
- GALLON, Céline; TESSIER, André; GOBEIL, Charles; CARIGNAN, Richard. Historical perspective of industrial lead emissions to the atmosphere from a Canadian smelter. **Environmental Science and Technology**, [S. l.J, v. 40, n. 3, p. 741–747, 2006. ISSN: 0013936X. DOI: 10.1021/es051326g.
- GATTUSO, JEAN-PIERRE; ALLEMAND, DENIS; FRANKIGNOULLE, MICHEL. Photosynthesis and Calcification at Cellular, Organismal and Community Levels in Coral Reefs: A Review on Interactions and Control by Carbonate Chemistry1. **American Zoologist**, [S. l.J, v. 39, n. 1, p. 160–183, 2015. ISSN: 0003-1569. DOI: 10.1093/icb/39.1.160. Disponível em: <https://doi.org/10.1093/icb/39.1.160>.
- GERALDES, M. C.; PAULA, A. H.; GODOY, J. M.; VALERIANO, C. M. Pb isotope signatures of sediments from Guanabara Bay, SE Brazil: Evidence for multiple anthropogenic sources. **Journal of Geochemical Exploration**, [S. l.J, v. 88, n. 1- 3 SPEC. ISS., p. 384–388, 2006. ISSN: 03756742. DOI: 10.1016/j.gexplo.2005.08.081.
- GIOIA, S. M. C. L.; PIMENTEL, M. M.; TESSLER, M.; DANTAS, E. L.; CAMPOS, J. E. G.; GUIMARÃES, E. M.; MARUOKA, M. T. S.; NASCIMENTO, E. L. C. Sources of anthropogenic lead in sediments from an artificial lake in Brasília-central Brazil. **Science of the Total Environment**, [S. l.J, v. 356, n. 1–3, p. 125–142, 2006. ISSN: 00489697. DOI: 10.1016/j.scitotenv.2005.02.041.
- GÓNGORA-GÓMEZ, Andrés Martín; DOMÍNGUEZ-OROZCO, Ana Laura; VILLANUEVA-FONSECA, Brenda Paulina; MUÑOZ-SEVILLA, Norma Patricia; GARCÍA-ULLOA, Manuel. Seasonal levels of heavy metals in soft tissue and muscle of the pen shell *Atrina maura* (sowerby, 1835) (bivalvia: Pinnidae) from a farm in the southeastern coast of the gulf of California, Mexico. **Revista Internacional de Contaminacion Ambiental**, [S. l.J, v. 34, n. 1, p. 57–68, 2018. ISSN: 01884999. DOI: 10.20937/RICA.2018.34.01.05.

- GULSON, Brian L.; MIZON, Karen J.; DAVIS, Jeff D.; PALMER, Jacqueline M.; VIMPANI, Graham. Identification of sources of lead in children in a primary zinc-lead smelter environment. **Environmental Health Perspectives**, [S. l.], v. 112, n. 1, p. 52–60, 2004. ISSN: 00916765. DOI: 10.1289/ehp.6465.
- GÜNTHER, Detlef; FRISCHKNECHT, Rolf; HEINRICH, Christoph A.; KAHLERT, Hans J. Capabilities of an Argon Fluoride 193 nm excimer laser for laser ablation inductively coupled plasma mass spectrometry microanalysis of geological materials. **Journal of Analytical Atomic Spectrometry**, [S. l.], v. 12, n. 9, p. 939–944, 1997. ISSN: 02679477. DOI: 10.1039/A701423F.
- HALLIDAY, Alex N.; DAVIES, Gareth R.; LEE, Der-Chuen; TOMMASINI, Simone; PASLICK, Cassi R.; FITTON, J. Godfrey; JAMES, Dodie E. Lead Isotope evidence for young trace element enrichment in the oceanic upper mantle. **Nature**, [S. l.], v. 359, p. 710–713, 1992.
- HANAN, B. B.; KINGSLEY, R. H.; SCHILLING, J. G. Pb isotope evidence in the South Atlantic for migrating ridge - Hotspot interactions. **Nature**, [S. l.], v. 322, n. 6075, p. 137–144, 1986. ISSN: 00280836. DOI: 10.1038/322137a0.
- HANSMANN, W.; KÖPPEL, V. Lead-isotopes as tracers of pollutants in soils. **Chemical Geology**, [S. l.], v. 171, n. 1–2, p. 123–144, 2000. ISSN: 00092541. DOI: 10.1016/S0009-2541(00)00230-8.
- HEITLAND, P.; KÖSTER, H. D. Biomonitoring of 37 trace elements in blood samples from inhabitants of northern Germany by ICP-MS. **Journal of trace elements in medicine and biology : organ of the Society for Minerals and Trace Elements**, [S. l.], v. 20 4, p. 253–262, 2006.
- HENRIQUES, Bruno; LOPES, Cláudia B.; FIGUEIRA, Paula; ROCHA, Luciana S.; DUARTE, Armando C.; VALE, Carlos; PARDAL, Miguel A.; PEREIRA, Eduarda. Bioaccumulation of Hg, Cd and Pb by Fucus vesiculosus in single and multi-metal contamination scenarios and its effect on growth rate. **Chemosphere**, [S. l.], v. 171, p. 208–222, 2017. ISSN: 18791298. DOI: 10.1016/j.chemosphere.2016.12.086. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1016/j.chemosphere.2016.12.086>.
- INACIO ALVES, Marcio; ROBERT, Isabella; TAVARES, Armando Dias; PESSOA, Igor; ALVES MARTINS, Maria Virgínia; SAAR DE ALMEIDA, Bruna; GERALDES, Mauro Cesar. Evaluation by LA-MC-ICP-MS of NIST 612 Pb isotopic composition as external reference material and a new proxy for environmental characterization using (carbonatic) bivalves shells. **International Journal of Mass Spectrometry**, [S. l.], v. 446, p. 116196, 2019. ISSN: 13873806. DOI: 10.1016/j.ijms.2019.116196. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.ijms.2019.116196>.
- KENT, Adam J. R. In-situ analysis of Pb isotope ratios using laser ablation MC-ICP-MS: Controls on precision and accuracy and comparison between Faraday cup and ion counting systems. **Journal of Analytical Atomic Spectrometry**, [S. l.], v. 23, n. 7, p. 968–975, 2008. ISSN: 02679477. DOI: 10.1039/b801046c.
- LIMA, Eduardo B.; FERNANDES, Múcio B. Diversidade de equinodermos (Echinodermata) no Estado de Pernambuco (Brasil). **Revista brasileira de zoociências**, [S. l.], v. 11, n. 1, p. 55–63, 2009.
- MACHADO, Márcia Corrêa. **Metodologias Isotópicas Sr<sup>87</sup>/Sr<sup>86</sup>, C<sup>13</sup> e O<sup>18</sup> em Estudos Geológicos e Arqueológicos**. 2013. Universidade Federal do Rio Grande do Sul, [S. l.], 2013. ISSN: 00917613. DOI: 10.1130/G33005.1.
- MARQUES, Leila S.; ULBRICH, Mabel N. C.; RUBERTI, Excelso; TASSINARI, Colombo G. Petrology, geochemistry and Sr-Nd isotopes of the Trindade and Martin Vaz volcanic rocks (Southern Atlantic Ocean). **Journal of Volcanology and Geothermal Research**, [S. l.], v. 93, n. 3–4, p. 191–216, 1999. ISSN: 03770273. DOI: 10.1016/S0377-0273(99)00111-0.

- MARSHALL, A. L.; BRUZS, B. Heat of Formation of Lead Carbonate. **The Journal of Physical Chemistry**, [S. l.], v. 29, n. 9, p. 1184–1186, 1925. ISSN: 0092-7325. DOI: 10.1021/j150255a017. Disponível em: <https://doi.org/10.1021/j150255a017>.
- MARTINS, Luciana; SOUTO, Camilla; BRAGA, Joel; TAVARES, Marcos. Echinoidea and Holothuroidea (Echinodermata) of the Trindade and Martin Vaz Archipelago, off Brazil, with new records and remarks on taxonomy and species composition. **Journal of the Marine Biological Association of the United Kingdom**, [S. l.], v. 98, n. 3, p. 521–555, 2018. ISSN: 14697769. ISBN: 0025315416001. DOI: 10.1017/S0025315416001569.
- MAURER, Anne France; BARRULAS, Pedro; PERSON, Alain; MIRÃO, Jose; BARROCAS DIAS, Cristina; BOUDOUMA, Omar; SEGALEN, Loïc. Testing LA-ICP-MS analysis of archaeological bones with different diagenetic histories for paleodiet prospect. **Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology**, [S. l.], v. 534, n. July, p. 109287, 2019. ISSN: 00310182. DOI: 10.1016/j.palaeo.2019.109287. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.palaeo.2019.109287>.
- MÉMERY, L.; ARHAN, M.; ALVAREZ-SALGADO, X. A.; MESSIAS, M. J.; MERCIER, H.; CASTRO, C. G.; RIOS, A. F. The water masses along the western boundary of the south and equatorial Atlantic. **Progress in Oceanography**, [S. l.], v. 47, n. 1, p. 69–98, 2000. ISSN: 0079-6611. DOI: [https://doi.org/10.1016/S0079-6611\(00\)00032-X](https://doi.org/10.1016/S0079-6611(00)00032-X). Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S007966110000032X>.
- MONNA, Fabrice; LANCELOT, Joel; CROUDACE, Ian W.; CUNDY, Andrew B.; LEWIS, James T. Pb isotopic composition of airborne particulate material from France and the Southern United Kingdom: Implications for Pb pollution sources in urban areas. **Environmental Science and Technology**, [S. l.], v. 31, n. 8, p. 2277–2286, 1997. ISSN: 0013936X. DOI: 10.1021/es960870+.
- OLIVEIRA, Elma Costa; LAFON, Jean Michel; CORRÊA, José Augusto Martins; DOS SANTOS CARVALHO, Jully Hellen. Distribution and isotopic composition of lead in bottom sediments from the hydrographic system of Belém, Pará (western margin of Guajará Bay and Carnapijó River). **Brazilian Journal of Geology**, [S. l.], v. 46, n. June, p. 197–208, 2016. ISSN: 23174692. ISBN: 2317488920. DOI: 10.1590/2317-488920160030297.
- OLIVEIRA, ETIANA COSTA. POTENCIALIDADE DAS ASSINATURAS ISOTÓPICAS DE Pb POR ESPECTROMETRIA DE MASSA ICP-MS E TIMS NO ESTUDO DA PROVENIÊNCIA DOS AZULEJOS DAS FACHADAS HISTÓRICAS DE BELÉM, PA.** 2010. Universidade Federal do Pará, [S. l.], 2010.
- OTTER, Laura M.; AGBAJE, Oluwatoosin B. A.; KILBURN, Matt R.; LENZ, Christoph; HENRY, Hadrien; TRIMBY, Patrick; HOPPE, Peter; JACOB, Dorrit E. Insights into architecture, growth dynamics, and biomineralization from pulsed Sr-labelled *Katelysia rhytiphora* shells (Mollusca, Bivalvia). **Biogeosciences**, [S. l.], v. 16, n. 17, p. 3439–3455, 2019. ISSN: 17264189. ISBN: 1634392019. DOI: 10.5194/bg-16-3439-2019.
- OVERSBY, V. M. 2. Capelinhos Eruption, Faial, Azores. **Earth Planetary Science Letters**, [S. l.], v. 11, p. 401–406, 1971.
- PARRA-LUNA, Martín; MARTÍN-POZO, Laura; HIDALGO, Felix; ZAFRA-GÓMEZ, Alberto. Common sea urchin (*Paracentrotus lividus*) and sea cucumber of the genus *Holothuria* as bioindicators of pollution in the study of chemical contaminants in aquatic media. A revision. **Ecological Indicators**, [S. l.], v. 113, n. January, p. 106185, 2020. ISSN: 1470160X. DOI: 10.1016/j.ecolind.2020.106185. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.ecolind.2020.106185>.
- PAUL, Bence; WOODHEAD, Jon D.; HERGT, Janet. Improved in situ isotope analysis of low-Pb materials using LA-MC-ICP-MS with parallel ion counter and Faraday detection. **Journal of Analytical Atomic Spectrometry**, [S. l.], v. 20, n. 12, p. 1350–1357, 2005. ISSN: 02679477. DOI: 10.1039/b507647a.

- PERNÍA SANTOS, Beatriz Margarita; MERO, Mariuxi; CORNEJO, Xavier; RAMÍREZ-PRADO, Nelson; RAMÍREZ, Lissette; BRAVO, Kenya; LÓPEZ, David; MUÑOZ, Jorge; ZAMBRANO, Josué. Determinación de cadmio y plomo en agua, sedimento y organismos bioindicadores en el Estero Salado, Ecuador. **Enfoque UTE**, [S. l.], v. 9, n. 2, p. 89–105, 2018. ISSN: 1390-9363. DOI: 10.29019/enfoqueute.v9n2.246.
- PESSOA, Igor Araújo. **Análises de isótopos de chumbo em conchas de bivalves através da técnica LA-ICP-MS**. 2016. Universidade do Estado do Rio de Janeiro, [S. l.], 2016.
- PETERSON, Ray G.; STRAMMA, Lothar. Upper-level circulation in the South Atlantic Ocean. **Progress in Oceanography**, [S. l.], v. 26, n. 1, p. 1–73, 1991. ISSN: 0079-6611. DOI: [https://doi.org/10.1016/0079-6611\(91\)90006-8](https://doi.org/10.1016/0079-6611(91)90006-8). Disponível em: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/0079661191900068>.
- PEZZI, Luciano Ponzi; DE SOUZA, Ronald Buss; QUADRO, Mário F. L. A review on the ocean-atmosphere interaction processes in regions of strong sea surface temperature gradients of the South Atlantic Ocean based on observational data. **Revista Brasileira de Meteorologia**, [S. l.], v. 31, n. 4, p. 428–453, 2016. ISSN: 19824351. DOI: 10.1590/0102-778631231420150032.
- PIOLA, Alberto R.; MATANO, Ricardo P. **Ocean currents: Atlantic western boundary-brazil current/falkland (malvinas) current**. [s.l.] : Elsevier Inc., 2019. ISBN: 9780128130810. DOI: 10.1016/B978-0-12-409548-9.10541-X. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1016/B978-0-12-409548-9.10541-X>.
- PIRES, G. L. C.; BONGIOLI, E. M.; GERALDES, M. C.; RENAC, C.; SANTOS, A. C.; JOURDAN, F.; NEUMANN, R. New 40Ar/39Ar ages and revised 40K/40Ar\* data from nephelinitic–phonolitic volcanic successions of the Trindade Island (South Atlantic Ocean). **Journal of Volcanology and Geothermal Research**, [S. l.], v. 327, p. 531–538, 2016. ISSN: 03770273. DOI: 10.1016/j.jvolgeores.2016.09.020.
- PIRES, Gustavo Luiz Campos; BONGIOLI, Everton Marques. The nephelinitic–phonolitic volcanism of the Trindade Island (South Atlantic Ocean): Review of the stratigraphy, and inferences on the volcanic styles and sources of nephelinites. **Journal of South American Earth Sciences**, [S. l.], v. 72, p. 49–62, 2016. ISSN: 08959811. DOI: 10.1016/j.jsames.2016.07.008.
- PITA, Ivenis I. C.; CIRANO, Mauro; MATA, Mauricio M. An assessment of Brazil Current surface velocity and associated transport near 22°S: XBT and altimetry data. **Regional Studies in Marine Science**, [S. l.], v. 35, p. 101197, 2020. ISSN: 23524855. DOI: 10.1016/j.rsma.2020.101197. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.rsma.2020.101197>.
- POOLE, Robert; TOMCZAK, Matthias. Optimum multiparameter analysis of the water mass structure in the Atlantic Ocean thermocline. **Deep Sea Research Part I: Oceanographic Research Papers**, [S. l.], v. 46, n. 11, p. 1895–1921, 1999. ISSN: 0967-0637. DOI: [https://doi.org/10.1016/S0967-0637\(99\)00025-4](https://doi.org/10.1016/S0967-0637(99)00025-4). Disponível em: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0967063799000254>.
- POTRATZ, Guilherme Loriato; GERALDES, Mauro Cesar; BIZZI, Sávio; NOGUEIRA, Leandro; MARTINS, Maria Virginia Alves. Using lead isotopes and potentially toxic elements to trace pollutant sources in the northern region of Guanabara Bay, southeastern Brazil. **Marine Pollution Bulletin**, [S. l.], v. 144, n. April, p. 216–223, 2019. ISSN: 18793363. DOI: 10.1016/j.marpolbul.2019.04.057. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.marpolbul.2019.04.057>.
- RABINOWITZ, M. B. Isotopic characterization of various brands of corrodible grade refined lead metal. **Bulletin of Environmental Contamination and Toxicology**, [S. l.], v. 69, n. 4, p. 501–508, 2002. ISSN: 00074861. DOI: 10.1007/s00128-002-0090-x.
- RABINOWITZ, Michael B. Lead isotopes in soils near five historic American lead smelters and refineries. **Science of the Total Environment**, [S. l.], v. 346, n. 1–3, p. 138–148, 2005.

- ISSN: 00489697. DOI: 10.1016/j.scitotenv.2004.11.021.
- REID, Joseph L.; NOWLIN, Worth D.; PATZERT, William C. On the Characteristics and Circulation of the Southwestern Atlantic Ocean. **Journal of Physical Oceanography**, Boston MA, USA, v. 7, n. 1, p. 62–91, 1977. DOI: 10.1175/1520-0485(1977)007<0062:OTCACO>2.0.CO;2. Disponível em: [https://journals.ametsoc.org/view/journals/phoc/7/1/1520-0485\\_1977\\_007\\_0062\\_otcaco\\_2\\_0\\_co\\_2.xml](https://journals.ametsoc.org/view/journals/phoc/7/1/1520-0485_1977_007_0062_otcaco_2_0_co_2.xml).
- SANTOS-SILVA, M. C.; MACHADO, E. C.; WALLNER-KERSANACH, M.; CAMARGO, M. G.; ANDRADE, C.; SÁ, F.; PELLIZZARI, F. Background levels of trace elements in brown and red seaweeds from Trindade, a remote island in South Atlantic Ocean. **Marine Pollution Bulletin**, [S. l.], v. 135, n. February, p. 923–931, 2018. ISSN: 18793363. DOI: 10.1016/j.marpolbul.2018.08.019.
- SANTOS, Anderson C.; GERALDES, Mauro C.; SIEBEL, Wolfgang; MENDES, Julio; BONGIOLI, Everton; SANTOS, Werlem H.; GARRIDO, Thais C. V.; RODRIGUES, Sergio W. O. Pleistocene alkaline rocks of Martin Vaz volcano, South Atlantic: low-degree partial melts of a CO<sub>2</sub>-metasomatized mantle plume. **International Geology Review**, [S. l.], v. 61, n. 3, p. 296–313, 2019 a. ISSN: 0020-6814. DOI: 10.1080/00206814.2018.1425921. Disponível em: <https://doi.org/10.1080/00206814.2018.1425921>.
- SANTOS, Anderson Costa; MOHRIAK, Webster Ueipass; GERALDES, Mauro Cesar; SANTOS, Werlem Holanda; PONTE-NETO, Cosme Ferreira; STANTON, Natasha. Compiled potential field data and seismic surveys across the Eastern Brazilian continental margin integrated with new magnetometric profiles and stratigraphic configuration for Trindade Island, South Atlantic, Brazil. **International Geology Review**, [S. l.], v. 61, n. 14, p. 1728–1744, 2019 b. ISSN: 0020-6814. DOI: 10.1080/00206814.2018.1542634. Disponível em: <https://doi.org/10.1080/00206814.2018.1542634>.
- SANTOS, Anderson Costa Dos; RODRIGUES, Sérgio Wilians de Oliveira; GERALDES, Mauro César; VARGAS, Thais. Geology of Martin Vaz Island, South Atlantic, Brazil. **Journal of Maps**, [S. l.], v. 11, n. 2, p. 314–322, 2015. ISSN: 17445647. DOI: 10.1080/17445647.2014.936913.
- SANTOS, Pedro M.; ALBANO, Pedro; RAPOSO, Andreia; FERREIRA, Susana M. F.; COSTA, José L.; POMBO, Ana. The effect of temperature on somatic and gonadal development of the sea urchin *Paracentrotus lividus* (Lamarck, 1816). **Aquaculture**, [S. l.], v. 528, p. 735487, 2020. ISSN: 00448486. DOI: 10.1016/j.aquaculture.2020.735487. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.aquaculture.2020.735487>.
- SCHNYDER, Elvira; ŠTROK, Marko; KOSONEN, Zaida; SKUDNIK, Mitja; MAZEJ, Darja; JERAN, Zvonka; THÖNI, Lotti. Lead concentrations and stable lead isotope ratios in moss in Slovenia and Switzerland. **Ecological Indicators**, [S. l.], v. 95, n. June, p. 250–259, 2018. ISSN: 1470160X. DOI: 10.1016/j.ecolind.2018.06.072.
- SCHÖNE, Bernd R. *Arctica islandica* (Bivalvia): A unique paleoenvironmental archive of the northern North Atlantic Ocean. **Global and Planetary Change**, [S. l.], v. 111, p. 199–225, 2013. ISSN: 09218181. DOI: 10.1016/j.gloplacha.2013.09.013. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1016/j.gloplacha.2013.09.013>.
- SECIRM, Secretaria da Comissão Interministerial para os Recursos do Mar. Normas e Instruções para o Protrindade. [S. l.], v. 2018, p. 1–28, 2010.
- SIEBEL, W.; BECCHIO, R.; VOLKER, F.; HANSEN, M. A. F.; VIRAMONTE, J.; TRUMBULL, R. B.; HAASE, G.; ZIMMER, M. Trindade and Martin Vaz Islands, South Atlantic: Isotopic (Sr, Nd, Pb) and trace element constraints on plume related magmatism. **Journal of South American Earth Sciences**, [S. l.], v. 13, n. 1–2, p. 79–103, 2000. ISSN: 08959811. DOI: 10.1016/S0895-9811(00)00015-8.
- SILVEIRA, Ilson Carlos Almeida Da; SCHMIDT, AndrÃ\copyright Campos Kersten;

- CAMPOS, Edmo José\copyright Dias; GODOI, Sueli Susana De; IKEDA, Yoshimine. A corrente do Brasil ao largo da costa leste brasileira. **Revista Brasileira de Oceanografia**, [S. l.], v. 48, p. 171–183, 2000. ISSN: 1413-7739. Disponível em: [http://www.scielo.br/scielo.php?script=sci\\_arttext&pid=S1413-7739200000200008&nrm=iso](http://www.scielo.br/scielo.php?script=sci_arttext&pid=S1413-7739200000200008&nrm=iso).
- SOARES, Jocássio Batista; RESGALLA JUNIOR, Charrid. Echinodermata in ecotoxicological tests: Maintenance and sensitivity. **Brazilian Journal of Oceanography**, [S. l.], v. 64, n. 1, p. 29–36, 2016. ISSN: 1982436X. DOI: 10.1590/S1679-87592016100106401.
- SOUZA, Ariadne M. **Estudo isotópico e geoquímico dos sedimentos costeiros da Costa Verde do Estado do Rio de Janeiro para identificação de atividades antrópicas**. 2015. Universidade do Estado do Rio de Janeiro, [S. l.], 2015.
- STEVENSON, Angela; KROH, Andreas. **Deep-sea sea urchins**. 4. ed., [s.l.] : Elsevier B.V., 2020. v. 43 ISSN: 01679309. ISBN: 9780128195703. DOI: 10.1016/B978-0-12-819570-3.00014-7. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1016/B978-0-12-819570-3.00014-7>.
- STRAMMA, Lothar; ENGLAND, Matthew. On the water masses and mean circulation of the South Atlantic Ocean. **Journal of Geophysical Research: Oceans**, [S. l.], v. 104, n. C9, p. 20863–20883, 1999. DOI: <https://doi.org/10.1029/1999JC900139>. Disponível em: <https://agupubs.onlinelibrary.wiley.com/doi/abs/10.1029/1999JC900139>.
- THEOPHILO, CAROLINA YUME SAWAMURA. **Análise de elementos potencialmente tóxicos em material biológico da Ilha da Trindade , Brasil**. 2013. Universidade de São Paulo, [S. l.], 2013.
- TSUCHIYA, M.; TALLEY, L. D.; MCCARTNEY, M. S. Water-mass distributions in the western South Atlantic; a section from South Georgia Island (54S) northward across the equator. **Journal of Marine Research**, [S. l.], v. 52, n. 1, p. 55–81, 1994. ISSN: 00222402. DOI: 10.1357/0022240943076759.
- VARGAS, José A. et al. from two estuarine tidal flats , Pacific , Costa Rica. [S. l.], v. 64, n. September, p. 1311–1331, 2016.
- VARGAS, Jose A.; ACUÑA-GONZÁLEZ, Jenaro; GÓMEZ, Eddy; MOLINA, Johan. Metals in coastal mollusks of Costa Rica. **Revista de Biología Tropical**, [S. l.], v. 63, n. 4, p. 1007, 2015. ISSN: 0034-7744. DOI: 10.15517/rbt.v63i4.18143.
- VECCHIA, Adriana Mônica Dalla; RODRIGUES, Paulo César Horta; LADEIRA, Ana Cláudia Queiroz; RIOS, Francisco Javier. INTERPRETAÇÃO DE DADOS ISOTÓPICOS DE Pb EM DIFERENTES AMBIENTES INVESTIGATIVOS VISANDO O DIAGNÓSTICO DE FONTES GEOGÊNICAS E/OU ANTRÓPICAS. **Geonomos**, [S. l.], n. May, 2014. ISSN: 0104-4486. DOI: 10.18285/geonomos.v22i2.320.
- VÉRON, Alain; FLAMENT, Pascal; BERTHO, Marie Laure; ALLEMAN, Laurent; FLEGAL, Russell; HAMELIN, Bruno. Isotopic evidence of pollutant lead sources in northwestern France. **Atmospheric Environment**, [S. l.], v. 33, n. 20, p. 3377–3388, 1999. ISSN: 13522310. DOI: 10.1016/S1352-2310(98)00376-8.
- WEBER, Jon N. Incorporation of strontium into reef coral skeletal carbonate. **Geochimica et Cosmochimica Acta**, [S. l.], v. 37, n. 9, p. 2173–2190, 1973. ISSN: 0016-7037. DOI: [https://doi.org/10.1016/0016-7037\(73\)90015-X](https://doi.org/10.1016/0016-7037(73)90015-X). Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/001670377390015X>.
- ZARTMAN, ROBERT; HAINES, Sara. The plumbotectonic model for Pb isotopic systematics among major terrestrial reservoirs — A case for bi-directional transport. **Geochimica et Cosmochimica Acta**, [S. l.], v. 7037, n. June 1988, p. 1327–1339, 1988. DOI: 10.1016/0016-7037(88)90204-9.

## ANEXO A – Submissão ao Journal of Geochemical Explorations

### Antropogenic versus geogenic Pb isotope in sea urchin spines (Echinodermata) from Trindade Island: Implications on South Atlantic Ocean signature

--Manuscript Draft--

<b>Manuscript Number:</b>	
<b>Article Type:</b>	Research Paper
<b>Keywords:</b>	South Atlantic Ocean; Pristine Environment; Sea Urchins Spines; Pb isotopes; LA-ICP-MS; Trindade Island
<b>Corresponding Author:</b>	Mauro Geraldes State University of Rio de Janeiro Rio de Janeiro, Brazil
<b>First Author:</b>	Isabella Robert Rodrigues, Master
<b>Order of Authors:</b>	Isabella Robert Rodrigues, Master  Anderson Costa dos Santos  Maria Virginia Alves Martins, Dr  Lucas Guimarães Pereira Monteiro, Mr  Luiz Felipe Romero, Mr  Armando Dias Tavares, Dr  Mauro Geraldes
<b>Abstract:</b>	This work reports Pb isotopic data carried out by <i>Laser Ablation Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry</i> , (LA-ICP-MS) obtained in sea-urchin spines from the Tartaruga and Príncipe beaches from Trindade Island (Brazil, South Atlantic Ocean). The selected organisms are abundantly present in marine environments, including in this pristine area which is one of the very few sites with little influence from human activity. Their carbonate spines can be analyzed by LA-ICP-MS using carbonate reference material (e.g. ,NIST 610 and NIST 612). In order to assess the quality of marine environments using lead isotopes through biogenic records, this work presents the first results of Pb isotopes for sea-urchins and results vary from 1.240 to 1.309 for $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$ and, from 2.120 to 2.232, for the $^{208}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$ . The rocks of the Trindade Island have an isotopic composition changing between 1.184 and 1.247, for the $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$ ratio, and between 2.035 to 2.080 for the $^{208}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$ ratio. The results suggest that the sea urchins spines isotopic values were mainly influenced by the local fuel burning generator (Tartaruga beach) and represent the South Atlantic Ocean signature (Príncipe beach). Results reveal the Brazil Current Pb isotope signature identifying background values in biogenic materials in pristine environment.
<b>Suggested Reviewers:</b>	Rodolfo Jose Angulo, PhD Professor, UFPR: Universidade Federal do Paraná angulo@gmail.com Prof. Angulo works on Trindade Island

## ANEXO B – Manuscrito aceito para revisão do editor

23/06/2021

Gmail - Fwd: Submission to Journal of Geochemical Exploration - manuscript number



Isabella Robert <irrgeologia@gmail.com>

### Fwd: Submission to Journal of Geochemical Exploration - manuscript number

Mauro Geraldes <mauro.geraldes@gmail.com>  
Para: Isabella Robert <irrgeologia@gmail.com>, Virginia Martins <virginia.martins@ua.pt>

23 de maio de 2021 18:20

O Editor aceitou o manuscrito.

Mauro

----- Forwarded message -----

De: Journal of Geochemical Exploration <em@editorialmanager.com>  
Data: dom, 23 de maio de 2021 5:50 AM  
Subject: Submission to Journal of Geochemical Exploration - manuscript number  
To: Mauro Geraldes <geraldes@uerj.br>

"This is an automated message."

Manuscript Number: GEXPLO-D-21-00213

Anthropogenic versus geogenic Pb isotope in sea urchin spines (Echinodermata) from Trindade Island: Implications on South Atlantic Ocean signature

Dear Professor Geraldes,

Your above referenced submission has been assigned a manuscript number: GEXPLO-D-21-00213.

To track the status of your manuscript, please log in as an author at <https://www.editorialmanager.com/gexplo/>, and navigate to the "Submissions Being Processed" folder.

Thank you for submitting your work to this journal.

Kind regards,  
Journal of Geochemical Exploration

More information and support

You will find information relevant for you as an author on Elsevier's Author Hub: <https://www.elsevier.com/authors>

FAQ: How can I reset a forgotten password?  
[https://service.elsevier.com/app/answers/detail/a\\_id/28452/supporthub/publishing/lw/editorial+manager/](https://service.elsevier.com/app/answers/detail/a_id/28452/supporthub/publishing/lw/editorial+manager/)

For further assistance, please visit our customer service site: <https://service.elsevier.com/app/home/supporthub/publishing/>. Here you can search for solutions on a range of topics, find answers to frequently asked questions, and learn more about Editorial Manager via interactive tutorials. You can also talk 24/7 to our customer support team by phone and 24/7 by live chat and email.

In compliance with data protection regulations, you may request that we remove your personal registration details at any time. (Use the following URL: <https://www.editorialmanager.com/gexplo/login.asp?a=1>). Please contact the publication office if you have any questions.