

COMPOSIÇÃO ISOTÓPICA DE CARBONO E OXIGÊNIO DE CONCHAS DE PELECÍPODOS DO LITORAL BRASILEIRO E SEU SIGNIFICADO AMBIENTAL \*

J. R. M. DA SILVA  
Pós Graduando do Instituto  
de Geociências, USP  
K. SUGUIO  
Departamento de Paleontologia  
e Estratigrafia

E. SALATI  
Centro de Energia Nuclear na  
Agricultura (CENA) - Piracicaba,  
São Paulo

ABSTRACT

J.R.M. da Silva, J. Suguio and E. Salati – Carbon and oxygen isotopic composition of pelecypod shells of the Brazilian coastline and their environmental significance – Bol. IG, Instituto de Geociências, USP., V. 10: 79-90, 1979

Carbon and oxygen isotopic compositions have been determined on modern pelecypod shells and ancient pelecypod shells whose ages had been measured by the radiocarbon method.

The modern shells collected along the Brazilian coastline in order to identify possible isotopic composition trends in the shells of the pelecypods living along this coastline. The ancient pelecypod shells were collected mostly from the Cananéia-Iguape coastal plain (State of São Paulo). The isotopic composition ratios of these samples can be correlated with sea-level fluctuations during the Holocene, whose transgressive and regressive phases left their own typical isotopic compositions imprinted on these shells. Some samples of freshwater pelecypod shells were also analysed to establish the limites of  $\delta C^{13}$  and  $\delta O^{18}$  in fluvial and lacustrine environments.

The analytical results showed that isotopic composition can be used to distinguish between pelecypod shells in freshwater environments from those in saltwater environments, as previously has been verified elsewhere. This fact demonstrates that biological control of the isotopic fractionation mechanisms may be overridden by environmental controls.

RESUMO

Foram determinadas as composições isotópicas de carbono e oxigênio de conchas calcárias de pelecípodos marinhos atuais e antigos de idades medidas pelo método do radiocarbono.

As amostras atuais foram coletadas ao longo do litoral brasileiro para identificar possíveis variações isotópicas impressas nas conchas de pelecípodos nesta área. As amostras de pelecípodos marinhos antigos foram coletadas, na sua maioria, na planície Cananéia-Iguape, Estado de São Paulo. Os valores de composições isotópicas destas amostras são correlacionáveis às oscilações do nível do mar durante o Holoceno, cujas fases transgressivas e regressivas imprimiram características isotópicas nas conchas dos moluscos. Foram também analisadas amostras de conchas de pelecípodos atuais de água doce para se determinar os limites de  $\delta C^{13}$  e de  $\delta O^{18}$  de ambientes fluviais e lacustres.

Os resultados obtidos demonstram que as composições isotópicas separam as conchas de moluscos de ambientes marinhos dos de ambientes continentais em grupos bem distintos, como havia sido previamente verificado alhures. Este fato demonstra que o controle biológico é superado pelo controle ambiental nos mecanismos de fracionamento isotópico.

\* Realizado com auxílio do Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPq).

## INTRODUÇÃO

### Comportamento Isotópico do Carbono

Os dois principais reservatórios de carbono na natureza são a biosfera e os carbonatos, que se encontram isotopicamente separados por dois mecanismos diferentes de reação:

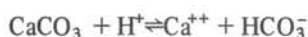
a) *Efeito cinético durante a fotossíntese* —

Por este mecanismo ocorre um enriquecimento preferencial do isótopo  $C^{12}$  nos materiais orgânicos sintetizados por vegetais.

b) *Efeito do processo de equilíbrio* — O sistema  $CO_2 - HCO_3^- - CaCO_3$  do oceano encontra-se em processo de equilíbrio que favorece a presença de  $C^{13}$  no bicarbonato, pois o  $CO_2$  portador de isótopo pesado requer maior energia para voltar à atmosfera.

Análises efetuadas por KEELING (1958, 1961) demonstraram que o  $CO_2$  atmosférico puro tem valor de  $\delta C^{13}$  igual a  $-7$  por mil. Valores mais negativos são devidos à mistura com dióxido de carbono orgânico, derivado da respiração dos vegetais e decaimento do húmus. Por outro lado, o valor de  $\delta C^{13}$  das plantas terrestres é da ordem de  $-11$  por mil (PDB) para as gramíneas tropicais (ciclo fotossintético Hatch-Slack) e de  $-26$  por mil (PDB) para as plantas arbóreas e gramíneas de clima temperado (ciclo fotossintético Calvin-Benson). Portanto, durante a assimilação de  $CO_2$  atmosférico vegetal ocorre um enriquecimento da ordem de  $-4$  até cerca de  $-19$  por mil, devido ao efeito cinético.

O  $\delta C^{13}$  de bicarbonato marinho, em equilíbrio com o  $CO_2$  atmosférico, situa-se entre  $+1,0$  e  $+2,0$  por mil, dependendo da temperatura, mas o teor de bicarbonato observado em águas superficiais e subterrâneas é duas a cinco vezes maior. De acordo com VOGEL e EHHALT (1963) isto se deve ao carbono encontrado nas camadas do solo, onde processos como o decaimento do húmus e a respiração das raízes, produzem  $CO_2$  que se dissolve na água edáfica e subterrânea. A etapa seguinte na formação do bicarbonato é a dissolução de camadas profundas de calcário pela ação de  $CO_2$  dissolvidos na água pelas reações:



Por estas reações observa-se que uma molécula de  $CO_2$  ( $\delta C^{13} = -24,5$  por mil), proveniente do decaimento do húmus e uma molécula de  $CaCO_3$  ( $\delta C^{13} = 1,5$  por mil), produzem dois íons bicarbonatos com  $\delta C^{13}$  com valor médio de  $-11,5$  por mil.

O fato tem profunda implicação no estudo de água subterrânea, pois o teor de  $C^{14}$  será também alterado, tornando falsa a idade do lençol subterrâneo determinada pelo radiocarbono. Assim, a determinação da composição isotópica do carbonato é um instrumento valioso na interpretação da idade da água subterrânea.

Admitindo-se um estado de equilíbrio isotópico, começando com um bicarbonato formado nas condições descritas anteriormente, o valor normal para calcários marinhos varia entre  $0$  e  $+3$  por mil. Para os calcários de água doce o valor de  $\delta C^{13}$  estaria entre  $-10$  e  $-13$  por mil.

### Comportamento Isotópico do Oxigênio

Durante a evaporação da água do mar o vapor sofre um empobrecimento relativo em  $O^{18}$ , ficando  $13$  por mil mais leve que a água do oceano (CRAIG e GORDON, 1965). A composição isotópica de oxigênio da água depende dos seguintes fatores:

a) *Efeito de latitude* — A principal fonte de vapor de água para a atmosfera é a região aquecida do oceano representada pelo equador térmico (MOOK, 1968). Para explicar o efeito isotópico observado na precipitação pluvial, EPSTEIN (1956) propôs um modelo, pelo qual a precipitação é descrita como "Condensação de RAYLEIGH". A condensação ocorre em condições de equilíbrio isotópico, de forma que a parte residual não evaporada será relativamente enriquecida e o vapor relativamente empobrecido em  $O^{18}$ . Através de evaporações e precipitações sucessivas o vapor e o respectivo precipitado serão progressivamente empobrecidos em  $O^{18}$  a medida que se afasta do equador térmico.

b) *Efeito de altitude* — Um mecanismo semelhante ao do efeito de latitude provoca uma perda crescente em  $O^{18}$  com o aumento proporcional de altitude, principalmente em regiões muito acidentadas.

## COMPOSIÇÃO ISOTÓPICA DE CARBONO E OXIGÊNIO DE CONCHAS DE PELECÍPODOS

c) *Efeito continental (de longitude)* — Este é o mecanismo pelo qual o conteúdo em  $O^{18}$  diminui com o progressivo afastamento de linha de costa.

Pelos mecanismos expostos acima, pode-se esquematizar a distribuição isotópica de oxigênio da seguinte maneira: as águas continentais de superfície contém menos  $O^{18}$  que a água do mar; e, sobre o continente, a diferença aumenta à medida que o vapor se desloca para o interior continental.

Quando ocorre uma lenta precipitação de carbonato de cálcio, como acontece durante a formação de conchas calcárias de moluscos, o conteúdo de  $O^{18}$  de carbonato formado depende do conteúdo de  $O^{18}$  e da temperatura da água, de modo que a diferença entre os valores de  $\delta O^{18}$  de carbonato e da água é determinada somente pela temperatura (MOOK, op. cit.).

Os autores agradecem ao Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPq) pelo auxílio financeiro. Agradecimentos são também devidos aos doutores Luís Carlos Moreira Leme e Lícia Maria Penna-Neme do Museu de Zoologia da Universidade de São Paulo e às professoras Inga Ludmila Veitenheimer-Mendes e Maria Cristina D. Mansur do Museu de Ciências Naturais da Fundação Zoobotânica do Rio Grande do Sul pela classificação taxonômica dos pelecípodos estudados. Além das amostras coletadas pelos autores (KS e JRMS), vários pesquisadores como Dr. Ivan de Medeiros Tinoco do Departamento de Geociências da Universidade Federal de Pernambuco, Dra. Elena Franzinelli do Departamento de Geociências da Universidade Federal do Amazonas, Prof. G. Leonardi e Prof. Henrique C. Fensterseifer da Universidade do Vale do Rio dos Sinos, atenderam ao pedido dos autores enviando amostras de conchas de pelecípodos de vários pontos do litoral brasileiro.

### ANÁLISES ISOTÓPICAS

#### Método utilizado para análises isotópicas

O dióxido de carbono das amostras foi extraído segundo o método de McCREA (1950), empregando-se ácido fosfórico em concentração igual ou superior a 95%.

As análises isotópicas de dióxido de carbono produzido pelas amostras foram realiza-

das por um espectrômetro de massa Varian Mat, modelo CH-4 dos laboratórios do CENA.

Os valores obtidos foram expressos em termos de  $\delta$ , tomando-se como padrão o PDB Chicago, segundo a fórmula:

$$\delta(^{\circ}/\infty) = \frac{R_{(\text{amostra})} - R_{(\text{padrão})}}{R_{(\text{padrão})}} \times 1000$$

onde:  $R = C^{13}/C^{12}$  ou  $O^{18}/O^{16}$ .

Cada amostra foi analisada pelo menos duas vezes. Sobre as médias encontradas, como resultado das medidas, foram aplicadas as correções para influência de  $O^{17}$  sobre  $\delta C^{13}$  e para influência do  $C^{13}$  sobre  $\delta O^{18}$ . Nestas correções foram adotadas as equações do CRAIG (1957):

$$\begin{aligned} \delta C^{13} &= 1,0676 \pm 0,0338 \delta O^{18} \\ \delta O^{18} &= 1,0014 \pm 0,009 \delta C^{13} \end{aligned}$$

#### Tratamento prévio das amostras

A presença de matéria orgânica no material a ser analisado deve ser evitada, pois pode alterar os valores de  $\delta C^{13}$  e  $\delta O^{18}$  das amostras.

A matéria orgânica foi eliminada por um processo de tratamento prévio levado a efeito em uma linha de purificação, montada no Laboratório de Radiocarbono do Centro de Pesquisas Geocronológicas do Instituto de Geociências da Universidade de São Paulo (Fig. 1).

Para ressaltar a necessidade desta purificação algumas amostras foram analisadas sem e com tratamento prévio. Os resultados da tabela I mostram as diferenças verificadas entre os valores de  $\delta C^{13}$  e de  $\delta O^{18}$  de uma mesma amostra, sem e com tratamento prévio. (Tab. I).

No sentido de se verificar a eficiência do tratamento prévio utilizado foram escolhidas, ao acaso, algumas amostras que tiveram as operações de laboratório repetidas, desde o aquecimento térmico até a análise isotópica realizada pelo espectrômetro. Os resultados obtidos nessas repetições podem ser comparados nas tabelas II, III e IV, nas quais as amostras e suas análises repetidas são denominadas A e B, respec-

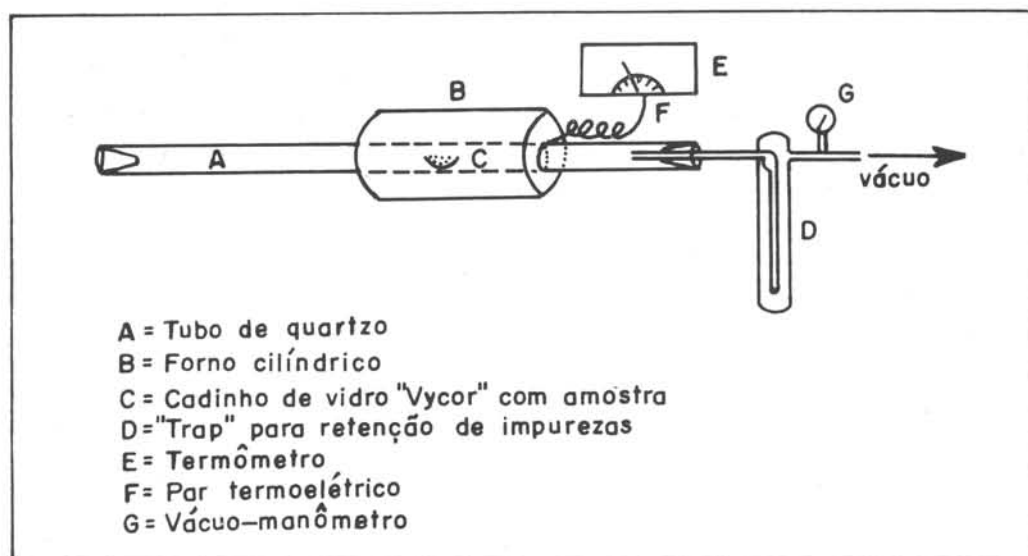


Fig. 1 — Esquema da linha de purificação para eliminação de matéria orgânica das conchas

Tabela I — Comparação entre os valores de  $\delta C^{13}$  e  $\delta O^{18}$  das amostras sem tratamento (1) e com tratamento (2)

Local de coleta	Classificação	1		2	
		$\delta C^{13}$	$\delta O^{18}$	$\delta C^{13}$	$\delta O^{18}$
Praia de Janga (PE)	<i>Anomalocardia brasiliana</i>	+0,45	-0,84	-0,75	-1,86
Praia de Janga (PE)	<i>Tivela mactroides</i>	+1,04	-0,67	+0,51	-0,91
Lagoa Juparanã (ES)	<i>Anodontites exoticus exoticus</i>	-14,47	-2,41	-8,94	-3,27
Morro da Enseada (SP)	<i>Anadara brasiliana</i>	-0,67	-0,49	-1,64	-1,04

tivamente. A amostra KJR-41/A ( $\delta C^{13} = +0,06\text{‰}$ ) foi repetida na amostra KJR-41/B ( $\delta C^{13} = -0,11\text{‰}$ ) e a diferença entre os valores de composição isotópica, tanto para o carbono como para oxigênio, estão dentro do erro experimental admissível.

Os resultados de determinações isotópicas e os dados de coleta das amostras encontram-se nas tabelas II, III e IV.

## INTERPRETAÇÃO DOS RESULTADOS E CONSIDERAÇÕES FINAIS

### Amostras de Ambientes Marinhos e Mistos Atuais

#### a) Carbono

As amostras KJR-01 e KJR-02, ambas de *Chione pectorina*, são constituídas de conchas de pelecípodos de habitat tipicamente marinho.

COMPOSIÇÃO ISOTÓPICA DE CARBONO E OXIGÊNIO DE CONCHAS DE PELECÍPODOS

Tabela II — Amostras de Ambientes Marinhos ou Mistos Atuais

Local de coleta	Classificação	Amostra (N <sup>o</sup> )	Latitude aproximadas	Longitude aproximadas	Determinações	$\delta^{13}\text{C}\text{‰}$ (médio)	$\delta^{18}\text{O}\text{‰}$ (médio)
Marudá (150 km NNE de Belém)	<i>Chione pectorina</i>	KJR-01	00° 55'S	47° 38'W	02	-3,85	-3,23
Marudá (150 km NNE de Belém)	<i>Chione pectorina</i>	KJR-02	00° 55'S	47° 38'W	02	-3,85	-3,23
Praia do Morro Branco 190 km E de Fortaleza	<i>Crassostrea (?) rhizophorae</i>	KJR-03	03° 45'S	38° 30'W	02	-4,76	-0,84
Praia do Morro Branco 190 km E de Fortaleza	<i>Anadara notabilis</i>	KJR-04	03° 45'S	38° 30'W	02	+0,48	-0,95
Praia do Morro Branco 190 km E de Fortaleza	<i>Iphigenia brasiliana</i>	KJR-05	03° 45'S	38° 30'W	02	-0,02	-0,60
Praia do Futuro Fortaleza	<i>Anomalocardia brasiliana</i>	KJR-06	03° 42'S	38° 33'W	02	-0,38	-0,48
Laguna Guarairas 50 km Sul de Natal	<i>Anomalocardia brasiliana</i>	KJR-07	06° 10'S	35° 05'W	02	-0,49	-1,22
Praia de Tambaú João Pessoa	<i>Tivela mactroides</i>	KJR-08	07° 07'S	34° 50'W	02	+1,12	-1,07
Praia de Tambaú João Pessoa	<i>Iphigenia brasiliana</i>	KJR-09	07° 07'S	34° 50'W	02	+0,61	-0,88
Praia de Janga Pernambuco	<i>Anomalocardia brasiliana</i>	KJR-10	07° 56'S	34° 51'W	02	-0,75	-1,36
Praia de Janga Pernambuco	<i>Mactra iheringi</i>	KJR-11	07° 56'S	34° 51'W	02	+1,39	-0,90
Praia de Janga Pernambuco	<i>Tivela mactroides</i>	KJR-12	07° 56'S	34° 51'W	02	+0,51	-0,91
Praia de Janga Pernambuco	<i>Phacoides pectinatus</i>	KJR-13	07° 56'S	34° 51'W	02	-2,39	-0,58
Praia do Rio Doce S.J. Coroa Grande (PE)	<i>Iphigenia brasiliana</i>	KJR-14	07° 58'S	34° 52'W	02	-0,10	-1,03
Praia de Piedade, ao S. da foz Rio Jaboatão (PE)	<i>Tivela mactroides</i>	KJR-15	08° 11'S	34° 55'W	02	+1,30	-1,48
Praia de Piedade, ao S. da foz Rio Jaboatão (PE)	<i>Anadara brasiliana</i>	KJR-16	08° 11'S	34° 55'W	02	+0,18	-0,78
Palame – Bahia	<i>Anadara brasiliana</i>	KJR-17	12° 03'S	37° 42'W	02	-0,20	-0,89
Praia S. Tomé de Parípi – Salvador – Bahia	<i>Iphigenia brasiliana</i>	KJR-18	13° 00'S	38° 30'W	02	-1,76	-0,42
Valença – Bahia	<i>Phacoides pectinatus</i>	KJR-19	13° 24'S	39° 05'W	02	-2,53	-0,99
Valença – Bahia	<i>Iphigenia brasiliana</i>	KJR-20	13° 24'S	39° 05'W	02	-0,61	-1,34
Valença – Bahia	<i>Iphigenia brasiliana</i>	KJR-21	13° 24'S	39° 05'W	02	-0,61	-1,34
Guarapari – E. Santo	<i>Perna-perna</i>	KJR-24	20° 40'S	41° 30'W	02	-0,41	-0,66
Praia de Macaé (RJ)	<i>Glycymeris longior</i>	KJR-25	22° 22'S	41° 45'W	03	+2,65	+0,45
Praia de Macaé (RJ)	<i>Phacoides pectinatus</i>	KJR-26	22° 22'S	41° 45'W	02	-0,81	-0,18
Praia de Macaé (RJ)	<i>Perna-perna</i>	KJR-27	22° 22'S	41° 45'W	02	-0,01	-0,60
Praia do Frade (RJ)	<i>Anomalocardia brasiliana</i>	KJR-28	23° 04'S	43° 04'W	02	+0,74	-2,08
Terminal da Baía da Ilha Grande (RJ)	<i>Crassostrea (?) rhizophorae</i>	KJR-29	23° 17'S	44° 31'W	02	+0,57	-1,33
Praia Dura – Ubatuba São Paulo	<i>Anomalocardia brasiliana</i>	KJR-30	23° 26'S	45° 04'W	02	+0,41	-1,69
Praia Dura – Ubatuba São Paulo	<i>Sanguinolaria cruenta</i>	KJR-31/A	23° 26'S	45° 04'W	02	+1,03	-1,12
Praia Dura – Ubatuba São Paulo	<i>Sanguinolaria cruenta</i>	KJR-31/B	23° 26'S	45° 04'W	02	+1,20	-1,04
Praia Dura – Ubatuba São Paulo	<i>Anadara brasiliana</i>	KJR-32	23° 26'S	45° 04'W	03	-1,14	-1,04
Planície de Maresias São Paulo	<i>Anadara ovalis</i>	KJR-33	23° 49'S	45° 25'W	02	+0,60	-0,57

Tabela II – (cont.)

Planície de Maresias São Paulo	<i>Anadara brasiliana</i>	KJR-34	23°49'S	45°25'W	02	-0,53	-1,01
Planície de Maresias São Paulo	<i>Anamalocardia brasiliana</i>	KJR-35	23°49'S	45°25'W	02	-0,56	-0,19
Morro da Enseada Bertioga – São Paulo	<i>Tivela mactroides</i>	KJR-36-1	23°51'S	46°06'W	02	+0,85	-1,80
Morro da Enseada Bertioga – São Paulo	<i>Anadara brasiliana</i>	KJR-36-2	23°51'S	46°03'W	02	-1,64	-1,04
Praia do Leste Paraná	<i>Mulinia guadelupensis</i>	KJR-43/A	25°43'S	48°28'W	02	-0,48	-0,61
Praia do Leste Paraná	<i>Mulinia guadelupensis</i>	KJR-43/B	25°43'S	48°28'W	02	-0,48	-0,61
Praia do Leste Paraná	<i>Anadara brasiliana</i>	KJR-44/A	25°43'S	48°28'W	02	-0,69	-1,22
Praia do Leste Paraná	<i>Anadara brasiliana</i>	KJR-44/B	25°43'S	48°28'W	02	-0,69	-1,22
Praia de Guaratuba Paraná	<i>Mulinia sp</i>	KJR-45	25°51'S	48°34'W	02	-0,20	-0,42
Praia de Guaratuba Paraná	<i>Anadara brasiliana</i>	KJR-46	25°51'S	48°34'W	03	-1,24	-0,91
Praia de Cassino R. G. Sul	<i>Aniantis purpurata</i>	KJR-47/A	32°02'S	52°06'W	02	+0,06	-0,96
Praia de Cassino R. G. Sul	<i>Amiantis purpurata</i>	KJR-47/B	32°02'S	52°06'W	02	-0,11	-1,18
Praia de Cassino R. G. Sul	Familia Olividae <i>Olivancillaria urceus</i>	KJR-48	32°02'S	52°06'W	02	+1,10	-0,44
Praia de Cassino R. G. Sul	<i>Trachycardium maricatum</i>	KJR-49/A	32°02'S	52°06'W	02	+0,02	-0,72
Praia de Cassino R. G. Sul	<i>Trachycardium maricatum</i>	KJR-49/B	32°02'S	52°06'W	02	+0,02	-0,72
Praia de Cassino R. G. Sul	Familia Olividae <i>Olivancillaria vesica auricularia</i>	KJR-50/A	32°02'S	52°06'W	02	+1,89	-0,35
Praia de Cassino R. G. Sul	Familia Olividae <i>Olivancillaria vesica auricularia</i>	KJR-50/B	32°02'S	52°06'W	02	+1,48	-0,94
Praia de Cassino R. G. Sul	<i>Chlamys tehuelchus</i>	KJR-51	32°02'S	52°06'W	02	+1,59	+0,03
Média encontrada para as amostras marinhas atuais						-0,23	-0,97

Todavia, estas amostras procedem do interior do continente a uma certa distância da costa. Porém, ainda deve ser uma região que apresenta características marinhas, o que justifica a presença desta espécie de molusco no local. Por outro lado, os valores de  $\delta C^{13}$  demonstram forte influência continental através do carbono derivado da matéria vegetal deste am-

biente. Do mesmo modo, a amostra KJR-03 apresenta composição isotópica de carbono bastante rica em  $C^{12}$ . Isto pode ser devido à grande contribuição de carbono derivado da respiração das raízes e da decomposição das plantas em regiões de mangue onde a *Crassostrea (?) rhizophorae* pode ser encontrada com frequência.

COMPOSIÇÃO ISOTÓPICA DE CARBONO E OXIGÊNIO DE CONCHAS DE PELECÍPODOS

Tabela III – Amostras de Ambientes Continentais Atuais

Local de Coleta	Classificação	Amostra (N <sup>o</sup> )	Latitude aproximados	Longitude	Deter- mina- ções	$\delta^{13}\text{C}\text{‰}$ (médio)	$\delta^{18}\text{O}\text{‰}$ (médio)
Lagoa Juparanã Esp. Santo	<i>Anodontites exoticus exoticus</i>	KJR-22/A	19° 21' S	40° 05' W	02	-8,94	-3,27
Lagoa Juparanã Esp. Santo	<i>Anodontites exoticus exoticus</i>	KJR-22/B	19° 21' S	40° 05' W	02	-8,92	-3,27
Lagoa Juparanã Esp. Santo	<i>Ampullaria caniculata</i>	KJR-23	19° 21' S	40° 05' W	02	-4,91	-2,41
Represa Guarapiranga São Paulo – SP	Existem dúvidas; exemplares jovens	KJR-42	23° 20' S	46° 42' W	02	-9,14	-6,01
Praia Azul – Americana – SP	<i>Diplodon rotundus gratus</i>	LJR-41/A	22° 43' S	47° 19' W	02	-10,03	-6,95
Praia Azul – Americana – SP	<i>Diplodon rotundus gratus</i>	KJR-41/B	22° 43' S	47° 19' W	02	-10,31	-6,68
Ilha do Paredão Serrana – SP	<i>Castalia undosa undosa</i>	KJR-37	21° 10' S	47° 33' W	02	-6,10	-6,86
Represa Barra Bonita – SP	<i>Anodontites trapesiales forbesianus</i>	KJR-39/A	22° 30' S	48° 35' W	02	-7,74	-6,48
Represa Barra Bonita – SP	<i>Anodontites trapesiales forbesianus</i>	KJR-39/B	22° 30' S	48° 35' W	02	-7,69	-6,34
Represa Barra Bonita – SP	Familia Pilidae	KJR-40	22° 30' S	48° 35' W	02	-8,94	-5,92
Garça – SP	<i>Pemacea sp Diplodon rotundus gratus</i>	KJR-38	22° 13' S	49° 40' W	02	-4,05	-6,94
Média dos valores encontrados para Amostras Continentais:						-7,88	-5,56

Excetuando-se as amostras KJR-01, KJR-02 e KJR-03, que apresentam valores anômalos, todas as demais amostras estudadas de ambiente marinho exibem valores de composição isotópica de carbono situados entre:

$$-2,53\text{‰} + \delta\text{C}^{13}$$

$$-2,53\text{‰} \leq \delta\text{C}^{13} \leq + 2,65\text{‰}.$$

Para todas as amostras marinhas analisadas a composição isotópica de carbono não mostra qualquer regularidade, não sendo possível, em nosso trabalho, definir um padrão de variação regular para os isótopos de carbono ao longo do litoral.

Isto já era esperado, uma vez que os mecanismos de fracionamento isotópico do carbono dependem do fracionamento cinético durante a fotossíntese e do efeito do processo de equilíbrio do sistema  $\text{CO}_2$  (dissolvido)  $\rightleftharpoons$   $\text{HCO}_3$  (aq.)  $\rightleftharpoons$   $\text{CaCO}_3$  (s.). Assim, o fraciona-

mento não é controlado por efeitos vitais ou geográficos. O que se observa claramente é um controle ambiental agindo sobre o fracionamento isotópico do carbono, fato que será discutido adiante.

b) Oxigênio

As amostras de ambientes marinhos e mistos, estudadas neste trabalho, apresentam composição isotópica de oxigênio situada entre os extremos:

$$- 2,08\text{‰} \leq \delta\text{O}^{18} \leq + 0,45\text{‰}.$$

Já foi visto que os fatores que atuam sobre o fracionamento isotópico do oxigênio são: altitude, latitude, longitude e temperatura do local da amostragem. Considerando-se que todas as amostras marinhas foram coletadas ao nível do mar, o fator altitude não deverá influir na composição isotópica de oxigênio das amostras analisadas.

Tabela IV – Amostras de Ambientes Marinhos e Mistos Antigos

Amostra (N <sup>o</sup> )	Idade em anos B.P.	Laboratório de datação	Local de coleta		coleta no	$\delta^{13}\text{C}\text{‰}$ (médio)	$\delta^{18}\text{O}\text{‰}$ (médio)	Classificação
			Latitude	Longitude	sambaqui			
A-291	640±80	Ba-453	23°38'S	45°26'W	ostra in situ	-0,53	-1,34	<i>Crassostrea (?) rhizophorae</i>
A-65	1140±90	Ba-295	25°04'S	48°02'W	próximo à base	-4,14	-2,16	<i>Phacoides pectinatus</i>
A-69/A	1460±90	Ba-293	25°00'S	48°00'W	base	-4,47	-2,08	<i>Phacoides pectinatus</i>
A-69/B	1460±90	Ba-293	25°00'S	48°00'W	base	-2,43	-2,48	<i>Crassostrea (?) rhizophorae</i>
A-81	1850±100	Gif-3643	25°01'S	48°02'W	base	-3,03	-1,99	<i>Crassostrea (?) rhizophorae</i>
A-178/A	2390±100	Gif-3647	24°03'S	48°03'W	base	-0,59	-1,79	<i>Macoma contracta</i>
A-178/B	2390±100	Gif-3647	24°03'S	48°03'W	base	-1,30	-2,32	<i>Iphigenia brasiliana</i>
A-290	2565±90	Ba-452	23°38'S	45°26'W	conchas in situ	-2,15	-1,49	<i>Phacoides pectinatus</i>
A-149/A	3090±100	Gif-3645	24°58'S	47°51'W	base	-2,47	-1,61	<i>Crassostrea (?) rhizophorae</i>
A-149/B	3090±100	Gif-3645	24°58'S	47°51'W	base	-3,37	-2,23	<i>Anomalocardia brasiliana</i>
A-11/A	3100±90	Ba-285	24°58'S	47°53'W	base	-2,30	-1,44	<i>Crassostrea (?) rhizophorae</i>
A-11/B	3100±90	Ba-285	24°58'S	47°53'W	base	-2,50	-1,91	<i>Anomalocardia brasiliana</i>
A-25	3250±90	Ba-286	24°05'S	48°01'W	flanco	+0,09	-2,08	<i>Anomalocardia brasiliana</i>
A-125	3790±110	Gif-3642	24°28'S	47°20'W	flanco	-1,90	-2,98	<i>Anomalocardia brasiliana</i>
A-29	3790±110	Gif-3437	25°09'S	48°02'W	base	-1,51	-1,81	Fragmentos de ostras
A-3	4340±110	Gif-3435						
	4250±90	Ba-302	25°01'S	47°55'W	base	-1,90	-1,47	<i>Crassostrea (?) rhizophorae</i>
A-229	4340±100	Ba-328	24°00'S	46°26'W	base	-1,91	-1,18	<i>Crassostrea (?) rhizophorae</i>
A-175B1	4560±110	Gif-3646	24°27'S	47°13'W	próximo à base	-0,76	-2,64	<i>Anomalocardia brasiliana</i>
A-175B2	4560±110	Gif-3646	24°27'S	47°13'W	próximo à base	-1,31	-1,73	<i>Crassostrea (?) rhizophorae</i>
A-121	4750±100	Gif-3641	24°30'S	47°28'W	próximo à base	-5,59	-3,24	<i>Crassostrea (?) rhizophorae</i>
A-30	4920±100	I-9186	25°02'S	47°58'W	base	-1,04	-1,59	<i>Anomalocardia brasiliana</i>
A-140	5040±110	Ba-295	24°37'S	47°45'W	base	-4,13	-3,16	<i>Crassostrea (?) rhizophorae</i>
A-89	5410±110	Gif-3444	25°00'S	47°02'W	conchas in situ	-0,54	-1,13	<i>Anomalocardia brasiliana</i>
A-302	6725±170	Ba-456	23°41'S	45°28'W	conchas in situ	-1,66	-1,86	<i>Anomalocardia brasiliana</i>
A-300	6745±170	Ba-445	23°40'S	45°28'W	conchas in situ	-1,46	-2,18	<i>Anomalocardia brasiliana</i>
Média dos valores encontrados para as amostras marinhas antigas:						-2,12	-2,00	

Obs: Os Laboratórios de Datação são:

Ba: Laboratório de Física Nuclear Aplicada – U. F. da Bahia, Salvador – Bahia

Gif: Laboratoire de Radiocarbone – Gif-sur-Yvette – França

I: Isotopes – Estados Unidos



## COMPOSIÇÃO ISOTÓPICA DE CARBONO E OXIGÊNIO DE CONCHAS DE PELECÍPODOS

O oceano é a grande fonte de vapor de água para a atmosfera e durante a evaporação ocorre o fracionamento isotópico do oxigênio. Na faixa estudada do litoral, o efeito de longitude também não deverá estar registrado no conteúdo isotópico de oxigênio das conchas.

Deste modo, somente os efeitos de latitude e de temperatura é que poderiam afetar a composição isotópica de oxigênio dessas amostras.

O efeito de latitude tem origem no equador térmico terrestre representado pela zona que, nos dois hemisférios recebe, durante o verão, os raios solares perpendiculares à superfície. Este equador térmico representa a região do oceano que, por ser mais aquecida, é a grande fonte de vapor de água para a atmosfera.

Devido à inclinação do eixo terrestre e à alternância das estações do ano, o equador térmico abrange toda a região situada desde cerca de 23°30'S até cerca de 23°30'N. Tanto ao norte como ao sul desta faixa, as áreas adjacentes são aquecidas e esta característica diminui à medida que se afasta deste equador.

Em nosso trabalho as amostras marinhas analisadas são procedentes de latitudes entre 00°55'S e 32°02'S. As amostras coletadas ao sul do Estado do Paraná e no Rio Grande do Sul, teoricamente fora do equador térmico, parecem ainda estar sob a sua influência, não apresentando composições isotópicas diferenciadas das demais. Por esta razão, o efeito de latitude provavelmente poderia ser notado na análise isotópica de oxigênio de amostras de conchas de moluscos coletados na costa atlântica do Uruguai e Argentina.

Além disso, as amostras coletadas entre o Terminal da Baía da Ilha Grande (KJR-29) da Petrobrás S/A até o morro da Enseada em Bertoga (KJR-36/2) apresentam, em sua maioria, valores de  $\delta O^{18}$  menores que  $-1,00\text{‰}$ , o que indica uma quantidade relativamente grande de isótopos leves de oxigênio em relação às amostras das regiões vizinhas. Esta faixa do litoral caracteriza-se por apresentar índices pluviométricos dos mais altos do Brasil. É provável que a escarpa da Serra do Mar esteja funcionando como um atenuador do fracionamento isotópico de oxigênio, ocorrido durante a evaporação da água do mar. Desta forma, o vapor de água da atmosfera, rica em  $H_2O^{16}$ ,

ao ganhar altitude e movimento rumo ao continente, quando teria início a ação do fator longitudinal de fracionamento, é barrado parcialmente pelo anteparo formado pela Serra do Mar. Adquirindo maiores altitudes, o vapor se condensa ao encontrar as camadas frias do ar. A precipitação subsequente devolve à zona costeira e ao oceano grande parte das moléculas que contém o isótopo  $O^{16}$ . Este mecanismo diminuiria o efeito do fracionamento original ocorrido durante a evaporação da água do oceano, o que justifica os valores de  $\delta O^{18}$  relativamente baixos encontrados para as amostras desta região.

### Amostras de Ambientes Continentais Atuais

#### a) Carbono

Ao contrário do que ocorre na tabela II, as amostras de ambientes continentais atuais de água doce foram coletadas em ordem crescente de longitude dos respectivos locais de coleta.

As amostras de ambientes continentais analisadas mostraram composição isotópica de carbono com valores situados entre  $-10,31\text{‰} \leq \delta C^{13} \leq -4,05\text{‰}$ . Percebe-se claramente que a composição isotópica de carbono das amostras de ambientes continentais representam uma classe bem diferenciada das amostras marinhas. Os valores de  $\delta C^{13}$ , bastante negativos, refletem forte contribuição de  $C^{12}O_2$  derivado da matéria orgânica vegetal. Este fenômeno é melhor entendido quando se segue o caminho das águas pluviais. Após a precipitação a chuva é infiltrada no solo, do qual retira o dióxido de carbono produzido pela respiração das raízes e do húmus. Em seguida, a água migra para o lençol subterrâneo que, exceto em casos especiais, está em contato com a água da superfície. O mecanismo aqui exposto explica a riqueza dos isótopos  $C^{12}$  nas águas dos rios e lagos e justifica os valores sempre negativos de  $\delta C^{13}$  das amostras coletadas nesses ambientes. Conseqüentemente, este efeito também poderá ser notado em amostras marinhas coletadas nas proximidades de desembocadura de rios.

Sabendo-se que nos corpos de águas continentais, somente o efeito do processo de equilíbrio produz o fracionamento isotópico de carbono, variações nos valores de  $\delta C^{13}$  podem ser encontradas em razão da maior ou menor contribuição do  $C^{12}O_2$  do húmus e dos vegetais nos locais amostrados.

#### b) Oxigênio

A composição isotópica de oxigênio nas amostras continentais analisadas varia entre  $-6,95\text{‰} \leq \delta O^8 \leq -2,41\text{‰}$ . Estes valores de  $\delta O^{18}$  demonstram claramente o controle exercido pelo efeito de longitude. Desta forma, o conteúdo isotópico revela que amostras coletadas em locais de maior longitude são relativamente mais ricas em  $O^{16}$  que as amostras coletadas em locais mais próximos à costa. Este padrão de distribuição dos isótopos de oxigênio tem origem na "destilação de RAYLEIGH", já descrita.

#### Amostras de Ambientes Marinhos e Mistos Antigos

##### a) Carbono

As amostras relacionadas na tabela IV fazem parte de um grupo maior de amostras utilizadas por MARTIN e SUGUIO (1976a), MARTIN e SUGUIO (1976b), SUGUIO e MARTIN (1975), SUGUIO e MARTIN (1976a), SUGUIO e MARTIN (1976b), SUGUIO e MARTIN (1976c), SUGUIO, MARTIN e FLEXOR (1976) e SUGUIO, MARTIN e FLEXOR (1977), para estudar as variações do nível do mar e a evolução da linha de costa e das planícies costeiras do litoral do Estado de São Paulo ocorridas durante o Quaternário.

As composições isotópicas de carbono das amostras não mostram um padrão de variação regular ao longo do tempo. Entretanto, quando os valores de  $\delta C^{13}$  dessas amostras são vistos em função da curva de variação do nível marinho esboçada por SUGUIO, MARTIN e FLEXOR (1977) importantes observações podem ser feitas. Nas amostras de pelecípodos que viveram durante a fase em que o nível do mar estava mais alto que o atual, os valores de  $\delta C^{13}$  são menos negativos que os valores de  $\delta C^{13}$  das amostras de conchas

de pelecípodos que viveram na época em que o nível do mar estava mais baixo que o atual, fato verificado também por FLEXOR et. al. (1978). Isto significa que durante as fases transgressivas predomina a influência marinha, mesmo sobre as amostras coletadas relativamente longe da atual linha da costa, cuja análise de composição isotópica fornece valores menos negativos de  $\delta C^{13}$ . Por outro lado, durante as fases regressivas, os valores de  $\delta C^{13}$  indicam que o conteúdo isotópico recebeu maior influência continental, o que se traduz por valores mais negativos de  $\delta C^{13}$ .

Desta forma, a composição isotópica das amostras marinhas antigas é mais um indicador de variações do nível marinho ocorridas durante o Quaternário ao longo do litoral paulista.

##### b) Oxigênio

Variações nos valores de  $\delta O^{18}$  de conchas de pelecípodos marinhos antigos podem também indicar mudanças de temperatura (MOOK, op. cit.). Todavia, as variáveis que controlam a razão  $O^{18}/O^{16}$  de conchas em um ambiente marinho são numerosas e nem sempre podem ser fixadas com precisão. Uma delas é a composição isotópica da água do mar na época em que o molusco se desenvolveu. Outra variável importante é a composição isotópica da água continental que chegava ao mar próximo ao local de vida do pelecípodos. A área de influência da água continental depende da descarga líquida e das correntes costeiras que, por sua vez, dependem, além de outros fatores, da morfologia da costa. Além das modificações que ocorrem na linha da costa, o próprio canal fluvial muda, com o tempo, o local de sua desembocadura no mar.

A complexidade decorrente da interação de todos esses fatores torna difícil a utilização isolada da composição isotópica de oxigênio das amostras marinhas antigas na determinação de paleotemperaturas ou mesmo de simples mudanças climáticas.

Porém, associando-se os valores de  $\delta C^{13}$  e  $\delta O^{18}$  de uma mesma amostra pode-se obter uma idéia aproximada do ambiente de vida do molusco. As correntes de água doce que chegam à costa afetam marcadamente a composição isotópica de oxigênio de conchas de mo-

## COMPOSIÇÃO ISOTÓPICA DE CARBONO E OXIGÊNIO DE CONCHAS DE PELECÍPODOS

luscos marinhos. Deste modo os valores de  $\delta O^{18}$  de conchas de moluscos contaminados por estas correntes apresentam valores mais negativos que os de moluscos de ambientes tipicamente marinhos. Amostras de conchas de pelecípodos marinhos que viveram em locais de vegetação abundante (mangues,

pântanos de águas salobras, etc.) também apresentam valores de  $\delta C^{13}$  modificados pelo dióxido de carbono da respiração das raízes e da decomposição da matéria orgânica. Neste caso os valores de  $\delta C^{13}$  são mais baixos que os das amostras de conchas de moluscos de ambientes marinhos.

---

### BIBLIOGRAFIA

- CRAIG, H. (1957) – *Isotopic standards for carbon and oxygen and correction factors for mass-spectrometric analysis of carbon dioxide* – *Geochim. et Cosmochim. Acta* 12: 133-149.
- CRAIG, H. e C. I. GORDON (1965) – *Deuterium and oxygen 18 variations in the ocean and marine atmosphere* – Proc. Spoleto Conf. on Stable Isotopes in Oceanographic Studies and Paleotemperatures, Pisa (1965).
- EPSTEIN, S. (1956) – *Variations of the  $O^{18}/O^{16}$  ratios of fresh waters and ices* – Proc. 2nd. Conf. on Nuclear Process in Geol. Setting (1955): 20.
- FLEXOR, J. M.; L. MARTIN e K. SUGUIO (1978) – *Sobre a utilização da razão isotópica  $C^{13}/C^{12}$  na determinação de paleoambientes marinhos e lagunares* – XXX Congresso Brasileiro de Geologia, Recife, PE.
- KEELING, C. D. (1958) – *The concentration and isotopic abundance of carbon dioxide in rural areas* – *Geochim. et Cosmochim. Acta* 13: 322-334.
- KEELING, C. D. (1961) – *The concentration and isotopic abundances of carbon dioxide in rural and marine air* – *Geochim. et Cosmochim. Acta* 24: 277-298.
- MARTIN, L. e K. SUGUIO (1976a) – *Les variation du niveau moyen de la mer au Quaternaire récent dans le sud de l'État de São Paulo – Utilizations de "Sambaquis" (Kjokkenmodings) dans la détermination des anciennes lignes de rivages holocènes* – XLIIème Congrès Intern. des Américanistes, Paris (1976).
- MARTIN, L. e K. SUGUIO (1976b) – *O Quaternário marinho do Estado de São Paulo* – XXIX Congresso Brasileiro de Geologia, Belo Horizonte, MG (no prelo).
- McCREA, J. M. (1950) – *On the isotopic chemistry of carbonate and a paleotemperature scale* – *J. Chem. Phys.* 18: 849-857.
- MOOK, W. G. (1968) – *Geochemistry of stable carbon and oxygen isotopes of natural waters in Netherlands* – Tese de doutoramento, Gronigen, Holanda.
- SUGUIO, K. e L. MARTIN (1975) – *Cuaternario marino de la mitad sur del litoral del Estado de São Paulo (Brasil) – Utilización de "sambaquis" (Kjokkenmodings) en la determinación de antiguas líneas de costa* – I Simpósio del Cuaternario del Uruguay, Melo (1975).
- SUGUIO, K. e L. MARTIN (1976a) – *Presença de tubos fósseis de Callianassa nas formações quaternárias do litoral paulista e sua utilização na reconstrução paleoambiental* – Bol. IG, Inst. de Geociências/USP, vol. 7: 17-26, São Paulo.
- SUGUIO, K. e L. MARTIN (1976b) – *Mecanismo de gênese das planícies quaternárias do litoral do Estado de São Paulo* – XXIX Congresso Brasileiro de Geologia, Belo Horizonte, MG (no prelo).
- SUGUIO, K. e L. MARTIN (1976c) – *Brazilian coastline Quaternary formations – The States of São Paulo and Bahia littoral zone evolutive schemes* – Intern. Symposium on Continental Margins of Atlantic Type (1975); Anais da Acad. Bras. de Ciências, vol 48 (Suplemento): 325-334.

- SUGUIO, K.; L. MARTIN e J. M. FLEXOR (1976) – *Les variations relatives du niveau moyen de la mer au Quaternaire récent dans la région de Cananéia-Iguape (São Paulo)* – Bol. IG, Inst. de Geociências/USP, vol. 7: 113-129, São Paulo.
- SUGUIO, K.; L. MARTIN e J. M. FLEXOR (1977) – *Sea-level fluctuations during the past 6,000 years along the coast of the State of São Paulo, Brazil* – X International Congress of INQUA, Birmingham, UK.
- VOGEL, J. C. e D. EHHALT (1963) – *The use of carbon isotopes in ground water studies* – Proc. IAEA Conf. on Radioisotopes in Hydrology, Tokyo (1963): 383-395.