JOSÉ RENATO MORANDO DA SILVA

DEDALUS - Acervo - IGC

30900005663

"COMPOSIÇÃO ISOTÓPICA DE CARBONO E OXIGÊNIO NA DETERMINA-
ÇÃO DE PALEOAMBIENTES".

Dissertação de Mestrado apresentada ao
Instituto de Geociências da Universidade
de São Paulo.

Orientador: Prof. Dr. Kenitiro Suguio.

São Paulo

1978

A meus pais, esposa e irmãos

ÍNDICE DOS ASSUNTOS:

	pag
RESUMO	i
INTRODUÇÃO	iii
1.0 - ISÓTOPOS	1
1.1 - Generalidades	1
2.0 - EFEITO ISOTÓPICO	2
3.0 - CARBONO	3
3.1 - Distribuição dos Isótopos de Carbono na Natureza	4
3.1.1 - Atmosfera	4
3.1.2 - Biosfera	5
3.1.2.a - Matéria Viva	6
3.1.2.b - Matéria Orgânica em Sedimentos..	7
3.1.2.c - Petróleo	7
3.1.2.d - Gás Natural	8
3.1.2.e - Carvão	8
3.1.2.f - Efeito da Idade na Distribuição dos Isótopos de Carbono	9
3.2 - Comportamento Isotópico do Carbono .	10
3.2.a - Dióxido de Carbono	11
3.2.b - Plantas Terrestres	11
3.2.c - Bicarbonato	12
3.2.d - Carbonato de Cálcio	13

	pag
4.0 - OXIGÊNIO	14
4.1 - Distribuição dos Isótopos de Oxigênio na Natureza	15
4.1.a - Atmosfera e Biosfera	15
4.2 - Comportamento Isotópico do Oxigênio.	16
4.2.a - Água	16
4.2.b - Carbonato de Cálcio	18
5.0 - PROPOSIÇÃO E OBJETIVOS DO TRABALHO	20
5.1 - Coleta das amostras	20
5.2 - Classificação Taxonômica das Amos- tras	21
6.0 - PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL	23
6.1 - Pré-Tratamento	28
6.2 - Produção de Dióxido de Carbono	33
7.0 - ANÁLISE ISOTÓPICA	34
7.1 - Espectrometria de Massa. Princípios Gerais	35
7.2 - Expressão dos Resultados e Padrões	37
8.0 - INTERPRETAÇÃO DOS RESULTADOS	37
8.1 - Amostras de Ambientes Marinhos e Mistos Atuais	37
8.1.a - Carbono	38
8.1.b - Oxigênio	39
8.2 - Amostras de Ambientes Continentais Atuais	42

	pag
8.2.a - Carbono	42
8.2.b - Oxigênio	44
8.3 - Amostras de Ambientes Marinhos ou Mistos Antigos	44
8.3.a - Carbono	44
8.3.b - Oxigênio	46
9.0 - CONCLUSÕES	48
Agradecimentos	52
Bibliografia	53

ÍNDICE DAS FIGURAS E DAS TABELAS

	pag
Fig. 1 : Distribuição dos Isótopos de Carbono na Natureza	14
Fig. 2 : Distribuição dos Isótopos de Oxigênio na Natureza	19
Fig. 3 : Esquema da Linha de Purificação Para Eliminação da Matéria Orgânica das <u>A</u> mostras	30
Fig. 4 : Representação Gráfica dos Grupos de Amostras de Ambientes Marinhos (e mistos) e Continentais, em função dos valores de $\delta^{13}\text{C}$ e de $\delta^{18}\text{O}$	49
Tabela 1 : Amostras de Ambientes Marinhos e Mistos Atuais	24
Tabela 2 : Amostras de Ambientes Continentais Atuais	26
Tabela 3 : Amostras de Ambientes Marinhos e Mistos Antigos	27
Tabela 4 : Comparação Entre os Valores de $\delta^{13}\text{C}$ e $\delta^{18}\text{O}$ das Amostras sem Tratamento e com Tratamento Térmico	32

RESUMO

A composição isotópica de carbono e oxigênio separa os moluscos de ambientes marinhos dos de ambientes continentais em grupos, isotopicamente distintos. Este fato demonstra que o controle biológico é superado pelo controle ambiental nos mecanismos de fracionamento isotópico.

As amostras de ambientes continentais são mais ricas em ^{16}O que as amostras de ambientes marinhos devido ao efeito longitudinal que atua sobre o vapor de água atmosférico, após o fracionamento inicial verificado durante a evaporação da água do mar.

O ^{12}C também é mais frequente nas amostras de moluscos de ambientes continentais devido a contribuição das plantas terrestres e do decaimento do húmus no bicarbonato da água.

A composição isotópica de carbono das amostras de ambientes continentais está situada entre -10,31 e -4,05 ‰ (em relação ao padrão PDB), e composição isotópica de oxigênio entre -6,95 e -2,41 ‰, relativo ao padrão PDB.

Para as amostras de ambientes marinhos o principal mecanismo de fracionamento isotópico de carbono é o efeito do processo de equilíbrio durante a precipitação do carbonato na água do mar.

Para as amostras de ambientes marinhos a composição isotópica de carbono está situada entre $-2,08$ a $+2,65\%$ e composição isotópica de oxigênio entre os extremos $-2,08$ e $+0,45$ por mil. O conteúdo isotópico de oxigênio das conchas de moluscos de ambientes marinhos atuais apresenta-se uniforme em toda a extensão do litoral amostrado, exceto na faixa situada entre a região da Ilha Grande (RJ) até a região de Ubatuba (SP). Nesta faixa do litoral, a composição isotópica de oxigênio apresenta-se ligeiramente diferenciada, mais rica em isótopos leves. Nesta região, é provável que a Serra do Mar esteja funcionando como um atenuador do fracionamento isotópico do oxigênio ocorrido durante a evaporação da água do mar.

Foram também analisadas conchas de moluscos marinhos antigos e sua composição isotópica permite a formulação de hipóteses acerca do ambiente na qual viveram.

INTRODUÇÃO

No presente estudo foram analisados os conteúdos isotópicos de carbono e oxigênio de conchas de moluscos marinhos e continentais atuais com o intuito de se determinar as diferenças de composição isotópica entre estes dois grupos de moluscos.

Conhecidos os mecanismos de fracionamento isotópico de carbono e de oxigênio torna-se importante determinar os processos que imprimem características mais marcantes no conteúdo isotópico das conchas de moluscos marinhos e continentais atuais. De posse destes dados, juntamente com os da dos isotópicos das conchas de moluscos marinhos antigos e suas idades, determinadas pelo método do Radiocarbono, torna-se possível estabelecer hipóteses acerca de paleoambientes costeiros nos últimos seis mil anos.

1.0 - ISÓTOPOS

1.1 - Generalidades

A palavra isótopo tem origem grega. Significa "mesmo lugar" e indica que os isótopos de um elemento ocupam o mesmo lugar na Tabela Periódica. É conveniente representá-los da seguinte maneira: $^{16}_8\text{O}$, onde 16 representa o número de massa (A), dado pela soma de prótons e neutrons (n); e 8 representa o número atômico (Z) do elemento, que no exemplo é o oxigênio.

Os isótopos podem ser estáveis ou instáveis. A estabilidade dos núcleos é caracterizada por algumas regras importantes, duas das quais citaremos aqui. A primeira é chamada regra da simetria e estabelece que em um núcleo de baixo número atômico, o número de prótons é aproximadamente igual ao número de neutrons (n), ou seja, a razão n/Z é aproximadamente igual a 1. Por outro lado, num núcleo estável com mais de 20 prótons ou neutrons, a razão n/Z é sempre maior que um, com valor máximo de 1,5 para os núcleos estáveis mais pesados.

Considerando que a repulsão eletrostática de Coulomb aumenta rapidamente com o aumento do número atômico, os neutrons são incorporados em maior quantidade que os prótons para manter a estabilidade dos núcleos.

A segunda regra é chamada regra de Oddo-Harkins que estabelece que o núcleo pode ser classificado segundo um número par ou ímpar de prótons e neutrons. Verifica-se que para as quatro combinações possíveis, o arranjo mais numeroso é Z par- n par, enquanto o menos numeroso é Z ímpar-n ímpar.

Estes aspectos refletem a energia da ligação nuclear que é máxima para os núcleos do tipo par-par.

2.0 - EFEITO ISOTÓPICO:

É bem conhecido o fato de isótopos de um elemento apresentarem as mesmas propriedades químicas, porém propriedades físicas diferentes.

A estrutura extranuclear de um elemento determina o seu comportamento químico, enquanto a nuclear é a principal responsável pelas propriedades físicas.

Pelo fato de todos os isótopos de um elemento apresentarem o mesmo número e arranjo de elétrons, um comportamento químico similar é uma consequência lógica. Entretanto, esta similaridade é limitada. Existem certas diferenças nas propriedades físico-químicas dos elementos devido às suas diferentes massas.

A base teórica para explicar estas diferenças é a

Teoria Quântica.

A energia de uma molécula é descrita em termos da soma das energias eletrônica, vibracional, translacional e rotacional. A energia associada com a interação mútua destes movimentos deve também ser incluída.

Para isótopos de um mesmo elemento as energias eletrônica, de translação e de rotação são aproximadamente iguais. Entretanto, o efeito isotópico tem origem na vibração molecular.

A frequência de vibração de uma molécula é inversamente proporcional à sua massa. Isto significa que as ligações envolvendo um isótopo leve são mais frágeis que aquelas formadas por um isótopo mais pesado. Em outras palavras, durante uma reação química, as moléculas portadoras do isótopo leve reagirão mais prontamente que aquelas portadoras do isótopo pesado.

3.0 - CARBONO

Apesar do carbono ser o elemento mais abundante do Universo, ocorre na crosta terrestre apenas como elemento traço. O conteúdo médio de carbono na crosta e no manto está, provavelmente, no intervalo de algumas centenas de parte por milhão.

O carbono possui dois isótopos estáveis: ^{12}C que constitui 98,89% da composição do carbono e ^{13}C que participa com 1,11%. O isótopo ^{14}C é radioativo, sendo que a razão $^{14}\text{C}/^{12}\text{C}$ é da ordem de 10^{-12} .

3.1 - Distribuição dos Isótopos de Carbono na Natureza:

3.1.1 - Atmosfera:

A atmosfera consiste de uma mistura de numerosos gases. A composição química é muito simples, sendo constituída, basicamente, de três elementos: nitrogênio, oxigênio e argônio.

Outros elementos e compostos estão presentes em pequenas, porém significantes quantidades em termos de geoquímica da atmosfera.

O conteúdo de dióxido de carbono da atmosfera controla alguns processos de grande importância geológica (como o pH da água do mar e o escudo refletor da energia solar), apesar de representar apenas 0,03 % do total da atmosfera.

As variações locais, regionais, diárias, sazonais ou seculares do conteúdo de dióxido de carbono tem sido observadas como flutuações regulares.

Determinações cuidadosas, efetuadas por Keeling

(1958, 1961a, 1961b), demonstraram que as variações diárias observadas sobre os continentes são dependentes da respiração.

A respiração das plantas atinge um máximo por volta da meia noite ou nas primeiras horas da manhã.

O dióxido de carbono da respiração das plantas tem valor de $\delta^{13}\text{C}$ entre -21 e -26 ‰ (seção 7.2). À noite, quando a respiração das plantas atinge intensidade máxima, pode-se encontrar uma contribuição mensurável do dióxido de carbono da respiração próximo da superfície.

3.1.2 - Biosfera:

As plantas, animais, microorganismos e os resíduos de matéria viva, em ambientes geológicos, como carvão e petróleo, definem o termo biosfera.

A fotossíntese do dióxido de carbono por meio da clorofila e da luz é da maior importância para todas as formas de vida da Terra. O processo pode ser representado esquematicamente pela seguinte equação:

A energia pode ser suprimida se a reação ocorre da esquerda para a direita. Na natureza, a energia é fornecida pela radiação solar. Neste sentido, a energia radiante da luz solar é convertida em energia química dos compostos or-

gânicos. A reação inversa, da direita para a esquerda é a oxidação biológica ou respiração, e a energia assim liberada pode aparecer como calor ou trabalho.

Existe um balanço razoavelmente fechado entre fotossíntese e respiração, embora, ao longo do tempo geológico, a respiração tenha sido superada pela fotossíntese e a energia derivada armazenada em carvão e petróleo.

A fotossíntese é de grande importância no estudo do fracionamento isotópico, não apenas do carbono, mas também do hidrogênio e do oxigênio.

3.1.2.a - Matéria Viva:

A complexidade envolvendo a fixação fotossintética do carbono será discutida oportunamente.

As recentes investigações de Smith e Epstein (1971) permitiram a subdivisão das plantas superiores em duas categorias:

1ª : o grupo do reino vegetal com valores baixos de $\delta^{13}\text{C}$ (-24 a -34 ‰);

2ª : as plantas aquáticas, de deserto e de pântanos salgados e as gramíneas tropicais com conteúdo relativamente alto de ^{13}C ($\delta^{13}\text{C}$ variando entre -6 a -19‰).

As algas constituem um grupo a parte com valores de $\delta^{13}\text{C}$ variando de -12 a -23‰, entre os intervalos dos dois grupos de plantas superiores.

As razões para estas diferenças não são bem conhecidas, mas de acordo com Smith e Epstein os dois grupos diferem em anatomia, fisiologia, bioquímica e ecologia.

Altas razões $^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$ parecem ser a resposta à vida em condições extremas.

Parker (1964) analisou as amostras biológicas mais abundantes de uma baía marinha rasa e verificou que diferentes membros do conjunto têm composição isotópica de carbono situada entre -6 e -17 ‰. Entretanto, o conteúdo de ^{13}C é constante para diferentes indivíduos de uma mesma espécie.

3.1.2.b - Matéria Orgânica em Sedimentos:

Considerando a complexa distribuição do ^{13}C na matéria viva, é surpreendente que o carbono sedimentar apresente um pequeno intervalo de variação. Eckelmann et al (1962) observaram, em sedimentos pelágicos recentes e do terciário, razão $^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$ variando entre -19,3 e -23,2 ‰. Na região costeira, a contribuição das plantas terrestres provoca valores mais baixos em ^{13}C . Sedimentos não marinhos são isotopicamente semelhantes às plantas terrestres.

3.1.2.c - Petróleo:

Silverman e Epstein (1958), Silverman (1964, 1967) (in Hoefs, 1973) demonstraram que os valores de $\delta^{13}\text{C}$ do petróleo são mais baixos que os da matéria orgânica da qual o petróleo é derivado, mas semelhantes aos valores de $\delta^{13}\text{C}$ da

fração lipídio, especialmente de animais e plantas inferiores. Os lipídios formam uma das frações termicamente mais estáveis.

Com dados da composição isotópica de carbono, a distinção entre petróleo predominantemente marinho ou não marinho é frequentemente possível.

3.1.2.d - Gás Natural:

Dentre todos os compostos naturais de carbono, o metano pode ser, normalmente, o mais rico em ^{12}C . Entretanto, é muito difícil tirar conclusões a respeito do modo de formação e possíveis fracionamentos durante a migração do metano. Sackett (1968) argumenta que o tempo, temperatura, e a estrutura da matéria prima são os principais fatores dos quais depende a composição isotópica do metano. Colombo et al (1966, 1970) (in Hoefs, 1973) acreditam ter demonstrado que durante a migração, o metano portador do isótopo leve é preferencialmente enriquecido nas zonas mais altas do campo de gás.

Contraditoriamente, resultados obtidos por May et al (1968) (in Hoefs, 1973) demonstraram que o $^{13}\text{CH}_4$ migra mais rapidamente que o $^{12}\text{CH}_4$, pois este último é melhor adsorvido que o primeiro.

3.1.2.e - Carvão:

O carvão apresenta uma distribuição de $^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$ se-

melhante à das plantas terrestres atuais (Craig, 1953). Colombo et al (1970) (in Hoefs, 1973) analisaram amostras de carvão de diferentes estádios de incarbonização e parece não haver mudança na composição isotópica com o aumento de grau de metamorfismo. Porém, uma resposta final ao problema de possíveis fracionamentos durante o processo de incarbonização ainda não pode ser dada.

3.1.2.f - Efeito da Idade na Distribuição dos Isótopos de Carbono:

Este complexo problema tem sido discutido por Welte (1970) (in Hoefs, 1973). A variação da composição isotópica de carbono nos reservatórios

pode ter ocorrido durante o passado geológico. A verificação deste efeito é difícil devido às alterações diagenéticas que podem ter alterado os valores de $\delta^{13}\text{C}$ dos calcários e de materiais orgânicos de modo que os valores determinados podem não representar a composição inicial.

Por outro lado, assumindo que a fotossíntese tem aumentado por muitos milhões de anos - e isto se relaciona com a alta razão de acumulação de material orgânico em sedimentos - um efeito isotópico mensurável no sistema:

Entretanto, devido às alterações diagenéticas, o efeito da idade não pode ser provado com certeza, mas apenas indicado por alguns fatos.

3.2 - Comportamento Isotópicos do Carbono:

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

a - Efeito Cinético Durante a Fotossíntese, através do qual ocorre um enriquecimento preferencial do isótopo ^{12}C no material orgânico sintetizado. Isto se deve à maior mobilidade e reatividade da molécula $^{12}\text{CO}_2$ que penetra mais facilmente nas folhas vegetais, enquanto a molécula $^{13}\text{CO}_2$, mais pesada, entra em menor quantidade. (Seção 2.0).

b - Efeito do Processo de Equilíbrio: O sistema

do oceano é um processo em equilíbrio que favorece a presença do ^{13}C no bicarbonato. Por este mecanismo, o dióxido de carbono atmosférico é dissolvido na água do mar, podendo voltar à atmosfera desde que adquira energia suficiente. Entretanto, a molécula portadora do isótopo 13 do carbono requer maior energia, motivo pelo qual o oceano torna-se enriquecido neste isótopo.

3.2.a - Dióxido de Carbono:

Amostras de dióxido de carbono atmosférico foram analisadas por Keeling (1958, 1961b). Este autor encontrou uma relação quase linear entre os valores de $\delta^{13}\text{C}$ e o conteúdo de dióxido de carbono atmosférico de diferentes localidades, mostrando uma variação de 3 por mil. Concluiu que o dióxido de carbono atmosférico "puro", a uma concentração de 312 partes por milhão, tem valor de $\delta^{13}\text{C}$ igual a -7 por mil.

Valores mais negativos são devidos à mistura com dióxido de carbono orgânico, derivados da respiração dos vegetais e decaimento do húmus. Este dióxido de carbono apresenta $\delta^{13}\text{C}$ da ordem de -24 por mil, sendo válido também para os produtos da combustão industrial.

3.2.b - Plantas terrestres:

As plantas terrestres sofrem um enriquecimento preferencial em ^{12}C , ficando com um teor de ^{13}C menor em relação ao dióxido de carbono atmosférico.

Tomando $\delta^{13}\text{C} = -25$ por mil como um valor médio para madeiras e um valor médio de -7 por mil para o dióxido de carbono atmosférico, pode-se notar que o enriquecimento durante a assimilação deste, pelo vegetal, é da ordem de -17 ou -18 por mil. Isto se deve ao efeito cinético, explicado na seção 3.2.

3.2.c - Bicarbonato:

A concentração de íons bicarbonato dissolvidos na água do mar e em águas doces, em equilíbrio com a atmosfera, está situada entre 1,4 e 1,8 milimoles por litro.

O $\delta^{13}\text{C}$ do bicarbonato de águas marinhas, em equilíbrio com o dióxido de carbono atmosférico, está no intervalo compreendido por +1,0 e +2,0 por mil, dependendo da temperatura.

Por outro lado, o teor de bicarbonato, geralmente observado em águas superficiais ou de sub-superfície é 2 a 5 vezes maior. De acordo com Vogel et al (1963) o carbono é encontrado nas camadas do solo, onde processos como o decaimento do húmus e a respiração das raízes produzem dióxido de carbono que se dissolve na água edáfica e subterrânea.

A etapa seguinte na formação do bicarbonato é a dissolução do calcário de camadas mais profundas do solo, pela ação do dióxido de carbono dissolvido na água:

Por estas reações, observa-se que uma molécula de CO_2 ($\delta^{13}\text{C}$ da ordem de -24,5 por mil), proveniente do decaimento do húmus, e uma molécula de carbonato de cálcio ($\delta^{13}\text{C}$ da ordem de +1,5 por mil), produzem dois íons bicar-

bonato com $\delta^{13}\text{C}$ com valor médio de -11,5 por mil.

Este fato tem profunda implicação no estudo de água subterrânea, pois pelo mecanismo exposto acima, o teor de ^{14}C também será alterado, tornando falsa a idade do lenços subterrâneo determinada pelo método do radiocarbono.

Assim, a determinação da composição isotópica da água subterrânea é um instrumento muito valioso na interpretação da sua idade.

3.2.d - Carbonato de Cálcio:

A composição isotópica dos calcários depende de certos fatores locais, como a contribuição do bicarbonato de águas vizinhas e a influência da temperatura no fracionamento isotópico.

Assumindo um estado de equilíbrio isotópico, começando com um bicarbonato formado nas condições descritas na seção 3.2, item b; o valor normal para calcários marinhos varia entre 0 e +3 por mil.

Para calcários de água doce, o valor de $\delta^{13}\text{C}$ varia entre -10 e -13 por mil.

O comportamento e a distribuição dos isótopos de carbono pode ser observado na Figura 1.

Fig. 1 - Variação da composição isotópica de carbono em vários compostos na natureza. Os valores de $\delta^{13}\text{C}$ são relativos ao padrão PDB. (in Mook, 1968).

4.0 - OXIGÊNIO:

O oxigênio tem três isótopos estáveis: ^{16}O , ^{17}O e ^{18}O , com abundâncias de cerca de 99,76 %; 0,04 % e 0,20 %, respectivamente (Nier, 1950).

O oxigênio é um dos mais abundantes elementos da crosta terrestre. Assim ocorre em compostos gasosos, líquidos e sólidos, muitos dos quais são termicamente estáveis em grande intervalo de temperatura. Isto o torna um dos elementos de grande interesse na geoquímica dos isótopos.

4.1 - Distribuição dos Isótopos de Oxigênio na Natureza:

4.1.a - Atmosfera e Biosfera:

O oxigênio atmosférico tem composição isotópica bastante constante com valor de $\delta^{18}\text{O}$ de +23,5 ‰ (Dole et al, 1954).

O oxigênio dissolvido na água do mar é muito mais enriquecido em ^{18}O . Urey (1947) calculou a constante de equilíbrio para a reação de troca entre o oxigênio atmosférico e a água e encontrou um valor muito próximo da unidade. Isto significa que o oxigênio atmosférico não pode atingir equilíbrio com a hidrosfera. Entretanto, o enriquecimento de ^{18}O no oxigênio molecular livre, o chamado efeito Dole, pode ser explicado de outra maneira:

O estudo dos isótopos de oxigênio demonstra que o oxigênio fotossintético é derivado da água, não do CO_2 :

A fotossíntese é, sabidamente, a principal fonte de oxigênio atmosférico. A intensidade deste processo é alta bastante para assegurar a completa troca do oxigênio atmosférico em 3 ou 4 mil anos.

Rabinowitch (1945) (in Hoefs, 1973) sugeriu que o alto conteúdo de ^{18}O no oxigênio atmosférico era devido ao consumo preferencial de ^{16}O durante a respiração das plan-

tas e animais, os quais podem remover oxigênio de mesma com posição do oxigênio fotossintético da atmosfera.

Em outras palavras, a relação para o oxigênio fo tossintético liberado para a atmosfera e o oxigênio extraí do dela são iguais.

As investigações de Lane e Dole (1956), que descobriram que o fracionamento que acompanha a respiração é bio-dependente, concordam com esta hipótese.

Se esta explanação for correta, provavelmente deverá ter havido alguma flutuação na concentração absoluta e no conteúdo de ^{18}O da atmosfera desde o Cambriano até o Recente, devido as variações das atividades fotossintéticas durante a história da Terra (Welte, 1970).

4.2 - Comportamento Isotópico do Oxigênio:

O comportamento isotópico do oxigênio depende de muitos fatores, alguns dos quais serão brevemente apresentados aqui:

4.2.a - Água:

Pode ser esperado que durante a evaporação da água do mar, o vapor sofra um empobrecimento relativo em ^{18}O , da ordem de 8 a 10 por mil, dependendo da temperatura, com a evaporação ocorrendo em condições de equilíbrio. Na realidade, observações mostraram que o vapor de água é 13 por

mil mais leve que a água do oceano (Craig e Gordon, 1965). Isto indica que um fracionamento cinético imprime, claramente, sua contribuição, pois as moléculas de água portadoras de isótopos pesados de oxigênio ficam, em maior número, na fase não evaporada.

A composição isotópica da água depende ainda dos seguintes fatores:

- Efeito Latitudinal:

A principal fonte de vapor atmosférico é a região aquecida do oceano, próximo do equador térmico (Mook, 1968). Este vapor participa do ciclo hidrológico e tem grande influência no fracionamento do oxigênio.

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 ^{18}O . Através de evaporações e precipitações sucessivas, o vapor e o respectivo precipitado serão progressivamente empobrecidos em ^{18}O , à medida que se afasta do equador termal.

- Efeito Altitudinal:

Um mecanismo semelhante provoca uma perda crescente em ^{18}O com o proporcional aumento da altitude, notada-

mente em regiões montanhosas.

- Efeito Continental:

Este é um mecanismo pelo qual o conteúdo em ^{18}O diminui com o progressivo afastamento da costa.

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

- Efeito da Temperatura:

Dansgaard (1961, 1964) (in Mook, 1968) estabeleceu uma relação quase linear entre o conteúdo médio anual de ^{18}O (de águas de precipitação amostradas em estações costeiras de coleta) e a temperatura média anual. O efeito da temperatura é também uma consequência do processo de destilação de Rayleigh, mencionado acima. Uma dependência semelhante da temperatura também se aplica aos efeitos altitudinal e continental.

4.2.b - Carbonato de Cálcio:

Na formação de carapaças calcárias de moluscos, a razão de precipitação do carbonato de cálcio é muito lenta. Desta forma, o estado de equilíbrio isotópico do oxigênio entre a calcita e a água circundante será também demorado

(Urey et al, 1951). O suporte para esta hipótese é fornecido pela estreita similaridade em fracionamento observado em experiências de laboratório e na natureza.

Quando uma situação de precipitação lenta é encontrada, o conteúdo de ^{18}O do carbonato depende do conteúdo de ^{18}O da água e da temperatura, de modo que a diferença entre os valores de $\delta^{18}\text{O}$ do carbonato e da água é determinada somente pela temperatura (Mook, 1968).

A Figura 2 mostra o comportamento e a distribuição dos isótopos de oxigênio na natureza.

Fig. 2 - Variação da composição isotópica de oxigênio em vários compostos na natureza. Os valores de $\delta^{18}\text{O}$ da água são relativos ao padrão SMOW e os valores de $\delta^{13}\text{C}$ são relativos ao padrão PDB. (in Mook, 1968).

5.0 - PROPOSIÇÃO E OBJETIVOS DO TRABALHO:

Em virtude das propriedades, distribuição e comportamento dos isótopos de carbono e oxigênio, descritos anteriormente, surgiu a idéia de se determinar a variação isotópica destes elementos em conchas de moluscos coletados ao longo do litoral brasileiro.

Considerando a grande extensão do nosso litoral, alguma variação deverá ser notada através da análise da composição isotópica do carbonato de cálcio das conchas de moluscos marinhos, facilmente coletadas nas praias.

Serão analisadas também conchas de moluscos marinhos antigos, de idades determinadas pelo método do Radio-carbono, para se estudar as variações na composição isotópica das conchas destes moluscos durante os últimos milênios.

Também serão analisadas algumas amostras de conchas de moluscos continentais e de ambientes mistos (águas salobras) com o objetivo de se determinar os valores de $\delta^{13}\text{C}$ e $\delta^{18}\text{O}$ que possam definir cada um destes ambientes.

5.1 - Coleta das Amostras:

Todas as amostras foram coletadas entre as linhas de latitude $00^{\circ} 00' \text{ S}$ e $33^{\circ} 00' \text{ S}$, que correspondem ao litoral compreendido entre Marudá (Pará) e Praia do Cassino

(R. G. Sul).

Devido a grande extensão do litoral brasileiro e diante da necessidade de uma amostragem adequada e representativa, várias pessoas colaboraram na coleta das amostras.

Muitas amostras foram coletadas pelo Prof. Dr. Kenitiro Suguio e por nós, enquanto outras foram coletadas por pessoas de localidades distantes que gentilmente atenderam nossos pedidos e nos enviaram amostras de suas regiões.

Sabe-se que certas espécies podem suportar, até mesmo, águas de baixa salinidade. Por este motivo, a influência da água continental na composição isotópica das amostras marinhas é um problema que se tentará minimizar, analisando-se diferentes espécies de uma mesma localidade.

5.2 - Classificação Taxonômica das Amostras:

Keith et al (1964) consideraram a possibilidade de a composição isotópica de carbono das conchas de moluscos ser controlada por algum efeito vital. Concluíram em seu trabalho que o fator ambiental exerce controle predominante, de modo que a composição isotópica da concha pode definir o ambiente na qual viveu. Concluíram ainda

que não ocorre fracionamento ou controle isotópico ao nível de espécie.

Apesar disto, em nosso trabalho, de um mesmo local de coleta, as amostras foram separadas por espécie para que cada uma delas pudesse ser analisada separadamente.

A classificação taxonômica das amostras marinhas foi realizada pela Dr^a Licia Maria Penna-Neme e pelo Dr. Luis Carlos Moreira Leme, ambos do Museu de Zoologia da Universidade de São Paulo. As amostras de águas continentais foram identificadas pela Prof^a Inga Ludmila Veitenheimer-Mendes e Prof^a Maria Cristina D. Mansur, ambas do Museu de Ciências Naturais da Fundação Zoobotânica do Rio Grande do Sul.

As amostras de ambientes marinhos ou mistos atuais, com as respectivas localização, número da amostra e composição isotópica são apresentadas na Tabela 1.

As amostras de ambientes continentais atuais e os respectivos dados estão reunidos na Tabela 2.

Na Tabela 3 estão colocadas as amostras de ambientes marinhos e mistos antigos, suas idades, localização, composição isotópica, número da amostra e laboratórios de datação.

6.0 - PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL:

A composição isotópica de carbono e oxigênio das amostras foi determinada em dióxido de carbono, de acordo com o método proposto por McCrea (1950). O dióxido de carbono é obtido a partir de calcário por ataque com ácido orto-fosfórico em concentração igual ou superior a 95%. Esta concentração pode ser obtida usando-se o ácido orto-fosfórico comercial (85%). A este ácido, aquecido a 150 °C por várias horas, adiciona-se, sob agitação constante, P_2O_5 (P.A.). A adição do pentóxido de fósforo se faz aos poucos, até que sua dissolução se torne difícil.

A pequena variação no conteúdo de água, não eliminada, não apresenta influência mensurável na análise isotópica (Mook, 1968).

Alguns autores recomendam a adição de alguns cristais de trióxido de cromo, durante a preparação do ácido, para oxidar alguma impureza orgânica do ácido ou do pentóxido comerciais.

Em nosso trabalho não foi feita a adição do trióxido de cromo ao ácido. Apesar disto, não foi observada diferença significativa entre a composição isotópica de carbono e oxigênio dos padrões internacionais quando atacados por este ácido.

TABELA 1 - AMOSTRAS DE AMBIENTES MARINHOS OU MISTOS ATUAIS

Local de coleta	Classificação	Amostra (Nº)	Latitude aproximadas	Longitude	Determinações	$\delta^{13}\text{C}_{\text{‰}}$ (médio)	$\delta^{18}\text{O}_{\text{‰}}$ (médio)
Marudá (150 Km NNE de Belém)	Chione pectorina	KJR-01	00°55'S	47°38'W	02	-3,85	-3,23
Marudá (150 Km NNE de Belém)	Chione pectorina	KJR-02	00°55'S	47°38'W	02	-3,85	-3,23
Praia do Morro Branco 19° Km E de Fortaleza	Crassostrea (?) rhizophorae	KJR-03	03°45'S	38°30'W	02	-4,76	-0,84
Praia do Morro Branco 19° Km E de Fortaleza	Anadara notabilis	KJR-04	03°45'S	38°30'W	02	+0,48	-0,95
Praia do Morro Branco 19° Km E de Fortaleza	Iphigenia brasili- ana	KJR-05	03°45'S	38°30'W	02	-0,02	-0,60
Praia do Futuro Fortaleza	Anomalocardia brasiliiana	KJR-06	03°42'S	38°33'W	02	-0,38	-0,48
Laguna Guarairas 50 Km Sul de Natal	Anomalocardia brasiliiana	KJR-07	06°10'S	35°05'W	02	-0,49	-1,22
Praia de Tambau João Pessoa	Tivela mactroides	KJR-08	07°07'S	34°50'W	02	+1,12	-1,07
Praia de Tambau João Pessoa	Iphigenia brasili- ana	KJR-09	07°07'S	34°50'W	02	+0,61	-0,88
Praia de Janga Pernambuco	Anomalocardia brasiliiana	KJR-10	07°56'S	34°51'W	02	-0,75	-1,36
Praia de Janga Pernambuco	Mactra iheringi	KJR-11	07°56'S	34°51'W	02	+1,39	-0,90
Praia de Janga Pernambuco	Tivela mactroides	KJR-12	07°56'S	34°51'W	02	+0,51	-0,91
Praia de Janga Pernambuco	Phacoides pectina- tus	KJR-13	07°56'S	34°51'W	02	-2,39	-0,58
Praia do Rio Doce S.J. Coroa Grande (PE)	Iphigenia brasili- ana	KJR-14	07°58'S	34°52'W	02	-0,10	-1,03
Praia de Piedade, ao S da Foz Rio Jaboatão(PE)	Tivela mactroides	KJR-15	08°11'S	34°55'W	02	+1,30	-1,48
Praia de Piedade, ao S da Foz Rio Jaboatão(PE)	Anadara brasili- ana	KJR-16	08°11'S	34°55'W	02	+0,18	-0,78
Palme - Bahia	Anadara brasiliiana	KJR-17	12°03'S	37°42'W	02	-0,20	-0,89
Praia S. Tomé de Pari- pi-Salvador - Bahia	Iphigenia brasili- ana	KJR-18	13°00'S	38°30'W	02	-1,76	-0,42
Valença - Bahia	Phacoides pectina- tus	KJR-19	13°24'S	39°05'W	02	-2,53	-0,99
Valença - Bahia	Iphigenia brasili- ana	KJR-20	13°24'S	39°05'W	02	-0,61	-1,34
Valença - Bahia	Iphigenia brasili- ana	KJR-21	13°24'S	39°05'W	02	-0,61	-1,34
Guarapari - E. Santo	Perna-perna	KJR-24	20°40'S	41°30'W	02	-0,41	-0,66
Praia de Macaé (RJ)	Glycymeris longior	KJR-25	22°22'S	41°45'W	03	+2,65	+0,45
Praia de Macaé (RJ)	Phacoides pectina- tus	KJR-26	22°22'S	41°45'W	02	-0,81	-0,18
Praia de Macaé (RJ)	Perna perna	KJR-27	22°22'S	41°45'W	02	-0,01	-0,60
Praia do Frade (RJ)	Anomalocardia brasiliiana	KJR-28	23°04'S	43°04'W	02	+0,74	-2,08
Terminar da Baía da Ilha Grande (RJ)	Crassostrea (?) rhizophorae	KJR-29	23°17'S	44°31'W	02	+0,57	-1,33
Praia Dura - Ubatuba São Paulo	Anomalocardia brasiliiana	KJR-30	23°26'S	45°04'W	02	+0,41	-1,69
Praia Dura - Ubatuba São Paulo	Sanguinolaria cruenta	KJR-31/A	23°26'S	45°04'W	02	+1,03	-1,12
Praia Dura - Ubatuba São Paulo	Sanguinolaria cruenta	KJR-31/B	23°26'S	45°04'W	02	+1,20	-1,04
Praia Dura - Ubatuba São Paulo	Anadara brasili- ana	KJR-32	23°26'S	45°04'W	03	-1,14	-1,04
Praia de Maresias São Paulo	Anadara ovalis	KJR-33	23°49'S	45°25'W	02	+0,00	-0,57

Local de coleta	Classificação	Amostra (Nº)	Latitude aproximadas	Longitude	Determinações	$\delta^{13}\text{C}_{\text{o}} \%$ (médio)	$\delta^{18}\text{O} \%$ (médio)
Planície de Maresias São Paulo	Anadara brasili- ana	KJR-34	23°49'S	45°25'W	02	-0,53	-1,01
Planície de Maresias São Paulo	Anomalocardia brasiliiana	KJR-35	23°49'S	45°25'W	02	-0,56	-0,19
Morro da Enseada Bertioiga - SP.	Tivela mactroi- des	KJR-36-1	23°51'S	46°06'W	02	+0,85	-1,80
Morro da Enseada Bertioiga - SP.	Anadara brasili- ana	KJR-36-2	23°51'S	46°03'W	02	-1,64	-1,04
Praia do Leste Paraná	Mulinia guadelu- pensis	KJR-43/A	25°43'S	48°28'W	02	-0,48	-0,61
Praia do Leste Paraná	Mulinia guadelu- pensis	KJR-43/B	25°43'S	48°28'W	02	-0,48	-0,61
Praia do Leste Paraná	Anadara brasili- ana	KJR-44/A	25°43'S	48°28'W	02	-0,69	-1,22
Praia do Leste Paraná	Anadara brasili- ana	KJR-44/B	25°43'S	48°28'W	02	-0,69	-1,22
Praia de Guaratuba Paraná	Mulinia sp	KJR-45	25°51'S	48°34'W	02	-0,20	-0,42
Praia de Guaratuba Paraná	Anadara brasili- ana	KJR-46	25°51'S	48°34'W	03	-1,24	-0,91
Praia de Cassino R.G. Sul	Amiantis purpura ta	KJR-47/A	32°02'S	52°06'W	02	+0,06	-0,96
Praia de Cassino R.G. Sul	Amiantis purpura ta	KJR-47/B	32°02'S	52°06'W	02	-0,11	-1,18
Praia de Cassino R.G. Sul	Familia Olividae Olivancillaria urceus	KJR-48	32°02'S	52°06'W	02	+1,10	-0,44
Praia de Cassino R.G. Sul	Trachycardium maricatum	KJR-49/A	32°02'S	52°06'W	02	+0,02	-0,72
Praia de Cassino R.G. Sul	Trachycardium maricatum	KJR-49/B	32°02'S	52°06'W	02	+0,02	-0,72
Praia de Cassino R.G. Sul	Familia Olividae Olivancillaria vesica auricularia	KJR-50/A	32°02'S	52°06'W	02	+1,89	-0,35
Praia de Cassino R.G. Sul	Familia Olividae Olivancillaria vesica auricularia	KJR-50/B	32°02'S	52°06'W	02	+1,48	-0,94
Praia de Cassino R.G. Sul	Chlamys tehuelchus	KJR-51	32°02'S	52°06'W	02	+1,59	+0,03
Média encontrada para as amostras marinhas atuais						-0,23	-0,97

TABELA 2 - AMOSTRAS DE AMBIENTES CONTINENTAIS ATUAIS

Local de Coleta	Classificação	Amostra (Nº)	Latitude	Longitude	Determinações	$\delta^{13}\text{C}\text{‰}$ (médio)	$\delta^{18}\text{O}\text{‰}$ (médio)
Lagoa Juparanã Esp. Santo	Anodontites exoticus exoticus	KJR-22/A	19º21'S	40º05'W	02	-8,94	-3,27
Lagoa Juparanã Esp. Santo	Anodontites exoticus exoticus	KJR-22/B	19º21'S	40º05'W	02	-8,92	-3,27
Lagoa Juparanã Esp. Santo	Ampullaria canicu lata	KJR-23	19º21'S	40º05'W	02	-4,91	-2,41
Represa Guarapiranga São Paulo - SP -	Existem dúvidas exemplares jovens	KJR-42	23º20'S	46º42'W	02	-9,14	-6,01
Praia Azul - America na - SP -	Diplodon rotundus gratus	KJR-41/A	22º43'S	47º19'W	02	-10,03	-6,95
Praia Azul - America na - SP -	Diplodon rotundus gratus	KJR-41/B	22º43'S	47º19'W	02	-10,31	-6,68
Ilha do Paredão Serrana - SP -	Castalia undosa undosa	KJR-37	21º10'S	47º33'W	02	-6,10	-6,86
Represa Barra Bonita - SP -	Anodontites trape siales forbesianus	KJR-39/A	22º30'S	48º35'W	02	-7,74	-6,48
Represa Barra Bonita - SP -	Anodontites trape siales forbesianus	KJR-39/B	22º30'S	48º35'W	02	-7,69	-6,34
Represa Barra Bonita - SP -	Familia Pilidae pemacea sp	KJR-40	22º30'S	48º35'W	02	-8,94	-5,92
Garça - SP -	Diplodon rotundus gratus	KJR-38	22º13'S	49º40'W	02	-4,05	-6,94
Média dos valores encontrados para Amostras Continentais:						-7,88	-5,56

TABELA 3 - AMOSTRAS DE AMBIENTES MARINHOS E MISTOS ANTIGOS
Período quaternário - Época recente

Amostra (Nº)	Idade em anos B.P.	Laboratório de datação	Local de coleta Latitude	Longitudo	coleta no sambaqui	$\delta^{13}\text{C}\text{‰}$ (médio)	$\delta^{18}\text{O}\text{‰}$ (médio)	Classificação
A-291	640 $\pm$ 80	Ba-453	23°38'S	45°26'W	ostra in situ	-0,53	-1,34	Crassostrea (?) rhizophorae
A-65	1140 $\pm$ 90	Ba-295	25°04'S	48°02'W	próximo à base	-4,14	-2,16	Phacoides pectinatus
A-G9/A	1460 $\pm$ 90	Ba-293	25°00'S	48°00'W	base	-4,47	-2,08	Phacoides pectinatus
A-G9/B	1460 $\pm$ 90	Ba-293	25°00'S	48°00'W	base	-2,43	-2,48	Crassostrea (?) rhizophorae
A-81	1850 $\pm$ 100	Gif-3643	25°01'S	48°02'W	base	-3,03	-1,99	Crassostrea (?) rhizophorae
A-178/A	2390 $\pm$ 100	Gif-3647	24°03'S	48°03'W	base	-0,59	-1,79	Macoma constricta
A-178/B	2390 $\pm$ 100	Gif-3647	24°03'S	48°03'W	base	-1,30	-2,32	Iphigenia brasiliana
A-290	2565 $\pm$ 90	Ba-452	23°38'S	45°26'W	conchas in situ	-2,15	-1,49	Phacoides pectinatus
A-149/A	3090 $\pm$ 100	Gif-3645	24°58'S	47°51'W	base	-2,47	-1,61	Crassostrea (?) rhizophorae
A-149/B	3090 $\pm$ 100	Gif-3645	24°58'S	47°51'W	base	-3,37	-2,23	Anomalocardia brasiliiana
A-11/A	3100 $\pm$ 90	Ba-285	24°58'S	47°53'W	base	-2,30	-1,44	Crassostrea (?) rhizophorae
A-11/B	3100 $\pm$ 90	Ba-285	24°58'S	47°53'W	base	-2,50	-1,91	Anomalocardia brasiliiana
A-25	3250 $\pm$ 90	Ba-286	24°05'S	48°01'W	flanco	+0,09	-2,08	Anomalocardia brasiliiana
A-125	3790 $\pm$ 110	Gif-3642	24°28'S	47°20'W	flanco	-1,90	-2,98	Anomalocardia brasiliiana
A-29	3790 $\pm$ 110	Gif-3437	25°09'S	48°02'W	base	-1,51	-1,81	Fragmentos de ostras
A-3	4340 $\pm$ 110 4250 $\pm$ 90	Gif-3435 Ba-302	25°01'S	47°55'W	base	-1,90	-1,47	Crassostrea (?) rhizophorae
A-229	4340 $\pm$ 100	Ba-328	24°00'S	46°26'W	base	-1,91	-1,18	Crassostrea (?) rhizophorae
A-175B1	4560 $\pm$ 110	Gif-3646	24°27'S	47°13'W	próximo à base	-0,76	-2,64	Anomalocardia brasiliiana
A-175B2	4560 $\pm$ 110	Gif-3646	24°27'S	47°13'W	próximo à base	-1,31	-1,73	Crassostrea (?) rhizophorae
A-121	4750 $\pm$ 100	Gif-3641	24°30'S	47°28'W	próximo à base	-5,59	-3,24	Crassostrea (?) rhizophorae
A-30	4920 $\pm$ 100	I-9186	25°02'S	47°58'W	base	-1,04	-1,59	Anomalocardia brasiliiana
A-140	5040 $\pm$ 110	Ba-295	24°37'S	47°45'W	base	-4,13	-3,16	Crassostrea (?) rhizophorae
A-89	5410 $\pm$ 110	Gif-3444	25°00'S	47°02'W	conchas in situ	-0,54	-1,13	Anomalocardia brasiliiana
A-302	6725 $\pm$ 170	Ba-456	23°41'S	45°28'W	conchas in situ	-1,66	-1,86	Anomalocardia brasiliiana
A-300	6745 $\pm$ 170	Ba-445	23°40'S	45°28'W	conchas in situ	-1,46	-2,18	Anomalocardia brasiliiana

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: Laboratório de Radiocarbão - Gif-sur-Yvette - França
I: Isótopos - Estados Unidos

Keith et al (1964) demonstraram que ocorre uma variação na composição isotópica de carbono e oxigênio ao longo da linha de crescimento das carapaças calcárias de moluscos marinhos. Atribuíram o fato a mudanças no hábito alimentar ou migração dos organismos. Por este motivo, em nosso trabalho, a parte pesada do umbo das conchas de pelecípodes foi descartada por ser a parte na qual foram observadas as variações citadas.

As amostras foram finamente pulverizadas em almofariz de ágata e imediatamente colocadas em sacos plásticos. Estes foram fechados e guardados em dessecador.

Durante a moagem das amostras observou-se que as conchas de Crassostrea (?) rhizophorae são extremamente friáveis e porosas, o que nos leva a crer que este material é mais sujeito à contaminação por matéria orgânica, não apenas durante o crescimento do organismo como também depois da sua morte.

No sentido de evitar contaminação entre amostras, tomou-se o cuidado de lavar o almofariz com ácido perclórico 40%, água destilada, álcool e jato de gás nitrogênio para secagem rápida para utilização entre amostras sucessivas.

6.1 - Pré-Tratamento:

A presença de matéria orgânica no material a ser

analisado traz uma séria complicação. Devido à decomposição de material orgânico pelo ácido, formam-se compostos voláteis de massa 45 e 46, resultando valores falsos de $\delta^{13}\text{C}$ e $\delta^{18}\text{O}$.

A matéria orgânica das amostras pode ser eliminada com um pré-tratamento térmico, como o sugerido por Epstein et al (1953), no qual a amostra pulverizada é aquecida a 475 °C, durante cerca de 15 minutos, em corrente de gás hélio purificado. Entretanto, Mook (1968) fez o pré-tratamento, substituindo a corrente de gás hélio por vácuo. A comparação entre os valores obtidos pelos dois métodos mostra diferenças insignificantes, estando dentro do erro experimental admitido.

Optamos pelo método de Mook por ser muito mais prático e simples.

O pré-tratamento foi levado a efeito numa linha de purificação montada por nós no Laboratório de Radio carbono do Centro de Pesquisas Geocronológicas do Instituto de Geociências da Universidade de São Paulo. O esquema da linha de purificação é apresentada na Figura 3.

Fig. 3 - Esquema da Linha de Purificação Para Eliminação de Matéria Orgânica das amostras.

A linha de purificação consiste de um tubo de quartzo, no interior do qual está um cadinho contendo a amostra.

Nos trabalhos citados foram usados cadinhos de platina. Entretanto, na ausência de uma peça do tamanho adequado, optamos pelo uso de um cadinho feito a partir de um fragmento de vidro "Vycor". A escolha deste material se justifica por ele ser resistente a altas temperaturas e por constituir-se de 96% de sílica. Além disto, a possível contaminação do oxigênio da amostra pelo oxigênio do cadinho pode ser desprezada devido à forte energia da ligação Si-O da sílica.

O vácuo foi efetuado por uma bomba mecânica de 400-475 rotações por minuto e medido por um vácuo-manômetro.

O aquecimento foi feito por um forno cilíndrico, no interior do qual estava colocado o tubo de quartzo contendo a amostra. As amostras foram aquecidas a 500 °C por um período de 20 minutos.

Depois de purificado, o material foi guardado em vidros fechados e colocados em dessecador para evitar trocas isotópicas com os componentes da atmosfera.

Para ressaltar a necessidade desta purificação algumas amostras foram analisadas sem pré-tratamento. Os resultados foram colocados na Tabela 4, ao lado das mesmas amostras analisadas após o pré-tratamento térmico.

Pelos valores apresentados na Tabela 4 pode-se notar a grande diferença entre os valores de $\delta^{13}\text{C}$ e $\delta^{18}\text{O}$ das amostras antes e depois deste pré-tratamento. Evidentemente, esta diferença dependerá do grau de contaminação ocorrido em cada amostra, o que não pode ser verificado observando-se apenas o aspecto macroscópico das conchas. Em outras palavras, mesmo que a amostra esteja aparentemente "limpa", a purificação é necessária.

No sentido de se verificar a eficiência e a qualidade do pré-tratamento utilizado, algumas amostras, escolhidas ao acaso, tiveram todas as operações de labora-

tório repetidas (exceto a moagem), desde o aquecimento térmico até a análise da composição isotópica, dada pelo espectrômetro.

Os resultados obtidos nestas repetições podem ser comparados nas Tabelas 1, 2 e 3; nas quais as amostras e suas análises repetidas são denominadas A e B, respectivamente.

Pode-se observar que as diferenças situam-se dentro do erro experimental do laboratório, o que prova a qualidade do pré-tratamento usado.

Local de Coleta	Classificação	1		2	
		$\delta^{13}\text{C}$	$\delta^{18}\text{O}$	$\delta^{13}\text{C}$	$\delta^{18}\text{O}$
Praia de Janga (PE)	Anomalocardia brasiliensis	+0,45	-0,84	-0,75	-1,36
Praia de Janga (PE)	Tivela mactroides	+1,04	-0,67	+0,51	-0,91
Lagoa Jupa ranã Esp. Santo	Anodontites exoticus	-14,47	-2,41	-8,94	-3,27
Morro da Enseada Bertioga SP.	Anadara brasiliensis	-0,67	-0,49	-1,64	-1,04

Tabela - 4 - Comparação entre os valores de $\delta^{13}\text{C}$ e $\delta^{18}\text{O}$ das amostras sem tratamento (1) e com tratamento térmico (2).

6.2 - Produção de Dióxido de Carbono:

A produção de dióxido de carbono e a determinação da composição isotópica foram realizadas nos laboratórios do Departamento de Ciências Ambientais do Centro de Energia Nuclear na Agricultura - CENA - em Piracicaba, SP.

De cada amostra purificada separou-se uma alíquota de 100 miligramas que foi colocada dentro de um tubo em forma de Y invertido. Num dos braços do tubo é colocada a amostra e no outro, 8 mililitros de ácido fosfórico 95%. O tubo foi submetido a alto vácuo para eliminação do ar, umidade e outros compostos voláteis.

Depois de atingido o vácuo adequado foi adicionado o ácido sobre a amostra e tem início a reação:

O tubo de reação é mantido em banho de temperatura constante de 25 °C. Este cuidado é tomado com todas as amostras para evitar um fracionamento isotópico diferente entre o oxigênio do dióxido de carbono e o oxigênio da água formada na reação. Desta forma, se todas as amostras forem mantidas à mesma temperatura, todas estarão afetadas pelo mesmo fracionamento.

Depois de uma hora em banho à temperatura constante, tempo suficiente para extrair o dióxido de carbono

no da calcita, a amostra está pronta para ser extraída. Uma nova fase de purificação tem por objetivo separar a água do dióxido de carbono, produzidos na reação. Os produtos voláteis passam por dois "traps" resfriados com gelo-seco e álcool, onde ficam retidos a água e os gases indesejáveis, enquanto o dióxido de carbono é recolhido em "trap" resfriado com nitrogênio líquido. Depois de três minutos o frasco contendo dióxido de carbono é aberto ao vácuo (mantendo-se o nitrogênio líquido) para eliminar impurezas não retidas nos "traps" de gelo-seco e álcool.

7.0 - ANÁLISE ISOTÓPICA

Numerosos métodos podem ser usados para determinar a abundância dos isótopos estáveis. Geralmente são usados métodos físicos, incluindo análise por ativação neutrônica, análise do espectro eletromagnético, determinação da gravidade específica dos fluidos e análise do espectro de massa.

A composição isotópica das amostras analisadas neste trabalho foi determinada por espectrometria de massa, usando um espectrômetro modelo MAT-230, cujos sistemas de admissão foram modificados para atender à rotina

dos laboratórios do CENA, onde está instalado.

7.1 - Espectrometria de Massa. Princípios Gerais:

Um espectrômetro de massa é um conjunto de elementos inter-atuantes dispostos de tal maneira que, operados em conjunto, levam à determinação da relação massa e carga (m/e), juntamente com suas intensidades relativas, em uma amostra formada por várias espécies.

Qualquer espectrômetro, independente dos diferentes desenhos, compreende quatro elementos funcionais:

a - Fonte de íons, onde se produz um raio de íons representativo da amostra a investigar;

b - Analisador, onde se efetua a separação dos íons emergentes da fonte, segundo as diferentes relações m/e dos íons presentes;

c - Coletor, onde são coletados, detectados e medidas as intensidades dos íons resolvidos;

d - Sistema de vácuo, que produz o ambiente adequado para todos os processos.

Os íons produzidos na fonte são acelerados e focalizados por meio de campos elétricos, de modo que emergem na forma de um raio bastante uniforme em energia.

A energia cinética adquirida por uma carga elétrica, ao passar por um campo elétrico, é:

$$\frac{1}{2} m v^2 = e V \quad \text{Eq. 7.1}$$

onde:

m = massa dos íons,

v = velocidade

e = carga elétrica dos íons

V = diferença de potencial aplicada.

Por outro lado, quando uma partícula de carga e e velocidade v se move através de um campo magnético, atua sobre ela uma força

$$F = e v B \sin \theta \quad \text{Eq. 7.2}$$

onde:

B se refere à indução magnética

θ é o ângulo entre a direção do movimento da partícula e a direção do campo magnético.

Se a direção do movimento da partícula é perpendicular ao campo magnético ela descreverá uma órbita circular, cujo raio pode ser determinado por:

$$F = e v B = m v^2 / r \quad \text{Eq. 7.3} \quad \text{donde}$$

$$r = m v / e B \quad \text{Eq. 7.4} \quad e$$

$$v = r e B / m \quad \text{Eq. 7.5}$$

Supondo uniforme a energia e aplicando v na Eq.

7.1 temos:

$$m/e = r^2 B^2 / 2 V \quad \text{Eq. 7.6}$$

7.2 - Expressão dos Resultados e Padrões.

A composição isotópica de carbono é expressa em $\delta^{13}\text{C}$, a diferença, em partes por mil, entre o conteúdo de carbono 13 do dióxido de carbono da amostra e o dióxido de carbono do padrão PDB de Chicago:

$$\delta^{13}\text{C} = 1.000 \frac{{}^{13}\text{C}/{}^{12}\text{C}(\text{am}) - {}^{13}\text{C}/{}^{12}\text{C}(\text{padrão})}{{}^{13}\text{C}/{}^{12}\text{C}(\text{padrão})}$$

A composição isotópica do oxigênio é expressa similarmente, em $\delta^{18}\text{O}$, em termos da razão ${}^{18}\text{O}/{}^{16}\text{O}$ da amostra e do padrão. Os valores obtidos são corrigidos para o efeito de ${}^{17}\text{O}$ na medida dos isótopos de carbono e para o efeito do ${}^{13}\text{C}$ na medida dos isótopos de oxigênio (Craig, 1957).

A análise isotópica de oxigênio, em amostras de água, é geralmente expressa em relação ao padrão SMOW (Standard Mean Ocean Water).

8.0 - INTERPRETAÇÃO DOS RESULTADOS:

8.1 - Amostras de Ambientes Marinhos e Mistos Atuais:

8.1.a - Carbono:

As amostras KJR-01 e KJR-02, ambas Chione pectorina, são conchas de moluscos de habitat tipicamente marinho. Todavia, observando-se em mapa o local de coleta, nota-se que estas amostras procedem do interior do continente, a uma certa distância da linha de costa. Certamente é uma região que apresenta características marinhas, o que justifica a presença desta espécie de molusco no local. Por outro lado, os valores de $\delta^{13}\text{C}$ demonstram a forte influência continental através do carbono derivado da matéria vegetal.

A amostra KJR-03 apresenta, igualmente, composição isotópica de carbono que mostra uma presença relativamente grande de isótopos ^{12}C . Isto pode ser devido à grande contribuição do carbono derivado da respiração das raízes e da decomposição das plantas em regiões de mangue onde a Crassostrea (?) rhizophorae pode ser encontrada com frequência.

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

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

A amostra KJR-47/B ($\delta^{13}\text{C} = -0,11 \text{ ‰}$) é repetição da amostra KJR-47/A ($\delta^{13}\text{C} = +0,06 \text{ ‰}$) e a diferença entre os valores de composição isotópica, tanto para carbono como para oxigênio, estão dentro do erro experimental admitido.

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 são o fracionamento cinético durante a fotossíntese e o efeito do processo de equilíbrio no sistema

discutidos na seção 3.2.

Assim sendo, o fracionamento 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, na seção 8.2.a.

8.1.b - Oxigênio:

As amostras de ambientes marinhos e mistos, estudadas neste trabalho, apresentam composição isotópica

de oxigênio situada entre os extremos

$$-2.08 \text{ ‰} \leq \delta^{18}\text{O} \leq +0.45 \text{ ‰}$$

Os fatores que atuam sobre o fracionamento isotópico do oxigênio são: altitude, latitude, longitude e temperatura do local amostrado (seção 4.2).

Considerando-se que todas as amostras marinhas foram coletadas ao nível do mar, o fator altitude não deverá influenciar na composição isotópica de oxigênio das amostras analisadas.

Foi visto na seção 4.2.a que durante a evaporação da água do mar ocorre o fracionamento isotópico do oxigênio. Desta forma, o oceano é a grande fonte de vapor d'água para a atmosfera. Assim sendo, na faixa estudada do litoral, o efeito longitudinal também não deverá estar registrado no conteúdo isotópico das conchas.

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

O efeito latitudinal tem origem no equador térmico terrestre, representado pela zona que, nos dois hemisférios recebe, durante o verão, os raios solares perpendicularmente 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, as áreas adjacentes são também aquecidas e esta característica diminui à medida que se afasta do equador termal.

Em nosso trabalho, as amostras marinhas analisadas são procedentes de locais situados entre 00°55'S e 32°02'S.

As amostras coletadas ao sul do Estado do Paraná e no Rio Grande do Sul, embora mais ao sul, provavelmente estejam também sob a influência do equador térmico, motivo pelo qual não apresentam composição isotópica diferenciada das demais. Por esta razão, o efeito latitudinal provavelmente pudesse ser observado na análise isotópica de oxigênio de amostras de conchas de moluscos coletados na costa atlântica do Uruguai e Argentina.

Observa-se ainda que as amostras coletadas entre o Terminal da Baía da Ilha Grande (KJR-29) até o Morro da Enseada em Bertioga (KJR-36-2) apresentam, em sua maioria, valores de $\delta^{18}\text{O} < -1,00\text{‰}$, o que indica uma quantidade relativamente grande de isótopos leves de oxigênio em relação às amostras das regiões vizinhas.

Esta faixa do litoral situa-se na região de

maior índice pluviométrico do Brasil. Nesta região, é provável que a escarpa da Serra do Mar esteja funcionando como um atenuador do fracionamento isotópico do oxigênio, ocorrido durante a evaporação da água do mar. Desta forma, o vapor de água da atmosfera, rico em $H_2^{16}O$, ao ganhar altitude e movimento em direção ao continente (quando teria início a ação do fator longitudinal no fracionamento), é barrado, em parte, pelo escudo formado pela Serra do Mar.

Adquirindo altitude, o vapor se condensa ao encontrar as camadas mais frias do ar. A precipitação subsequente devolve à costa e ao oceano grande parte das moléculas que contêm o isótopo ^{16}O .

Este mecanismo diminuiria o fracionamento inicial ocorrido durante a evaporação da água do oceano e justifica os valores de $\delta^{18}O$, relativamente baixos, encontrados para as amostras desta região.

8.2 - Amostras de Ambientes Continentais Atuais:

8.2.a - Carbono:

Ao contrário do que acontece na Tabela 1, as a mostras de ambientes continentais atuais foram colocadas em ordem crescente de longitude dos respectivos locais de coleta.

As amostras de ambientes continentais analisadas mostram composição isotópica de carbono com valores situados entre

$$-10,31 \text{ ‰} \leq \delta^{13}\text{C} \leq -4,05 \text{ ‰}.$$

Percebe-se claramente que a composição isotópica de carbono das amostras de ambientes continentais representam uma classe bem diferenciada das amostras marinhas.

Estes valores de $\delta^{13}\text{C}$, bastante negativos, são devido à forte contribuição de $^{12}\text{CO}_2$ derivado da matéria orgânica vegetal.

Esta contribuição é melhor entendida quando se retrata o caminho seguido pela água da chuva: Após a precipitação ocorre a infiltração no solo, do qual retira o dióxido de carbono produzido pela respiração das raízes e do decaimento do húmus. Em seguida, migra para o lençol subterrâneo que, exceto em casos especiais, está em contato com a água de superfície.

Este mecanismo explica a presença dos isótopos ^{12}C nas águas dos rios e lagos, justificando os valores sempre negativos de $\delta^{13}\text{C}$ das amostras coletadas nestes ambientes. Consequentemente, este efeito também poderá ser notado em amostras marinhas coletadas próximo da desembocadura de rios.

Sabendo-se que, nos corpos de águas continentais, somente o efeito do processo de equilíbrio produz fracionamento isotópico de carbono, variações nos valores de $\delta^{13}\text{C}$ podem ser encontrados em razão da maior ou menor contribuição do $^{12}\text{CO}_2$ do húmus e dos vegetais nos locais amostrados.

8.2.b - Oxigênio:

A composição isotópica de oxigênio das amostras continentais analisadas varia entre os valores:

$$-6,95 \text{ ‰} \leq \delta^{18}\text{O} \leq -2,41 \text{ ‰}$$

Estes valores de $\delta^{18}\text{O}$ demonstram claramente o controle exercido pelo fator longitudinal. Desta forma, o conteúdo isotópico revela que amostras coletadas em locais de maior longitude são relativamente mais ricas em ^{16}O que as amostras coletadas em locais mais próximos da costa.

Este padrão de distribuição dos isótopos de oxigênio tem origem na destilação de Rayleigh, descrita na seção 4.2.a.

8.3 - Amostras de Ambientes Marinhos e Mistos Antigos.

8.3.a - Carbono:

As amostras relacionadas na Tabela 3 fazem par

te de um grupo maior de amostras utilizadas por Martin e Suguio (1976a); Martin e Suguio (1976b); Suguio e Martin (1975a); Suguio e Martin (1975b); Suguio e Martin (1976a); Suguio e Martin (1976b); Suguio, Martin e Flexor (1976) e Suguio, Martin e Flexor (1977), para estudar as variações do nível do mar, a evolução da linha de costa e das planícies costeiras do litoral do Estado de São Paulo, ocorridas durante o Período Quaternário.

Pela composição isotópica de carbono das amostras apresentadas nesta tabela não se percebe um padrão de variação regular ao longo do tempo.

Entretanto, quando os valores de $\delta^{13}\text{C}$ destas amostras são vistos em função da curva de variação do nível do mar, estabelecida por Suguio, Martin e Flexor (1977), uma importante observação pode ser feita: nas amostras que viveram durante a fase em que o nível do mar estava mais alto que o atual, os valores de $\delta^{13}\text{C}$ são menos negativos que os valores de $\delta^{13}\text{C}$ das amostras que viveram na época em que o nível do mar estava mais baixo que o atual.

Isto significa que durante as fases transgressivas predomina a influência marinha, mesmo sobre as amostras coletadas relativamente longe da atual linha de costa, cuja análise de composição isotópica fornece va

lores menos negativos de $\delta^{13}\text{C}$.

Por outro lado, durante as fases regressivas, os valores de $\delta^{13}\text{C}$ indicam que o conteúdo isotópico recebeu maior influência continental, o que se traduz por valores mais negativos de $\delta^{13}\text{C}$.

Desta forma, a composição isotópica das amostras marinhas antigas é mais um indicador das variações do nível do mar ocorridas durante o Quaternário no litoral paulista.

8.3.b - Oxigênio:

Em ambientes continentais, variações na razão $^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$ podem indicar mudanças climáticas quando o calcário analisado for um estalactite formado em condições em que as variáveis atuantes na sua construção forem poucas e bem controladas (Hendy e Wilson, 1968).

Variações nos valores de $\delta^{18}\text{O}$ de conchas de moluscos marinhos antigos podem também indicar mudanças de temperatura (Mook, 1968). Todavia, num ambiente marinho, as variáveis que controlam a razão $^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$ das conchas 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 contribuição e a composição isotópica da água continental que chega ao

mar, próximo do local onde viveu a concha.

A área influenciada pela água continental depende do fluxo aquoso e das correntes costeiras, que por sua vez dependem, além de outros fatores, da morfologia da costa. Além das modificações que ocorrem na linha de costa, o próprio canal fluvial muda, ao longo do tempo, o local de sua desembocadura no mar.

A complexidade decorrente da interação de todos estes fatores torna difícil a utilização isolada da composição isotópica de oxigênio das amostras marinhas antigas para determinação ou quantificação de paleotemperaturas ou mudanças climáticas.

Por outro lado, associando-se os valores de $\delta^{13}\text{C}$ e $\delta^{18}\text{O}$ de uma mesma amostra pode-se obter uma idéia aproximada sobre o ambiente em que viveu o molusco: As correntes de água doce que chegam à costa afetam, notadamente, a composição isotópica de oxigênio das amostras marinhas. Assim sendo, os valores de $\delta^{18}\text{O}$ das amostras marinhas contaminadas por estas correntes seriam mais negativos que os valores de $\delta^{18}\text{O}$ das amostras tipicamente marinhas que não receberam a contribuição de água doce; amostras marinhas que viveram em ambientes de vegetação abundante (mangues, pântanos salobros, etc.) apresentam valores de $\delta^{13}\text{C}$ modificados pelo dióxido de carbono da respiração das raízes e da

decomposição da matéria orgânica. Neste caso, os valores de $\delta^{13}\text{C}$ são mais baixos que os das amostras que viveram em ambiente tipicamente marinho.

Resumindo, amostras marinhas com valores baixos de $\delta^{13}\text{C}$ teriam vivido em ambientes de mangues, pantanos salobros ou teriam, pelo menos, recebido a contribuição do dióxido de carbono derivado das plantas e da decomposição da matéria orgânica. Amostras marinhas com valores baixos de $\delta^{18}\text{O}$ teriam vivido em locais da costa, próximos da desembocadura de rios ou riachos.

9.0 - CONCLUSÕES:

A composição isotópica de carbono e oxigênio de carapaças calcárias atuais permite diferenciar, com clareza, os moluscos de origem marinha dos de origem continental. Na Figura 4 foram colocados, em gráfico, os valores de $\delta^{18}\text{O}$ e $\delta^{13}\text{C}$ das amostras analisadas onde se destacam os dois grupos de moluscos.

Fig. 4 - Representação gráfica dos grupos de amostras de ambientes marinhos (e mistos) e continentais atuais, em função dos valores $\delta^{13}\text{C}$ e $\delta^{18}\text{O}$, em relação ao padrão PDB.

A figura 4 mostra que os valores de composição isotópica de carbono e oxigênio diferenciam, claramente, as amostras de ambiente marinho das de ambientes continentais.

Em moluscos continentais, são característicos os valores baixos de $\delta^{13}\text{C}$, em consequência da forte contribuição do dióxido de carbono derivado do decaimento do húmus e da respiração das raízes dos vegetais, e os valores baixos de $\delta^{18}\text{O}$, em consequência do efeito longitudinal que atua sobre o vapor de água atmosférico.

Em moluscos marinhos, os valores de $\delta^{13}\text{C}$ podem fornecer informações sobre a presença de dióxido de carbono produzido pela respiração das raízes dos vegetais e no decaimento de matéria orgânica, o que caracteriza ambientes de mangues e pântanos salobros; e os valores de $\delta^{18}\text{O}$ podem indicar a contribuição de águas continentais no local de vida da amostra.

Embora não tenha sido determinada em nosso trabalho, a salinidade da água do mar poderia completar o quadro esboçado pelos valores de $\delta^{13}\text{C}$ e $\delta^{18}\text{O}$. Entretanto, a composição isotópica de oxigênio nos permite fazer inferências sobre a salinidade da água do mar em que viveram os moluscos amostrados. Assim, valores baixos de $\delta^{18}\text{O}$ indicariam baixa salinidade devido a con-

tribuição de água doce. Valores de $\delta^{18}\text{O}$ próximos do valor do padrão SMOW (Standard Mean Ocean Water) indicariam águas marinhas de salinidade normal, enquanto valores altos de $\delta^{18}\text{O}$ representariam ambientes de circulação restrita, com predominância de H_2^{18}O devido a e vaporação intensa, o que implica em forte salinidade.

AGRADECIMENTOS

Agradecemos a todos aqueles que tornaram possível a realização e apresentação deste trabalho, particularmente

Ao Prof. Dr. Kenitiro Suguio, pela orientação, críticas e sugestões;

Ao Prof. Dr. Umberto G. Cordani, pelo estímulo e apoio.

Ao Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNP_q), pelas Bolsas de Estudo;

Ao Dr. Caio Del Rio Garcia e Dr^a Dorath Pinto Uchôa, do Instituto de Pré-História da USP, pelo apoio e incentivo;

Ao Prof. Dr. Koji Kawashita, pelas críticas e sugestões;

Aos Diretores e funcionários do CENA, pela colaboração durante a análise das amostras;

À Dr^a Licia Maria Penna-Neme e Dr. Luis Carlos Moreira Leme, do Museu de Zoologia da USP; Prof^a Maria Cristina D. Mansur e Prof^a Inga L. Veitenheimer-Mendes, do Museu de Ciências Naturais da Fundação Zoobotânica do Rio Grande do Sul, pela classificação taxonômica das amostras.

BIBLIOGRAFIA CITADA E CONSULTADA

- Cheney, E.S.; Jensen, M.L. 1965: - Stable carbon isotopic composition of biogenic carbonates. Geochim. Cosmochim. Acta 29, 1331.
- Clayton, R.N. 1959:- Oxygen isotope fractionation in the system calcium carbonate-water. J. Chem. Phys. 30, 1246.
- Craig, H. 1953:- The geochemistry of stable carbon isotopes. Geochim. Cosmochim. Acta 3, 53.
- Craig, H. 1954:- Carbon 13 in plants and the relationships between carbon 13 and carbon 14 variations in nature. J. Geol. 62, 115.
- Craig, H. 1957:- Isotopic standards for carbon and oxygen and correction factors for mass-spectrometric analysis of carbon dioxide. Geochim. Cosmochim. Acta 12, 133.
- Craig, H.; Gordon, C.I. 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.
- Dansgaard, W. 1954:- The ^{18}O -abundance in fresh Water.

Geochim. Cosmochim. Acta 6, 241.

Duplessy, J.C.; Labeyrie, J.; Lalou, C.; Nguyen, H.V.

1971:- La Mesure des variations climatiques continentales. Application à la Période comprise entre 130.000 et 90.000 ans B.P. Quaternary Research 1, 162-174 (1971).

Eckelmann, W.R.; Broecker, W.S.; Whitlock, D.W. et Allsup,

J.R. 1962:- Implications of carbon isotopic composition of total organic carbon of some recent sediments and ancient oils. Bull. Am. Ass. Petrol. Geol. 46, 699.

Epstein, S. 1956:- Variations of the $^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$ ratios of fresh waters and ices. Proc. 2nd Conf. on Nuclear Processes in Geol. Setting (1955), 20.

Epstein, S.; Buchsbaum, R.; Lowenstam, H.A.; Urey, H.C.

1951:- Carbonate-water isotopic temperature scale. Bull. Geol. Soc. Am. 62, 417.

Epstein, S.; Buchsbaum, R.; Lowenstam, H.A.; Urey, H.C.

1951:- Revised carbonate-water isotopic temperature scale. Bull. Geol. Soc. Am. 64, 1315.

Epstein, S.; Mayeda, T. 1953:- Variations of ^{18}O content of water from natural sources. Geochim. Cosmochim. Acta 4, 213.

Hendy, C.H. 1968:- Paleoclimatic data from speleothems.
Nature, vol. 219, july 6, 1968.

Hoefs, J. 1973:- Stable Isotope Geochemistry.
Springer-Verlag Berlin. Heidelberg. New York 1973.

Keeling, C.D. 1958:- The concentration and isotopic
abundance of carbon dioxide in rural areas.
Geochim. Cosmochim. Acta 13, 322.

Keeling, C.D. 1961a:- A mechanism for cyclic enrichment
of ^{12}C by terrestrial plants. Geochim. Cosmochim.
Acta 24, 299.

Keeling, C.D. 1961b:- The concentration and isotopic
abundances of carbon dioxide in rural and marine
air. Geochim. Cosmochim. Acta 24, 277.

Keith, M.L.; Anderson, G.M.; Eichler, R. 1964:- Carbon
and oxygen isotopic composition of mollusk shells
from marine and fresh-water environments. Geochim.
Cosmochim. Acta 28, 1757.

Keith, M.L.; Eichler, R.; Parker, R.H. 1960:- Carbon and
oxygen isotopes ratios in marine and fresh-water
mollusk shell. Bull. Geol. Soc. Am. 71, 1901.

Keith, M.L.; Weber, J.N. 1964:- Carbon and oxygen isotope
composition of selected limestone and fossils.
Geochim. Cosmochim. Acta 28, 1787.

- Lane, G.A.; Dole, M. 1956:- Fractionation of oxygen isotopes during respiration. *Science*, 123, 574.
- Martin, L.; Suguio, K. 1976a:- Les variations du niveau de la mer au Quaternaire récent dans le sud de l'Etat de São Paulo - Utilisations de "sambaquis" (Klokkenmodings) dans la détermination des anciennes lignes de rivages holocènes. XLII^{ème}. Congrès Intern. des Américanistes, Paris, 1976.
- Martin, L.; Suguio, K. 1976b:- O Quaternário marinho do Estado de São Paulo. XXIX Congresso Brasileiro de Geologia, Belo Horizonte, M.G.
- McCrea, J.M. 1950:- On the isotopic chemistry of carbonate and a paleotemperature scale. *J.Chem. Phys.* 18, 849.
- Mook, W.G. 1968:- Geochemistry of stable carbon and oxygen isotopes of natural waters in Netherlands. Tese de Doutorado. Groningen.
- Nier, A.O. 1950:- A redetermination of the relative abundances of the isotopes of carbon, nitrogen, oxygen, argon and potassium. *Phys. Rev.* 77, 789.
- Parker, P.L. 1964:- The biogeochemistry of the stable isotopes of carbon in a marine bay. *Geochim. Cosmochim. Acta* 28, 1155.
- Sackett, W.M. 1968:- Carbon isotope composition of natural

methane occurrences. Bull. Am. Ass. Petrol. Geol. 52, 853.

Silverman, S.R.; Epstein, S. 1958:- Carbon isotopic compositions of petroleums and other sedimentary organic materials. Bull. Am. Ass. Petrol. Geol. 42, 992.

Smith, B.N.; Epstein, S. 1971:- Two categories of $^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$ ratios for higher plants. Plant. Physiol. 47, 380.

Suguio, K.; Martin, L. 1975a:- Brazilian coastline Quaternary Formations. The State of São Paulo and Bahia littoral zone evolutive schemes. Intern. Symp. on Continental Margins of Atlantic Type (oct. 1975); An. Acad. Bras. Ciências (1976) vol 48.

Suguio, K.; Martin, L. 1975b:- Cuaternario marino de la mitad sur del litoral del Estado de São Paulo (Brasil). Utilizacion de "sambaquis" (Kjokkenmodings) en la determinación de antiguas lineas de costa. I Simposio del Cuaternario del Uruguay, Melo, 1975.

Suguio, K.; Martin, L. 1976a:- Presença de tubos fósseis de Callianassa nas formações quaternárias do litoral paulista e sua utilização na reconstrução Pale ambiental. Bol. I.G.; Inst. Geociências/USP, vol 7: 17-26. São Paulo.

Suguio, K.; Martin, L. 1976b:- Mecanismo de gênese das planícies quaternárias do litoral do Estado de São Paulo. XXIX Congresso Brasileiro de Geologia, Belo Horizonte, M.G.

Suguio, K.; Martin, L.; Flexor, J.M. 1976:- Les variations relatives du niveau moyen de la mer au Quaternaire récent dans la région de Cananéia-Iguape (São Paulo) - Bol. I.G.; Inst. de Geociências/USP, vol 7: 113-129.

Suguio, K.; Martin, L.; Flexor, J.M. 1977:- Sea-level fluctuations during the past 6,000 years along the coast of the State of São Paulo, Brasil. X Intern. Congress of INQUA, Birmingham - Great Britain - 1977.

Urey, H.C. 1947:- The thermodynamic properties of isotopic substances. J. Chem. Soc. 562.

Urey, H.C.; Lowenstam, H.A.; Epstein, S.; McKinney, C.R. 1951:- Measurement of paleotemperatures and temperatures of the upper cretaceous of England, Denmark and the Southeastern United States. Bull. Geol. Soc. Am. 62, 399.

Vogel, J.C.; Ehhalt, D. 1963:- The use of carbon isotopes in ground water studies. Proc. IAEA Conf. on Radioisotopes in Hidrology. Tokyo (1963), pg. 383. IAEA, Vienna.