C^{13}/C^{12} E O^{18}/O^{16} EM AMBIENTES DE ROCHAS DE PRAIA

HÉLIO SILVA CAMPOS

PROGRAMA DE PESQUISA E PÓS-GRADUAÇÃO EM GEOFÍSICA E INSTITUTO DE FÍSICA DA UNIVERSIDADE FEDERAL DA BAHIA

ROBERT EUGENE SWEENEY

INSTITUTE OF GEOPHYSICS AND PLANETARY PHYSICS — LOS ANGELES, CALIFORNIA, 90024

ABSTRACT

Calcium carbonate-cemented beach sands or «beach rocks» have been observed to occur in the intertidal zone of many tropical beaches. Near Saldador (Brasil) occurrences are found in several locations on the island of Itaparica. A study of the stable isotope composition (C^{13}/C^{12} and O^{18}/O^{16})

of the cement and the local groundwater was carried out to determine the origin of the carbonate cement. For area A, the cement has $\delta^{13}C = -9\%$ showing that CO_2 in groundwater charged by decay of organic material is the source of carbonate in the cement. Probably cementation occurs during

loss of excess CO_2 from groundwater as comes into an environment where loss of CO_2 is possible. In area B, where the cements contain, on the average $\delta^{18}O = 1,3\%$, the cement is formed from carbonate typical of sea water or a mixture of sea water and fresh water.

INTRODUÇÃO

Diversos trabalhos (Ginsburg, 1953, Emery and Cox, 1956, Russell, 1963 e Gavish and Friedman, 1969) apresentam a zona intermaré em praias de regiões tropicais e subtropicais, como o ambiente de formação das rochas de praia e que o processo de cimentação ocorreu quando o mar alcançou a atual posição. Entretanto, Russel (1963) não acredita ser necessário o ambiente praiar para ocorrer este processo e, sugere ainda que a água fresca subterrânea fluindo do terraço é a fonte de íons carbonatados. Esta situação foi verificada para depósitos de carbonatos marinhos do Pleistoceno, os quais podem ser cimentados ou equilibrados pela água subterrânea rica em carbonatos (Gross, 1964 e Land and Epstein, 1970). Contudo, Emery and Cox (1956) não conseguiram relacionar a distribuição de rochas de praia nas Ilhas Havaianas com uma situação hidrológica semelhante.

Devido à variedade de condições hidrológicas nas quais ocorrem as rochas de praia é possível que mais de um mecanismo de formação tenha ocorrido. Neste aspecto, o presente trabalho foi orientado para determinar se a origem terrestre do cimento carbonatado pode ocorrer de acordo

com o mecanismo sugerido por Russel (1963). O processo envolvido apresenta-se em duas fases: (i) a água subterrânea rica em CO_2 dissolve as conchas carbonatadas existentes nos sedimentos e (ii) percola através a areia de praia sofrendo ora evaporação ora areação, precipitando o cimento. Para este trabalho, foi escolhida uma área na Ilha de Itaparica onde a água subterrânea percola até a praia ao nível médio da maré ou acima deste.

A água do mar contém um valor quase constante em isótopos C^{13} e O^{18} , geralmente expressos em termos:

$$\delta^{13}C = \frac{(C^{13}/C^{12})_A - (C^{13}/C^{12})_P}{(C^{13}/C^{12})_P} \times 10^3 \\ = \delta^{13}C (\%)$$

$$\delta^{18}O = \frac{(O^{18}/O^{16})_A - (O^{18}/O^{16})_P}{(O^{18}/O^{16})_P} \times 10^3 \\ = \delta^{18}O (\%)$$

As razões isotópicas (P) são para a amostra padrão, por convenção, um fóssil marinho. As amostras de calcário de origem marinha geralmente

possuem razões isotópicas em torno do padrão (P), então $\delta^{18}O$ e $\delta^{13}C \approx 0\%$. Por outro lado, as águas de chuva continental possuem $\delta^{18}O$ negativos relativo a água do mar (Dansgaard, 1964), enquanto o carbonato dissolvido nas águas continentais representa uma mistura originária da fonte orgânica e calcário fóssil (Craig, 1953). Da mesma forma os valores de $\delta^{13}C$ geralmente, possuem valores negativos. Então, as razões isotópicas do carbono e oxigênio podem ser considerados como traçadores para a origem do carbono em calcários recentes.

Foram efetuadas análises C^{13}/C^{12} e O^{18}/O^{16} em cimento de rocha de praia, fragmentos de conchas, e de recife de coral inativos. Também foram medidas razões O^{18}/O^{16} da água do mar e água dos poços cavados na praia e no terraço e, razões C^{13}/C^{12} do "carbonato total dissolvido" nesta água. No final é proposto um sistema dinâmico "constante" que de acordo com os resultados denota a formação do cimento diretamente da água subterrânea e, por uma mistura de água subterrânea com a água do mar empoçada na zona de praia (quando o fluxo de água subterrânea que chega à praia é pequeno)

AS ROCHAS DE PRAIA NA ILHA DE ITAPARICA

A Ilha de Itaparica situa-se a oeste da entrada da Baía de Todos os Santos, próximo a Salvador, Brasil, e tem uma superfície de quase 270 Km². A parte centro-oeste da baía sofre influência de correntes do Oceano Atlântico (Fig. 1) Esta parte é cercada por recifes inativos que estendem-se sob a praia e parcialmente sob o terraço próximo. Devido a este fato a água subterrânea é forçada a fluir acima da camada de recife impermeável e alcança a praia na zona intermaré.

vel da água subterrânea foi encontrado a 0,50m (Fig. 2). Na área B, onde a praia é mais larga, a rocha de praia apresenta como uma «placa» de 150 m de comprimento e largura média de 2 m. Superficialmente a rocha possui uma coloração verde escura, uma quantidade menor de fragmentos de conchas e mais friável que a da área A.

Um buraco cavado na praia 3 m acima da rocha, encontrou o nível da água subterrânea a 1 m de profundidade.

Entre as áreas A e B flui permanentemente um pequeno riacho. Essencialmente não foi detectado carbonato

FIGURA 1

LOCALIZAÇÃO DA REGIÃO ESTUDADA

Nas duas ocorrências de rochas de praia, separadas de aproximadamente 1 Km, existe grande quantidade de fragmentos de conchas tanto na praia como no terraço. Na área A, a praia é estreita e as rochas estão bem próximas do terraço apresentando-se como blocos isolados com bastante fragmentos de conchas. Nesta praia o ni-

dissolvido na sua água. Os buracos cavados na praia em ambas áreas, revelaram a água subterrânea com abundante carbonato dissolvido principalmente na área A. No terraço próximo desta área, foi encontrada camada de rocha de praia imediatamente acima do nível da água subterrânea.

FIGURA 2
LOCALIZAÇÃO DAS ÁREAS DE OCORRÊNCIAS DE ROCHAS DE PRAIA. A REPRESENTAÇÃO NÃO ESTÁ EM ESCALA.

TÉCNICAS DE AMOSTRAGENS E DE LABORATÓRIO

O cimento de rocha de praia foi obtido por cuidadosa desagregação. Após sucessivas peneirações a porção granularmente fina e homogênea sob uma lupa, resultante da malha 44 mm, foi considerada como cimento carbonatado. Por comparação foram analisadas óptica e isotopicamente fragmentos de conchas destas rochas e da areia de praia não cimentada.

No buracos cavados na área A a água subterrânea foi coletada em garrafas de 1 litro, adicionando-se cristais de hidróxidos de bário, após filtração dos resíduos no local. Do precipitado resultante, obteve-se o gás CO₂ representativo para o carbonato total dissolvido por reação com ácido fosfórico a 100% (McCrea, 1950) semelhante para as amostras de conchas e recifes de corais. As amostras de água são expressas utilizando o padrão universal SMOW — 8180 (SMOW), (Craig, 1961). A salinidade foi calculada por titração (método de Mohr). Todas as medias isotópicas

foram efetuadas no Laboratório de Física Nuclear Aplicada da Universidade Federal da Bahia, utilizando espectrômetro de massa Nuclide 6-60 RMS.

As razões isotópicas foram adotadas segundo Craig (1957) e os valores expressos com relação aos padrões universais PDB e SMOW de acordo com calibração feitas no Laboratório de I.R. Kaplan da 'University of California, Los Angeles'. A reprodutividade destes valores foi estimada em + 0.09%. Ainda foram efetuadas datações pelo método do Carbono-14, das amostras de cimento e de concha carbonatada, segundo procedimento utilizado por Flexor (1972)

RESULTADOS

As medidas de salinidade e $\delta^{18}\text{O}$ para água e $\delta^{13}\text{C}$ para carbonatos dissolvidos são apresentados na Tabela 1. Considerando uma simples mistura de água do mar com água subterrânea na zona de praia, obtém-se um relação $\delta^{18}\text{O}$ (SMOW) versus salinidade. A correlação pelos mínimos quadrados dos resultados está apresentada na Figura 3. O valor de $\delta^{18}\text{O}$ (SMOW) extrapolado para água subterrânea dá um valor de -3,1‰, comparado com as amostras coletadas em poços e no rio Alambique cujo valor foi de -2,7‰. As

cinco amostras com salinidades próximas da água do mar apresentaram um valor médio de $\delta^{18}\text{O}$ (SMOW) = 0,4‰ enquanto que o valor obtido para amostras coletadas diretamente do mar, foi $\delta^{18}\text{O}$ (SMOW) = 0,6‰

Na composição isotópica dos carbonatos primários: conchas, corais, nódulos de recifes, verifica-se um es-

palhamento de 3‰ nos valores de $\delta^{13}\text{C}$ comparado com o espalhamento de 1,5‰ nos valores $\delta^{18}\text{O}$ desses carbonatos. O valor médio de 12 amostras de conchas, $\delta^{18}\text{O}$ (PDB) = -2,1‰ ou seja 2‰ mais negativos que o valor médio de $\delta^{18}\text{O}$ (SMOW) ou seja, +0,1‰ para as amostras de água cuja salinidade seja maior que 30‰ (Tabela 2).

TABELA 1

AMOSTRA	SALINIDADE (‰)	$\delta^{18}\text{O}$ (‰) SMOW	$\delta^{13}\text{C}$ (‰) PDB	
10	34,8	+0,1		marinha
22	36,2	+0,9		marinha
37	37,3	+1,0		marinha
74	35,0	+0,4		marinha
Área A				
35	< 1	-2,6		água subterrânea
38	< 1	-2,9		água subterrânea
40	< 1	-2,3		água subterrânea
42	7,8	-2,1	+0,8	solução aquosa da praia
43	8,6	-2,1	+0,6	solução aquosa da praia
90	21,2	-1,4	+1,3	solução aquosa da praia
91	25,5	-0,7	+1,3	solução aquosa da praia
110	23,3	-1,1	—	solução aquosa da praia
111*	23,4	-1,0	+0,9	solução aquosa da praia
112*	13,9	-1,5	+0,8	solução aquosa da praia
113*	14,0	-1,5	+1,0	solução aquosa da praia
115	23,5	-1,0	—	solução aquosa da praia
124	13,6	-2,4	—	solução aquosa da praia
Área B				
11	< 1	-3,0	—	água subterrânea
12	< 1	-3,3	—	água subterrânea
14	< 1	-3,1	—	água subterrânea
15	7,7	-2,2	—	solução aquosa da praia
18	7,7	-1,9	—	solução aquosa da praia
20	33,2	-0,5	+0,5	solução aquosa da praia
23	30,6	-0,8	+1,7	solução aquosa da praia
81	< 3	-1,8	+0,3	solução aquosa da praia
83	< 3	-1,9	+0,6	solução aquosa da praia
101*	33,3	-0,3	-2,4	solução aquosa da praia
102*	33,6	-0,3	-2,8	solução aquosa da praia
104*	33,7	-0,3	-2,8	solução aquosa da praia
105	17,4	-0,8	—	solução aquosa da praia
106*	27,2	-1,0	-1,6	solução aquosa da praia
107*	< 3	-3,0	-3,9	solução aquosa da praia
108*	< 3	-2,9	-3,6	solução aquosa da praia

Salinidade e $\delta^{18}\text{O}$ de água $\delta^{13}\text{C}$ do carbonato dissolvido. As amostras sofreram filtração prévia em laboratório.

TABELA 2

AMOSTRA	DESCRIÇÃO	$\delta^{13}\text{C}$ (‰) PDB	$\delta^{18}\text{O}$ (‰) SMOW
6 B	alga calcária Halimeda	+0,1	-2,2
13 B	alga calcária Halimeda	+0,3	-2,6
40 A	alga calcária Halimeda	+1,5	-2,5
42 A	alga calcária Halimeda	+2,7	-2,1
43 A	alga calcária Halimeda	+2,7	-2,3
45 A	alga calcária Halimeda	+2,9	-2,1
46 A	alga calcária Lithothamnoid	+1,5	-1,9
47 A	alga calcária Lithothamnoid	+2,4	-1,5
48 A	alga calcária Lithothamnoid	+2,4	-1,4
58 B	alga calcária Halimeda	+1,4	-2,0
66 B	alga calcária Halimeda	+1,4	-2,0
71 B	alga calcária Halimeda	+1,1	-1,7
22 B	fóssil de coral	+0,9	-2,6
24 B	fóssil de coral	+0,5	-1,8
51 A	fóssil de coral	+1,3	-1,8
116 A	fóssil de coral	+0,9	-1,6
12 A	nódulo de recife	+0,2	-1,9
41 A	nódulo de recife	+0,9	-3,0
49 B	nódulo de recife	+0,2	-2,3
90 B	nódulo de recife	+0,3	-2,9

Razões isotópicas do Carbono e do Oxigênio para as amostras de carbonatos marinhos originados das duas áreas de estudo.

Como os valores encontrados para estas amostras de água aproximam-se para o representativo da água do mar, na qual as conchas carbonatadas cresceram, a temperatura de formação pode ser calculada pela equação seguinte (Craig, 1965):

$$t(^{\circ}\text{C}) = 16,9 - 4,2(\delta^{18}\text{O} - \delta^{18}\text{O}) + 0,13(\delta^{18}\text{O} - \delta^{18}\text{O})^2 \text{ CaCO}_3 \text{ H}_2\text{O}$$

onde o valor de $\delta^{18}\text{O}$ (CaCO_3), é expresso em relação ao padrão PDB e o valor de $\delta^{18}\text{O}$ (H_2O) é expresso em relação ao padrão SMOW. O valor calculado de 26,3°C aproxima-se do valor médio atual para a Baía de Todos os Santos, 28°C (Pina, 1976).

Os resultados de medidas isotópicas para o cimento são mostrados na Tabela 3.

Os valores de $\delta^{18}\text{C}$ e $\delta^{18}\text{O}$ situam-se em dois grupos distintos: um com os valores mais negativos que 0‰ (área A); outro com os valores de $\delta^{13}\text{C}$ ligeiramente positivos e $\delta^{18}\text{O}$ definido numa situação marinha (área B). O primeiro grupo possui valores de $\delta^{13}\text{C}$ com origem característica da água subterrânea (Weber et al., 1964). Usando o valor de $\delta^{18}\text{O}$ para a água subterrânea, -31‰, são determinados os valores para temperatura em torno de 23,4°C para o valor mais negativo (área A) e de

TABELA 3

ÁREA A			ÁREA B		
AMOSTRA	$\delta^{13}\text{C}$ (‰ o.)	$\delta^{18}\text{O}$ (‰ o.)	AMOSTRA	$\delta^{13}\text{C}$ (‰ o.)	$\delta^{18}\text{O}$ (‰ o.)
	PDB	SMOW		PDB	SMOW
39	-8,2	-3,7	7	+0,7	-2,3
44	-7,9	-4,2	8	+0,7	-1,8
52	-9,0	-3,9	9	+0,7	-2,3
53	-9,8	-4,6	16	+1,3	-1,9
54	-9,9	-4,3	17	+1,3	-2,1
55	-10,1	-4,3	19	+1,4	-1,9
56	-8,0	-4,2	21	+1,6	-2,0
57	-8,1	-3,7	30	+1,8	-1,8
63	-9,3	-3,3	67	+1,6	-1,7
64	-8,0	-4,0	68	+1,5	-2,0
65	-9,2	-4,3	69	+1,2	-2,2
92	-8,1	-3,9	70	+1,5	-1,8
93	-9,6	-3,3	80	+1,8	-1,6
94	-9,6	-4,2	86	+0,8	-2,0
Terraço			87	+1,4	-2,2
32	-6,9	-3,6	88	+1,6	-1,9
33	-5,0	-4,0			
34	-8,1	-4,1			
35	-2,5	-3,4			
36	-4,1	-3,7			

VALORES DE $\delta^{13}\text{C}$ (PDB) e $\delta^{18}\text{O}$ (SMOW) para as amostras de cimentamento das duas áreas. Também são mostrados os valores para o terraço da área B.

do mar. O valor médio de $\delta^{18}\text{C} = -4,0\%$ corresponde a uma temperatura de equilíbrio 32,7°C (usando para água do mar, $\delta^{18}\text{O}$ (SMOW) = +0,6‰). Se a água do mar evapora da areia de praia então o valor de $\delta^{18}\text{C}$ da água no ambiente tornará mais positivo, devido a perda preferencial de O^{18} no vapor, e a temperatura calculada representa a

houve desprendimento do CO_2 por areação e/ou por evaporação da água. A similaridade da composição isotópica do cimento do terraço com o cimento de praia da área A, fortalece a idéia de que o carbonato de água fresca subterrânea carregado com o CO_2 biogênico quimicamente ativo, dissolve o carbonato de cálcio existente no aquífero. A solução resultante, rica em íons carbonatados, principalmente HCO_3^- sob alta pressão parcial de CO_2 ($p\text{CO}_2$) no ambiente do solo determina a reprecipitação do CaCO_3 como cimento, após sucessivos equilíbrios com esta $p\text{CO}_2$. Esta re-precipitação ocorre num sistema fechado e é interrompido quando a $p\text{CO}_2$ ambiente aproxima-se à sua correspondente na atmosfera. Como consequência, verifica-se uma variação isotópica entre as fases: bicarbonato e o carbonato de cálcio formado (cimento).

Área B — Os resultados isotópicos das amostras de cimento são similares aos das conchas carbonatadas, indicando uma influência do carbonato marinho na formação do cimento. Contudo, alguns aspectos são considerados: (a) existe uma possível correlação positiva $\delta^{13}\text{C}$ versus $\delta^{18}\text{O}$ para o cimento mais não para as conchas; (b) a evaporação da água do mar produziria um efeito isotópico o qual tornaria o cimento com $\delta^{13}\text{C}$ e $\delta^{18}\text{O}$ mais positivo que as conchas de praia. A existência de um mecanismo estacionário explicaria os resultados de ambas áreas no sentido qualitativo. Certamente uma análise quantitativa dos dados pode ser utilizada para determinar limites químicos e isotópicos na solução originária do cimento.

Pela Figura 3 observa-se o grau de mistura dos ambientes apresentados

18,6°C para os valores mais positivos (intersecção com a curva B) como limites deste grupo (Figura 4).

DISCUSSÃO DOS RESULTADOS

Área A — Os valores de $\delta^{13}\text{C}$ para o cimento são bastante negativos para serem originários diretamente de água

condição mínima de equilíbrio. Se a formação do cimento for originária da água subterrânea, obtém-se uma temperatura de equilíbrio aproximada de 21°C.

As amostras de cimento carbonatado encontrado no terraço próximo à praia demonstram pelos valores isotópicos que a origem do cimento é continental. O limite da camada com o nível da água subterrânea sugere que durante a formação do cimento

pela reta média delineada pelos pontos representativos: para o oxigênio, $\delta^{18}\text{O}$ (SMOW) = + 0,6‰ para salinidade, $S = 36\text{‰}$ e $\delta^{18}\text{O}$ (SMOW) = 3,1‰ para $S = 0\text{‰}$; para o carbono na forma de carbonato dissolvido na solução aquosa para correspondentes salinidades, os valores são: $\delta^{13}\text{C}$ (PDB) = + 1,3‰; $\delta^{13}\text{C} = - 4,4\text{‰}$ (Fig. 5)

Estes valores permitem traçar uma linha d'água para as condições de temperatura ambiente, evidenciando-se a mistura gradual da água do mar com água subterrânea (Fig. 6).

A partir desta curva, são traçadas correspondentes "linhas de carbonatos" conhecendo-se o fator de enriquecimento isotópico, ϵ , definido como:

$$\delta p(B) - \delta p(A) = EA(B) + EA(B) \delta p(A).$$

Como o último termo é muito pequeno,

$$EA(B) = \delta p(B) - \delta p(A) \text{ (Mook, 1968).}$$

O oxigênio entre H_2O e CaCO_3 ($\text{CaCO}_3 - \text{H}_2\text{O} = - 0,72\text{‰}$) a 20°C e ($\text{CaCO}_3 - \text{H}_2\text{O} = - 1,83\text{‰}$) a 25°C de acordo com Mook (1968); para o carbonato, entre o HCO_3^- (como a espécie dominante na solução pode ser considerada para um mesmo valor que o carbonato dissolvido) e o CaCO_3 ($\text{CaCO}_3 - \text{HCO}_3^- = + 2,0\text{‰}$) a 20°C e ($\text{CaCO}_3 - \text{HCO}_3^- = + 2,2\text{‰}$) a 25°C de acordo com Hendy (1971). Observa-se ainda, as faixas de salinidade traçadas nas curvas, indicando a contribuição da água do mar na solução final.

A disposição dos valores isotópicos do cimento delineia alguns parâmetros para a formação do mesmo: a maior intensidade na re-precipitação de CaCO_3 como cimento, ocorreu na faixa 23 - 24°C , sob uma salinidade em torno de 20‰. Desta forma a água supersaturada em íons Ca^{++} e CO_3^{--} mistura com a água fresca subterrânea subsaturada, na zona intermaré (intersticial), ocasionando um equilíbrio final entre as pressões parciais do CO_2 existente em cada situação. Como este ambiente de mistura está continuamente recarregado, tornando-o um sistema aberto, verifica-se o processo da evaporação o qual determina à cada desequilíbrio no ambiente a precipitação do cimento, constituído preferencialmente de isotopos de carbonato marinho.

CONCLUSÃO

Verifica-se então para a área A, que a água fresca subterrânea é a principal fonte de carbonatos para o cimento. As ocorrências encontradas no terraço, revelam a existência de um sistema fechado, inicialmente sob alta $p\text{CO}_2$ no qual as rochas de praia foram formadas. Contrariamente, as ocorrências da área B mostram uma identidade perfeita com os carbonatos marinhos. A água fresca subterrânea fluindo no terraço contribui na mistura com a água do mar supersaturada em espécies carbonatadas, atuando como fator eliminativo do efeito da inibição devido a quantidade de Mg^{++} que impede a cristalização da calcita na água do mar pura. O ambiente é recarregado continuamente a cada ciclo da maré, formando novas misturas.

Predominantemente, a calcita é o
Revista Brasileira de Geociências volume 9

FIGURA 5
 $\delta^{13}\text{C}$ PARA O CARBONATO DISSOLVIDO VERSUS SALINIDADE DO AMBIENTE DA SOLUÇÃO. SÃO ASSINALADOS OS PONTOS EXTREMOS PARA CADA AMBIENTE.

REPRESENTAÇÃO DA "LINHA D'ÁGUA" (L.A.) OBTIDA COM VALORES ISOTÓPICOS DE OXIGÊNIO E CARBONO EXISTENTES NA MISTURA DE ÁGUA FRESCA COM ÁGUA MARINHA, NA ZONA DE PRAIA (ÁREA B) COM A FAIXA DE SALINIDADE DE 0 A 36‰.

mineral constituinte do cimento em ambas ocorrências. Contudo, algumas amostras de cimento, apresentam-se com traços de aragonita. A época de formação destas rochas de praias é recente, sendo determinado 515 ± 100 anos para a área B ou provavelmente seja, atual. Ambos os processos foram determinados após a deposição das conchas, condição esta criada

pela elevação recente do nível do mar na região, registrado pela formação dos recifes de coral cuja idade foi determinada na faixa de 5.000 — 6.000 anos.

AGREDECIMENTOS

Os autores desejam agradecer ao

Dr. David L. Thurber pela revisão do texto, aos Profs. Luiz Carlos Pina e Arivaldo Leão de Amorim, os quais contribuíram para a publicação deste trabalho.

Um dos autores, H. S. Campos, deseja ainda, agradecer à Coordenação de Aperfeiçoamento do Pessoal de Ensino Superior (CAPES) pela bolsa de estudo recebida.

BIBLIOGRAFIA

- CRAIG, H.** — 1957 — Isotopic Standards for Carbon and Oxygen and Corrections Factors for Mass Spectrometer Analysis of Dioxide Carbon; *Geochim. Cosmochim. Acta.*, V. 12, p. 133-149.
- CRAIG, H.** — 1961 — Standard for Reporting Concentrations of Deuterium and Oxygen-18 in Natural Waters; *Science*, V. 133, p. 1833-1834.
- CRAIG, H.** — 1965 — The Measurements of Oxygen Isotope Paleotemperature; *Proc. Spoleto Conf. on Stable Isotopes in Oceanographic Studies and Paleotemperatures*, Pisa, p. 161-182.
- EMERY, K. O and D. C. Cox** — 1956 — Beachrocks in Hawaiian Islands; *Pacific Science*, V. 10, p. 382-402.
- FLEXOR, J.-M.** — 1972 — Medida da Relação $C^{14}C^{12}$; Aplicação à Dinâmica do Carbono no Solo; Tese de Doutorado, Univ. de São Paulo, 80 p.
- GROSS, M. G.** — 1964 — Variations in the O^{18}/O^{16} AND C^{13}/C^{12} Ratios of diagenetically Altered Limestones in the Bermudas Islands; *J. Geology*, V. 72, p. 170-194.
- GAVISH, E. AND G.M. FRIEDMAN** — 1969 — Progressive Diagenesis in Quaternary to Late Tertiary Carbonate Sediments: Sequence and Time Scale; *J. Sed. petrology*, V. 39, p. 980-1006.
- GINSBURG, R. N.** — 1953 — Beachrock in South Florida; *J. Sed. Petrology*, V. 23, p. 85-92.
- HENDY, C. H.** — 1971 — The Calculation of the Effect of Different Modes of Formation on the Isotopic Composition of Speleothems and their Applicability as Paleoclimatic Indicators; *Geochim. Cosmochim. Acta.*, V. 25, p. 801-824.
- LAND, L.S. and S. EPSTEIN** — 1970 — Late Pleistocene Diagenesis and Dolomitization, North Jamaica; *Sedimentology*, V. 14, p. 187-200.
- McCREA, J. M.** — 1950 — On the Isotopic Chemistry of Carbonates Paleotemperature Scale; *J. Chem. Physics*, V. 18, p. 849-856.
- MOOK, W. G.** — 1968 — Geochemistry of the Stable Carbon and Oxygen Isotopes of Natural Waters in the Netherlands; Ch. 4 — Thesis, Groningen.
- PINA, L. C.** — 1976 — Estudo do Comportamento dos Elementos C, O, Ca, Mg, no Estuário do Rio Paraguaçu-Bahia; Tese de Mestrado, PPPG/UFBA.
- RUSSEL, R. J.** — 1963 — Beachrock; *Jour. Tropical Geogr.*, V. 17, p. 24-27.
- WEBER, J. N. E. G. WILLIAMS and M. L. KEITH** — 1964 — Paleoenvironmental Significance of Carbon Isotopic Composition of Siderite Nodules in Some Shales of Pennsylvania; *J. Sed. Petrology*, V. 34, p. 814-818.