DINÂMICA DOS ISOTÓPICOS ESTÁVEIS DO CARBONO E OXIGÊNIO NO ESTUÁRIO DO RIO PARAGUAÇU — BAHIA

LUIZ CARLOS PINA

Laboratório de Física Nuclear Aplicada, Instituto de Física,
Programa de Pesquisa e Pós-Graduação em Geofísica da Universidade Federal da Bahia

ABSTRACT

Measurements of δC^{13} and δO^{18} have been made in water samples and carbonate sediments from the Paraguaçu estuary, with to a precision of $\pm 0,1\%$.

Water samples were collected in the complete salinity range from 0‰, to 35‰, with the fresh water having the lowest O^{18}/O^{16} ratios of $-4,3\%$. A linear correlation exists between salinity and the oxygen isotopic composition suggesting

that O^{18}/O^{16} behaves as a conservative property during the mixing of fresh water with sea water.

With respect to the carbonate sediments, there exists a correlation between δO^{18} and δC^{13} , indicating the need of δC^{13} measurements when δO^{18} is being used as a temperature indicator. Since the carbonate shells are derived from soluble HCO_3 , it is shown the possibility of using δO^{18} as an indicator of the mean salinity at a given locality.

INTRODUÇÃO

A Baía de Todos os Santos, situada perto de Salvador, Brasil, cobrindo uma área de aproximadamente 800 km², fornece uma excelente oportunidade para o estudo de processos ambientais.

A grande extensão da abertura da Baía, situada entre o farol da Barra e a localidade de Mar Grande (Ilha de Itaparica) faz com que o seu interior apresente essencialmente a mesma salinidade do mar aberto, exceto nas regiões próximas à foz do rio Paraguaçu (Fig. 1).

A vazão média do rio Paraguaçu, excetuando o período de chuvas, não é muito grande, apresentando um valor de cerca de 45 m³/seg. (C.P.R.M., 1975). Dependendo do período de amostragem, a salinidade na foz do rio pode variar entre 35‰ e 7‰, em função das marés e da vazão.

Para cada local da zona transicional de mistura, a salinidade varia continuamente durante o ano. Mensalmente perfis de salinidades do rio tem sido efetuados (Peixinho, 1974), mostrando grandes flutuações na região. Por outro lado, pode-se mostrar que geralmente uma variação na salinidade corresponde a uma variação no teor em O^{18} dessas águas (Epstein e Mayeda, 1953).

A zona de mistura escolhida para a realização deste trabalho está localizada entre a Ponta do Alambique e Coqueiros (Fig. 1).

Amostras de águas coletadas na zona de mistura, têm por objetivo tentar estabelecer uma relação salinidade - razão isotópica O^{18}/O^{16} para o sistema constituído pelo rio Paraguaçu. Por outro lado, tenta-se mostrar que a composição isotópica do oxigênio das conchas, pode fornecer salinidades médias para cada localidade durante o crescimento do molusco. Já que a variação de crescimento sazonal é pequena e estatisticamente representa a média de flutuações da maré durante o ano, esta salinidade obtida a partir da razão O^{18}/O^{16} pode ser considerada como correspondendo a salinidade média anual.

Neste trabalho tentou-se também verificar se os organismos carbonatados foram formados ou não em equilíbrio isotópico com o meio ambiente.

Figura 1 — Estuário do rio Paraguaçu. Os pontos indicam os locais onde as amostras de água foram coletadas e as (x) as amostras de conchas carbonatadas. Observa-se ainda através das indicações ①, ②, ③ e ④ a localização das estações de coletas de água realizadas por Peixinho (1974).

MÉTODOS EXPERIMENTAIS

Em março de 1974, amostras de água foram coletadas na Baía de Todos os Santos e no rio Paraguaçu nos pontos indicados na Figura 1.

O método utilizado para preparação do CO₂ para análise do oxigênio dessas águas foi descrito por Epstein e Mayeda (1953) e Dansgaard (1961), e consiste em equilibrar isotopicamente a água com o dióxido de carbono que será utilizado para medir a razão isotópica O 18/O 16.

As amostras de conchas carbonatadas foram cedidas pelo Prof. Arno Brichta do Instituto de Geociências da UFBa e são provenientes de coletas da superfície do fundo da Baía, nos pontos indicados na Figura 1. Apesar de não ter sido possível determinar as espécies do ponto de vista biológico e consequentemente os hábitos de vida, a constância da distribuição com que estes organismos foram encontrados nas várias coletas efetuadas em diversas épocas do ano sugerem que se trata de espécies que praticamente se desenvolveram *in situ*, o que elimina, pelo menos em princípio, as dificuldades que poderiam surgir se houvesse uma migração importante destes organismos. Para as análises, foram selecionadas conchas bem conservadas, sem fraturas e de uma mesma textura, provenientes de organismos recentes, guardando ainda suas características originais. As amostras foram então lavadas com água destilada e atacadas com H₃PO₄ a 100% sob vácuo (Mook, 1968; Epstein et al., 1953). O CO₂ resultante foi separado, e após purificação, as razões O 18/O 16 e C 13/C 12 foram medidas através de um espectrômetro de massa Nuclide 6 - 60 RMS de duplo coletor.

A determinação da salinidade das águas superficiais foi feita por titulação, segundo um método adotado por Peixinho (1974).

Todos os dados isotópicos foram expressos na notação usual δ (‰), definido como:

$$\delta(\text{‰}) = \frac{R_A - R_P}{R_P} \times 10^3 \text{ onde } R_P$$

$R_A = A/A =$ razão isotópica da amostra e $A =$ isótopo raro

$A =$ isótopo abundante

$R_P = A/A =$ razão isotópica do padrão.

$\delta = \delta A =$ desvio relativo da razão isotópica da amostra com respeito ao padrão, enquanto que as medidas foram feitas usando um padrão secundário calibrado com respeito aos padrões internacionais PDB e SMOW. Correções e estudos de reprodutibilidade foram realizados segundo método desenvolvido por Campos (1976).

DISCUSSÃO DOS RESULTADOS

Composição Isotópica do Oxigênio nas Águas

As análises das amostras de água apresentam valores isotópicos do oxigênio expressos em $\delta O 18$ compreendidos entre -4,3‰ e 0,0‰ para pontos de salinidade 0‰ e 35‰, respectivamente. Valores mais altos no teor em O 18 da água são encontrados em pontos de maiores salinidades (Tabela 1), confirmando a variação no teor em O 18 das águas para uma variação na salinidade já verificada por Epstein e Mayeda (1953).

Na região em estudo, o rio Paraguaçu é o principal responsável pelo influxo de água doce na Baía, decrescendo o valor isotópico do oxigênio dessas águas em até -4,3‰.

O gráfico construído na Figura 2 mostra uma boa correlação entre salinidade e composição isotópica do oxigênio, com coeficiente de correlação igual a 0,996 indicando que esses resultados são compatíveis com uma mistura considerada conservativa do ponto de vista isotópico, entre a água do rio Paraguaçu e a água do mar.

TABELA 1
Resultados da salinidade e $\delta O 18$ das amostras de água

AMOSTRA	S(‰)	$\delta O 18_{SMOW}$ (‰)
L-0	35,0	0,0
L-1	21,3	-1,5
L-2	20,0	-1,9
L-3	18,1	-2,0
L-4	17,8	-2,2
L-5	14,7	-2,2
L-6	13,6	-2,5
L-7	11,5	-2,7
L-8	6,8	-3,4
L-9	5,0	-3,6
L-10	1,1	-4,0
L-11	0,5	-4,3
L-12	0,0	-4,3

Figura 2 - Representação da salinidade versus $\delta O 18$ da água, obtendo-se um valor -4,2‰ para salinidade 0‰.

A composição isotópica do oxigênio na foz do rio Paraguaçu é representativa das precipitações na sua bacia de alimentação. Por outro lado, medidas da razão O 18/O 16 efetuadas em águas de chuvas amostradas nas regiões de Salvador, Cruz das Almas e de Lençóis, esta última bem próxima das cabeceiras do rio Paraguaçu, mostram valores médios homogêneos para as precipitações que ocorrem em boa parte do Estado da Bahia ($\delta O 18 = -3,5\%$ (SMOW), (Tabela 2, Azevedo, 1975). Entretanto, a amostra L-12, correspondendo a uma salinidade igual a 0,0‰, apresenta razão isotópica do oxigênio mais negativa do que a média para as precipitações nessa área. Este resultado sugere que esse valor seria devido à preponderância de isótopos mais leves nos períodos de maiores precipitações.

TABELA 2
Resultados dos valores isotópicos médios anuais do oxigênio em amostras de águas de chuva, segundo Azevedo (1975)

AMOSTRAS (Estações)	$\delta O 18_{SMOW}$ (‰)
Ondina	-3,7
Cruz das Almas	-3,3
Lençóis	-3,5

COMPORTAMENTO DOS ISÓTOPOS DO CARBONO E OXIGÊNIO EM CARBONATOS BIOGÊNICOS

Os resultados das razões C 13/C 12 (PDB) e O 18/O 16 (PDB) obtidas em amostras de carbonatos são apresentados

na Tabela 3. Foi obtida uma correlação linear (com coeficiente igual a 0,991), indicando que existe forte correlação de natureza isotópica entre o carbono e o oxigênio durante a formação dos carbonatos biogênicos (Figura 3).

Figura 3 - Relação entre δC^{13} e δO^{18} de conchas carbonatadas.

TABELA 3

Resultados das análises isotópicas do carbono e oxigênio em amostras de conchas de carbonatos

AMOSTRAS	$\delta O^{18}_{PDB}(\text{‰})$	$\delta C^{13}_{PDB}(\text{‰})$
P-1	-4,1	-1,0
P-2	-3,1	0,3
P-3	-2,8	0,4
P-4	-2,7	0,7
P-5	-2,5	0,7
P-6	-2,4	1,0
P-7	-2,3	0,9
P-8	-1,8	1,7

A reta de correlação δO^{18} versus δC^{13} obtida para os carbonatos das conchas que se desenvolvem em pontos de salinidades diversas dentro da zona de mistura, pode ser utilizada para verificar se a formação destes organismos efetuou-se em equilíbrio isotópico com as espécies carbonatadas dissolvidas. Assim, extrapolando a reta de correlação acima para o valor $\delta O^{18} = -4,8\%$ (PDB) (carbonato formado em água de salinidade 0‰) encontra-se um valor de $\delta C^{13} = -2,0\%$ (PDB). Como a razão C^{13}/C^{12} dos biocarbonatos dissolvidos na água doce apresenta um valor médio $\delta C^{13} = -11,3\%$ (PDB), (Pina, 1976), pode-se concluir que os carbonatos das conchas não são formados em equilíbrio

isotópico com o meio ambiente, pelo menos no que concerne os isótopos do carbono.

No que diz respeito ao comportamento dos isótopos do oxigênio, McCrea (1950), Epstein et al (1951, 1953) mostraram que estes poderiam ser utilizados como indicadores da chamada termometria isotópica dos carbonatos, ou seja, a composição isotópica O^{18}/O^{16} resultaria de partições inorgânicas e biológicas dos isótopos de oxigênio, envolvendo $CaCO_3$ e H_2O em função da temperatura.

Por outro lado, Peixinho (op. cit.), ao desenvolver estudos no estuário do rio Paraguaçu, mostrou que a temperatura média das águas era de aproximadamente $28^\circ C$. Fazendo uso da relação $\delta O^{18}(\text{água}) = -4,2 + 0,124 S(\text{‰})$, obtida através do gráfico de $S(\text{‰})$ versus $\delta O^{18}(\text{SMOW})$ da água (Figura 2), o valor do $\delta O^{18}(\text{PDB})$ para carbonatos formados nessa água pode ser determinado a partir da equação de Craig (1965):

$$t(^{\circ}C) = 16,9 - 4,2(\delta O^{18} - A) + 0,13(\delta O^{18} - A)^2 \quad (1)$$

$\delta O^{18} = \delta O^{18}$ do carbonato de cálcio formado em equilíbrio (‰) $A = \delta O^{18}$ da solução (‰).

A equação (1) resulta em:

$28 - 16,9 = -4,2 V + 0,13 V^2$, onde $V = \delta O^{18} (CaCO_3) = \delta O^{18}(\text{água})$

Resolvendo para V, obtém-se:

$(V - 13,3)(V + 2,2) = 0$, onde $V = \delta O^{18} (CaCO_3) - \delta O^{18}(\text{água}) = -2,2$

Logo:

$\delta O^{18} (CaCO_3) = -6,4 + 0,124 S(\text{‰})$.

Como para cada amostra de carbonato é conhecido o valor da composição isotópica do oxigênio é possível pois determina a salinidade média local durante o crescimento sazonal da concha. Os resultados obtidos são apresentados na Tabela 4.

TABELA 4

(a) Resultados da salinidade média local do crescimento de conchas carbonatadas segundo equação (2)

AMOSTRA	$S(\text{‰})$
P-1	26,6
P-2	28,8
P-3	30,2
P-4	31,1
P-5	26,4
P-6	32,5
P-7	33,2
P-8	37,2

(b) Resultados da salinidade média anual de alguns pontos da baía do rio Paraguaçu determinados segundo Peixinho (1974)

ESTACÃO	$S(\text{‰})$
1	26,6
2	29,0
3	28,8
4	29,0

OBS.:

As estações 1, 2, 3 e 4 estão situadas próximas dos pontos P-2; P-5; entre P-2 e P-3; e P-4 respectivamente.

A comparação dos valores calculados para as salinidades a partir das relações deduzidas acima com aqueles obtidos por Peixinho (op. cit.), mostram uma boa concordância, o que sugere que os carbonatos ter-se-iam formado em equilíbrio com o oxigênio da água.

CONCLUSÕES

Os resultados obtidos mostram que:

1. Há uma forte correlação entre salinidade e composição isotópica da água na zona de mistura do rio Paraguaçu com a Baía de Todos os Santos, o que indica que ocorre uma mistura conservativa entre a água do mar e água do rio;
2. A razão isotópica $O\ 18/O\ 16$ média das águas nesta zona é representativa dos valores isotópicos das precipitações na região;
3. Verifica-se a existência de correlação linear entre $\delta C\ 13$

e $\delta O\ 18$ dos carbonatos, porém os valores do $\delta C\ 13$ para os bicarbonatos dissolvidos não são compatíveis com os valores isotópicos do carbonato, possivelmente por não haver equilíbrio para o carbono na deposição do carbonato;

4. Utilizando-se as razões isotópicas $O\ 18/O\ 16$ dos carbonatos para calcular a salinidade média, verifica-se boa concordância com valores médios anuais da salinidade determinada na região, o que permite admitir que a formação da concha se deu em equilíbrio isotópico com o oxigênio da água.

AGRADECIMENTOS

O autor agradece aos Drs. Robert E. Sweeney e Jean Marie Flexor pelas críticas e sugestões na realização desse trabalho, bem como às entidades financiadoras FINEP, BNDE e CNPq, através do Programa de Pesquisa e Pós-Graduação em Geofísica da Universidade Federal da Bahia.

BIBLIOGRAFIA

- AZEVEDO, A.E.G. (1975) — Relatório Interno PPPG/UFBA.
- CAMPOS, H.S. (1976) — Estudo das variações isotópicas $C\ 13/C\ 12$ e $O\ 18/O\ 16$ em ambientes de formação de rochas de praia na Ilha de Itapirica, Bahia. Tese de Mestrado do PPPG/UFBA.
- COMPANHIA DE PESQUISA E RECURSOS MINERAIS (1975) — Relatórios mensais enviados à Secretaria de Recursos Hídricos do Estado da Bahia, Salvador, Brasil.
- CRAIG, H. (1965) — The measurement of oxygen isotope paleotemperatures. Proc. Spoleto Conf. on Stable isotopes in oceanographic studies and paleotemperatures, Pisa.
- DANSGAARD, W. (1961) — The isotopic composition of natural waters. Meddelelser on Gronland 165, 1.
- EPSTEIN, S. e MAYEDA, T. (1953) — Variations of $O\ 18$ content of waters from natural sources. Geochim. et Cosmochim. Acta 4, 213.
- EPSTEIN, S., BUCHSBAUM, R., LOWENSTAM, H.A. e UREY, H. C. (1951) — Carbonate-water isotopic temperature scale. Bull. Geol. Soc. Am. 62, 417.
- McCREA, J.M. (1950) — On the isotopic chemistry of carbonates and a paleotemperature scale. J. Chem. Phys. 18, 849.
- MOOK, W.G. (1968) — Geochemistry of the stable carbon and oxygen isotopes of natural waters in the Netherlands. Ph.D. Thesis Rijksuniversiteit Groninger. pp. 157.
- PEIXINHO, V. (1974) — Relatório semestral enviado ao Conselho Nacional de Pesquisa (CNPq) — Rio de Janeiro, RJ.
- PINA, L.C. (1976) — Estudo do comportamento dos elementos C, O, Ca, Mg no estuário do rio Paraguaçu-Bahia. Tese de Mestrado do PPPG/UFBA.