

ESTUDO DE CARACTERIZAÇÃO DE ELEMENTOS TRAÇOS EM CONCHAS MARINHAS DE SAMBAQUI: CORRELAÇÃO ENTRE CONCHAS RECENTES E ANTIGAS

Mauro Roger Batista Pousada Gomez, Flávio Roberto Rocha and Paulo Sergio Cardoso da Silva

Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares – IPEN/CNEN
Av. Prof. Lineu Prestes, 2242
05508-000 Cidade Universitária, São Paulo, SP
mauro_bpgomez@yahoo.com.br

ABSTRACT

Calcium carbonate of recent and ancient *C. rhizophorae* oyster shells was analyzed for the determination of trace elements by instrumental neutron activation analysis. The ancient shells belong to a Sambaqui located in Cananéia region, South of São Paulo State and the recent ones are from an oyster production farm in the same region. Studies related to the trace element concentrations in mollusks shell has been done as a tentative of establishing the element concentrations with palio-environmental factor. In this study it was aimed to verify differences in the elemental constitution of recent and ancient oyster shells that present potential for being used as indicator of marine changes. Results indicated that the elements Br, Ce, La, Na, Sm and Zn are higher in recent shells and the elements Cr, Fe Sc and Th are higher in ancient shells. Statistical analyses performed indicated that the enrichment of the light rare earth elements related to Ca are possibly good candidates for these palio-environmental studies.

1. INTRODUÇÃO

O crescimento das conchas de um molusco é acompanhado pela incorporação de carbonato de cálcio disponível ao seu redor. Elementos menores e traços devem ser incorporados à concha em substituição ao cálcio no retículo cristalino, como fases minerais independentes, em associação a compostos orgânicos ou ainda por processos de adsorção [1]; a incorporação desses elementos varia de acordo com a disponibilidade, temperatura, salinidade, mineralogia das conchas entre outros fatores relacionados à biologia animal [2]. Estes fatores têm levado a um interesse considerável em se utilizar conchas de moluscos como indicadores de qualidade, composição da água do mar e estudos paleoambientais.

Alguns estudos sugerem que existe uma boa correlação entre a razão Mg/Ca na concha e a temperatura da água do mar [3,4]. A quantidade de Mg presente é dependente da temperatura da água e da razão Mg/Ca enquanto que a quantidade de Sr depende apenas da razão Sr/Ca [5]. Uma correlação entre a composição química das conchas e a água em que habitam foi demonstrada em espécies de moluscos norte-americanos [6]. A distribuição do Ba nos oceanos é semelhante à dos nutrientes e por isso tem sido usada como traçador de produtividade ou de circulação de água profundas [7,8], sendo que o mesmo ocorre com

isótopos de C e O, usados principalmente como traçadores de circulação, produtividade primária e estudos climatológicos [9].

Elementos como P, S, Cu, Ni, Zn e Cd também estão envolvidos nos ciclos biogênicos dos moluscos como micro ou nanonutrientes e, conseqüentemente também tendem a estar relacionados com a bioprodutividade enquanto que elementos como Al, Ti e Zr estão relacionados ao fluxo detrítico [10].

A existência de sambaquis pode se tornar uma ferramenta bastante útil para estes estudos. Sambaquis são montes resultantes do empilhamento intencional de restos de alimentos de antigos grupos humanos. São compostos principalmente por conchas de moluscos, ossos de peixes, cinza e sedimentos. O Brasil apresenta a ocorrência de sambaquis em toda a extensão de sua costa, do sul até o nordeste, sendo mais comuns na região sul [11].

No presente trabalho foram analisadas conchas de sambaqui, pertencentes à espécie *Crassostrea rhizophorae* (Gulding, 1828), coletadas em Cananéia, litoral do Estado de São Paulo. Na costa brasileira existem dois tipos de espécie de ostras classificadas como *Crassostrea* [12-15]: a *C. brasiliiana* e a *C. rhizophorae*, porém em um levantamento dessas espécies no estuário de Cananéia observou-se que nessa região existe somente a espécie *C. rhizophorae* [16]. O objetivo deste estudo foi caracterizar a composição elementar de conchas *C. rhizophorae* antigas e recentes visando sua utilização para estudos paleoambientais.

2. MATERIAIS E MÉTODOS

As amostras de conchas foram coletadas na região do estuário de Cananéia, litoral do Estado de São Paulo. As conchas recentes (CR) foram obtidas em uma cooperativa de ostras (Cooperostras) e as conchas antigas (CA), com idades estimadas em aproximadamente sete mil anos [17], foram coletadas em um sambaqui na mesma região. As conchas, antigas e recentes, foram identificadas no Departamento de Biologia Marinha do Instituto Oceanográfico da Universidade de São Paulo, USP - São Paulo.

Em cada grupo, recente e antigo, as conchas foram separadas por tamanho: grande, médio e pequeno, obtendo-se então, seis grupos de conchas sendo que cinco conchas de cada grupo foram separadas para análise. As amostras foram inicialmente limpas com água, detergente e auxílio de uma escova. Para retirada de impurezas superficiais aderidas, utilizou-se uma faca, para raspagem até obtenção de uma superfície lisa e em seguida, estas superfícies foram lixadas utilizando uma lixadeira automática com pontas abrasivas de diamante, no intuito de eliminar todas as impurezas que não fizessem parte das conchas. Em seguida, as amostras foram novamente lavadas com água Milli Q[®] ultrapura e secas em estufa a uma temperatura de 40°C. A moagem foi feita com auxílio de almofariz e pistilo de porcelana e peneiradas em uma granulometria inferior a 100 mesh, embaladas em sacos de polietileno previamente esterilizados com ácido nítrico e lavados com água Milli-Q[®] ultrapura, pesadas e posteriormente irradiadas juntamente com materiais de referência certificados e padrões pipetados.

Utilizou-se o método de Análise por Ativação com Nêutrons Instrumental (INAA), que é um método de análise não destrutivo e multielementar. Esta técnica consiste no bombardeamento em um dado material seguido da medida da radioatividade induzida. Em geral, a ativação

dos elementos presentes na amostra é feita com nêutrons térmicos e a radioatividade resultante é medida usando espectrometria dos raios gama emitidos pelo radioisótopo formado [18].

Uma vez que cada radioisótopo produzido no processo de ativação, possui características próprias de emissão (meia vida, energia das partículas ou radiação gama emitidas) é possível determinar a concentração dos elementos por comparações com materiais de referência certificados.

A concentração é determinada pela comparação das áreas dos picos, obtidos no espectro gama da amostra irradiada e dos padrões que são irradiados junto com as amostras, o cálculo da concentração é feito pela seguinte expressão:

$$C_{ai} = \frac{(A_{ai} W_p C_{pi}) e^{-\lambda(t_a - t_b)}}{A_{pi} W_a} \quad (1)$$

Onde C_{ai} corresponde à concentração do elemento na amostra (mg kg^{-1}); C_{pi} é a concentração do elemento no padrão (mg kg^{-1}); A_{ai} a atividade do elemento na amostra (contagem por segundo); A_{pi} atividade do elemento no padrão; W_a e W_p correspondem às massas das amostras e dos padrões (g) respectivamente; λ constante de decaimento do elemento de interesse (s^{-1}) e $t_a - t_p$ diferença do tempo de contagem entre a amostra e o padrão.

Para determinação das concentrações dos elementos propostos, aproximadamente 150mg de amostra foram embalados em sacos de polietileno previamente limpos e irradiados, juntamente com materiais de referência, por 8 horas no reator IEA-R1 do IPEN sob um fluxo de nêutrons de 1 a $5 \times 10^{12} \text{ n cm}^{-2} \text{ s}^{-1}$. Os materiais de referência utilizados foram Rhyolite, Glass Mountain RGM e Syenite, Table Mountain, STM, ambos provenientes do United States Geological Survey (USGS) e ainda tiras de papel de filtro nas quais foram pipetadas soluções padrão em concentrações precisamente determinadas, chamados aqui de padrão pipetado. Após a irradiação, esperou-se um período de sete dias para realização da primeira contagem para determinação dos elementos de meias-vidas de até três dias e, um período de duas semanas para determinação dos demais elementos. Para a determinação do Mg, as amostras foram irradiadas por 20s e o material de referência utilizado foi, além do padrão pipetado, o Estuarine Sediment 1646a, proveniente do National Institute of Standard and Technology (NIST). A contagem das amostras irradiadas para determinação das concentrações foi feita em detector de Ge-Hiperpuro EG & G Ortec modelo GEM 60210 com eficiência nominal de 60% para a energia gama de 1,3MeV.

3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

A fim de se verificar a precisão e exatidão metodológica, amostras dos materiais de referência certificados Mountain Syenite (STM), Rhyolite Glass Mountain (RGM) e Estuarine Sediment (SRM 1646a) foram analisadas e os resultados são apresentados na Tabela 1 juntamente com os valores certificados. Verifica-se que foram obtidas boas concordâncias entre os valores medidos e os valores certificados.

Tabela 1: Valor certificado e valor calculado pela metodologia adotada para os materiais de referência Mountain Syenite (STM), Rhyolite Glass Mountain (RGM) e Estuarine Sediment (SRM 1646a). Valor em mg kg⁻¹, exceto onde indicado %.

Elemento	RGM				STM			
	Valor certificado		Valor calculado		Valor certificado		Valor calculado	
Ba	842	± 35	787	± 6	639	± 61	687	± 7
Ca(%)	0,88	± 0,02	0,82	± 0,03	0,78	± 0,03	0,85	± 0,04
Ce	48	± 3	46,0	± 0,2	256	± 23	267,6	± 0,8
Fe(%)	1,3	± 0,03	1,236	± 0,001	3,77	± 0,09	3,976	± 0,009
Hf	6	± 0,6	5,85	± 0,01	27	± 0,8	27,8	± 0,2
K(%)	4	± 0,1	5	± 2	3,38	± 0,17	2,8	± 0,4
La	25	± 3	24,2	± 0,2	154	± 11	151	± 2
Lu	0,4	± 0,03	0,362	± 0,002	0,6	± 0,04	0,668	± 0,007
Na(%)	3,07	± 0,09	3,07	± 0,007	6,61	± 0,38	6,027	± 0,006
Nd	20	± 1	20,9	± 0,8	81	± 4,8	81	± 5
Rb	147	± 5	142,9	± 0,8	114	± 11	117,7	± 0,9
Sm	4	± 0,2	4,41	± 0,06	12	± 0,9	11,12	± 0,09
Ta	1		0,82	± 0,02	16	± 1,1	19,3	± 0,5
Th	15	± 1	13,70	± 0,09	27	± 5	29,60	± 0,08
U	5,9	± 0,9	4,6	± 0,2	7,6	± 0	8,1	± 0,1
Zn	33	± 2	39,5	± 0,4	233	± 19	198	± 7
Zr	222	± 17	225	± 4	1280	± 62	1201	± 37
Mg*	0,388*	±0,009*	0,4*	±0,1*				

*Determinado no material de referência 1646a.

As concentrações obtidas para os elementos determinados nas amostras de conchas são apresentadas na Tabela 2. Observa-se que o cálcio apresenta-se como o elemento majoritário com concentração relativamente constante tanto nas amostras recentes quanto nas antigas independentemente do tamanho das amostras, este resultado era esperado considerando que a constituição das conchas é predominantemente carbonato de cálcio. As concentrações relativamente maiores deste elemento nas amostras antigas podem indicar que estas podem ter sofrido processos de remineralização ou ainda perda de carbonato.

Tabela 2: Concentrações em mg kg⁻¹, exceto onde indicado %, obtidas para as amostras de conchas.

A	As	Ba	Br	Ca	Ce	Co	Cr	Cs	Eu	Fe(%)	Hf	K(%)	La													
AG1	1,7	0,7		48	3		1,7	0,1		0,003	0,001	0,0014	0,0003	0,065	0,007											
AG2			4	1		0,067	0,009	0,46	0,06	0,03	0,01	0,006	0,002	0,00199	0,00003	0,04	0,01	0,06	0,04							
AG3			3	1		0,012	0,003	0,44	0,06			0,003	0,001			0,05	0,01			0,036	0,006					
AG4					43	3	0,30	0,07	0,014	0,003	0,84	0,08	0,015	0,008	0,007	0,002					0,091	0,007				
AG5					41	3	0,22	0,07	0,009	0,005	0,20	0,05					0,0021	0,0003			0,08	0,06	0,087	0,008		
RG1			7,53	0,08	32	2	0,5	0,1		0,9	0,1		0,010	0,004			0,05	0,01	0,08	0,05	0,33	0,02				
RG2			7,62	0,09	33	2	0,44	0,08	0,10	0,01	0,60	0,09	0,02	0,01									0,29	0,02		
RG3			3	2	6,98	0,09	30	2	0,54	0,08			0,34	0,08	0,05	0,01			0,0016	0,0005			0,21	0,01		
RG4			3	1	6,12	0,05	30	2	0,42	0,04	0,104	0,007	0,35	0,05	0,020	0,007							0,21	0,01		
RG5	0,3	0,1			6,44	0,1	20	1	0,68	0,09	0,101	0,010	0,37	0,08			0,026	0,005			0,03	0,01		0,31	0,04	
AM1	0,1	0,0			6,73	0,08	35	3	0,16	0,04	0,065	0,007	0,8	0,1			0,004	0,002	0,0041	0,0003	0,012	0,003	0,03	0,02	0,105	0,008
AM2					7,20	0,08	41	9			0,041	0,010	1,0	0,1			0,013	0,002	0,0015	0,0003	0,013	0,004			0,068	0,007
AM3					6,68	0,08	32	2			0,056	0,006	0,6	0,1	0,011	0,007									0,05	0,01
AM4					10,9	0,1	32	2			0,041	0,009	0,5	0,1			0,017	0,003							0,036	0,008
AM5			4,4	0,6	3,70	0,04	35	7	0,25	0,02	0,058	0,006	0,50	0,06	0,003	0,001	0,005	0,001	0,0018	0,0001					0,134	0,007
RM1					12	1	32	3	0,31	0,06	0,032	0,005	0,53	0,06			0,012	0,002							0,30	0,02
RM2					12	1	32	3	0,58	0,06	0,048	0,006	0,22	0,05	0,020	0,008									0,43	0,02
RM3					12	1	33	3	0,41	0,06	0,056	0,006	0,45	0,05					0,0006	0,0002					0,36	0,02
RM4			9	1	11	1	32	3	0,68	0,07	0,034	0,004	0,07	0,04											0,31	0,02
RM5			1,5	0,2	12	1	30	3	0,58	0,03			0,17	0,02	0,006	0,002	0,007	0,001	0,00036	0,00001	0,008	0,001			0,38	0,02
AP1					5,6	0,2	35	2			0,09	0,01	0,50	0,09	0,04	0,01	0,004	0,002	0,0004	0,0001					0,07	0,01
AP2					2,1	0,1	35	2	0,14	0,07	0,082	0,007	0,50	0,09	0,05	0,01			0,0042	0,0005	0,013	0,005			0,13	0,06
AP3					1,32	0,06	32	1					0,34	0,08	0,031	0,009	0,008	0,002	0,0012	0,0004					0,117	0,006
AP4			5	2	1,58	0,07	34	2	0,24	0,07	0,114	0,008	1,8	0,1			0,011	0,002							0,10	0,01
AP5					2,08	0,09	32	1			0,106	0,006	0,27	0,06			0,006	0,002					0,04	0,02	0,04	0,02
RP1					6,2	0,2	36	1	0,69	0,09	0,084	0,007													0,472	0,009
RP2					3,6	0,1	35	1	0,58	0,07	0,073	0,006	0,21	0,06	0,033	0,008									0,30	0,02
RP3					3,4	0,1	33	1	0,39	0,06	0,077	0,006	0,47	0,07			0,014	0,002			0,03	0,01			0,25	0,02
RP4			5	1	2,2	0,1	34	1			0,061	0,006	0,42	0,08											0,105	0,008
RP5					8,0	0,3	31	1	0,21	0,02	0,081	0,002	0,37	0,03			0,004	0,000	0,0010	0,0002					0,20	0,01

Tabela 2: Continuação

A	Mg	Na	Sb	Sc	Se	Sm	Th	U	Yb	Zn	Zr										
AG1	1898	333	0,173	0,006	0,009	0,004	0,007	0,001		0,08	0,02	6,2	0,4								
AG2	1141	120	0,30	0,01			0,0020	0,0008	0,011	0,002		4,4	0,3								
AG3	876	210	0,167	0,005	0,008	0,004	0,010	0,001	0,09	0,07	0,010	0,001	0,4	0,2	0,04	0,01	4,0	0,3			
AG4	1268	222	0,146	0,005			0,0039	0,0008			0,010	0,001		0,018	0,005	6,7	0,4				
AG5	597	178	0,161	0,005			0,017	0,001	0,16	0,08	0,016	0,002	0,025	0,009		2,0	0,2				
RG1	1172	239	0,263	0,007					0,3	0,1	0,023	0,002									
RG2	1044	186	0,272	0,007					0,2	0,1	0,017	0,001				20,9	1,3				
RG3	1804	259	0,261	0,007			0,0025	0,0008			0,024	0,001	0,021	0,009		13,9	0,9				
RG4	1426	285	0,234	0,006			0,0050	0,0007			0,0160	0,0007				11,2	0,6				
RG5	1854	328	0,323	0,009							0,012	0,002				11,3	0,8				
AM1	880	225	0,212	0,005			0,022	0,001	0,12	0,08	0,014	0,001	0,019	0,005				6	2		
AM2	1810	289	0,305	0,008			0,0071	0,0008	0,15	0,08	0,006	0,001			0,015	0,005	3,0	0,3			
AM3	1892	326	0,276	0,007					0,13	0,06	0,011	0,001		0,09	0,01	0,010	0,004	6,1	0,4	4	2
AM4	2056	286	0,289	0,007			0,0057	0,0007	0,08	0,06	0,010	0,001						4,6	0,3	4	2
AM5	2852	18	0,189	0,005			0,0134	0,0005			0,0181	0,0008	0,020	0,003	0,048	0,008		4,0	0,2		
RM1			0,306	0,008	0,04	0,02			0,19	0,08	0,017	0,001			0,006	0,008	20,8	0,9	1,1	0,8	
RM2	1647	316	0,279	0,007	0,008	0,004	0,0024	0,0006	0,14	0,08	0,024	0,002		0,03	0,01			18,0	0,8		
RM3	2360	555	0,317	0,008			0,0008	0,0004	0,16	0,07	0,020	0,002		0,21	0,02			15,6	0,7		
RM4	2262	484	0,289	0,008			0,0033	0,0006	0,14	0,08	0,018	0,002						13,9	0,7	4	2
RM5	1792	400	0,251	0,007			0,0023	0,0002	0,17	0,03	0,0228	0,0008						14,4	0,6	2,5	0,7
AP1	949	222	0,41	0,01	0,010	0,006					0,012	0,002		0,14	0,03			9,6	0,5		
AP2	1809	302	0,251	0,008	0,021	0,003	0,0151	0,0008			0,024	0,002	0,014	0,006		0,012	0,006	4,8	0,5		
AP3			0,239	0,007	0,031	0,003	0,0075	0,0007			0,017	0,001	0,020	0,007				4,6	0,5		
AP4	3204	217	0,285	0,009	0,019	0,004	0,0118	0,0009			0,023	0,002		0,12	0,02	0,011	0,009	11,1	0,6		
AP5	981	245	0,32	0,01	0,012	0,003	0,0039	0,0005			0,007	0,002						5,3	0,3		
RP1	1209	208	0,300	0,009			0,0037	0,0006			0,039	0,002		0,05	0,01			12,4	0,6		
RP2	1132	293	0,31	0,01	0,020	0,003					0,024	0,003						9,8	0,5		
RP3	1431	244	0,31	0,01	0,029	0,004					0,020	0,003		0,11	0,03			7,8	0,4		
RP4	1165	235	0,38	0,01	0,020	0,003	0,0014	0,0005			0,008	0,002						3,9	0,4		
RP5	1816	266	0,31	0,01	0,008	0,003	0,0034	0,0002										14,7	0,3		

Considerando-se as concentrações médias dos diferentes grupos, os valores obtidos para as amostras recentes foram geralmente maiores em relação às antigas para os elementos Br, Na, Zn e para os elementos terras raras La, Ce e Sm. Por outro lado, os elementos Cr, Fe, Sc e Th apresentaram concentrações relativamente maiores nas amostras antigas quando comparadas às recentes. Verifica-se também que os elementos Ba, Cs, Co, Mg e U apresentam concentrações semelhantes para todos os grupos amostrados. As maiores concentrações de Cr, Fe, Sc e Th nas conchas antigas podem estar relacionadas à incorporação de material detrítico por remineralização [10].

Para caracterizar os diferentes grupos de conchas foi aplicado o teste estatístico de análise por agrupamento para as amostras e para as variáveis. A análise de agrupamento é utilizada para organizar conjuntos de objetos ou dados em grupos cada vez maiores usando medidas de similaridade ou distância [19,20]. Objetos similares são classificados no mesmo grupo ou em grupos próximos formando uma hierarquia semelhante à de uma árvore. À medida que a distância entre os grupos aumenta, aumenta também a diferença entre os objetos classificados naqueles grupos. A forma mais comum de medir a distância entre objetos em um espaço multidimensional é pela distância euclidiana. O método de Ward foi utilizado para medida de similaridade. Este método busca maximizar a homogeneidade em cada grupo, ou seja, minimizar a variância dentro do grupo. Em cada etapa, são agrupados, sucessivamente elementos com a menor variação dentro do grupo [19]. Os resultados obtidos para análise de agrupamento são mostrados nas Figuras 1 e 2. Verifica-se que, excetuando-se as amostras AP3 e RP4, houve completa separação entre os grupos de amostras antigas e recentes (Fig. 1). Este resultado indica que existem diferenças estatisticamente significativas relacionadas à idade das amostras e que a composição química das amostras antigas difere significativamente da composição química das amostras recentes.

A análise de agrupamento aplicada aos elementos indicou a formação de dois grupos distintos de similaridade (Fig. 2). O grupo 1 é formado pelos elementos que apresentaram maior concentração nas amostras recentes, Sm, Zn, La, Ce e Br. O grupo 2 pode ser subdividido em grupos menores sendo que a subdivisão 2a (indicada na figura) contém os elementos de maior concentração nas amostras antigas, Cr, Fe e Sc. Estes resultados indicam que os elementos La, Ce e Sm, que juntamente com Nd e Lu compõem ao chamado grupo dos elementos terras raras leves (ETRL) são enriquecidos nas conchas recentes.

Também foi aplicado aos resultados a Análise de Componentes Principais. Este método é destinado à redução do número de variáveis e detecção de estruturas entre variáveis correlacionadas de forma a explicar a maior variabilidade possível entre os dados [21]. A redução do número de variáveis é obtida combinando-se aquelas que são correlacionadas em um único fator. O fator obtido representa uma nova variável que expressa uma relação linear entre as variáveis agrupadas. Em cada um dos fatores obtidos, são agrupadas as variáveis que mais contribuem para a variância total dos dados e cada fator consecutivo contribui cada vez menos para a variabilidade total observada [22]. A redução da dimensionalidade dos dados para um espaço di ou tri-dimensional torna mais fácil a visualização de similaridade ou diferenças nos subconjuntos de dados. As diferentes coordenadas neste espaço reduzido são ortogonais e não correlacionadas, representando, portanto informações independentes.

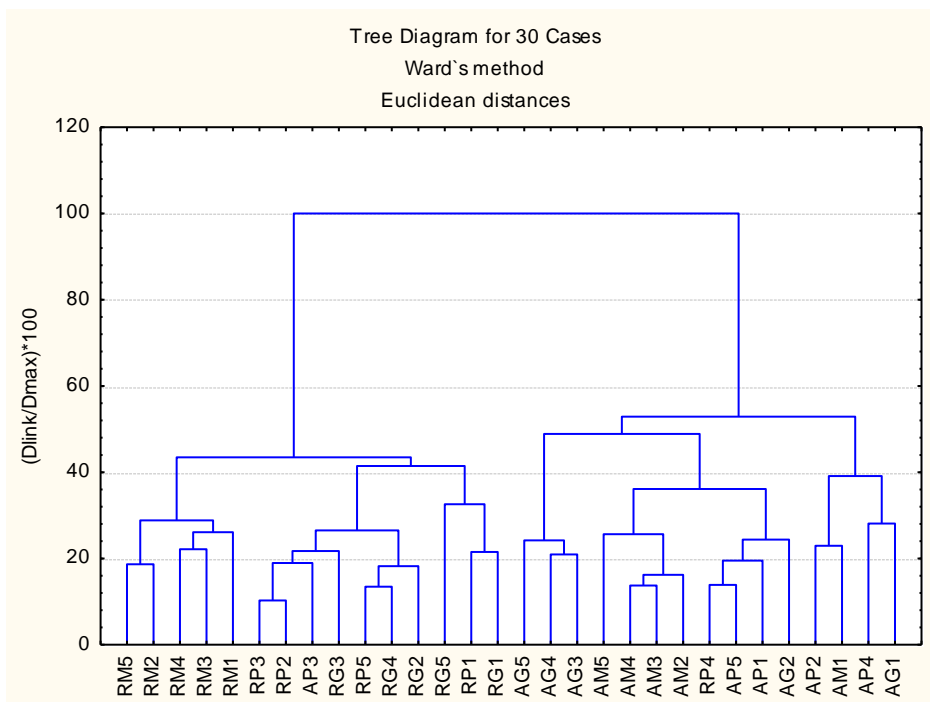


Figura 1: Dendrograma obtido para as amostras analisadas.

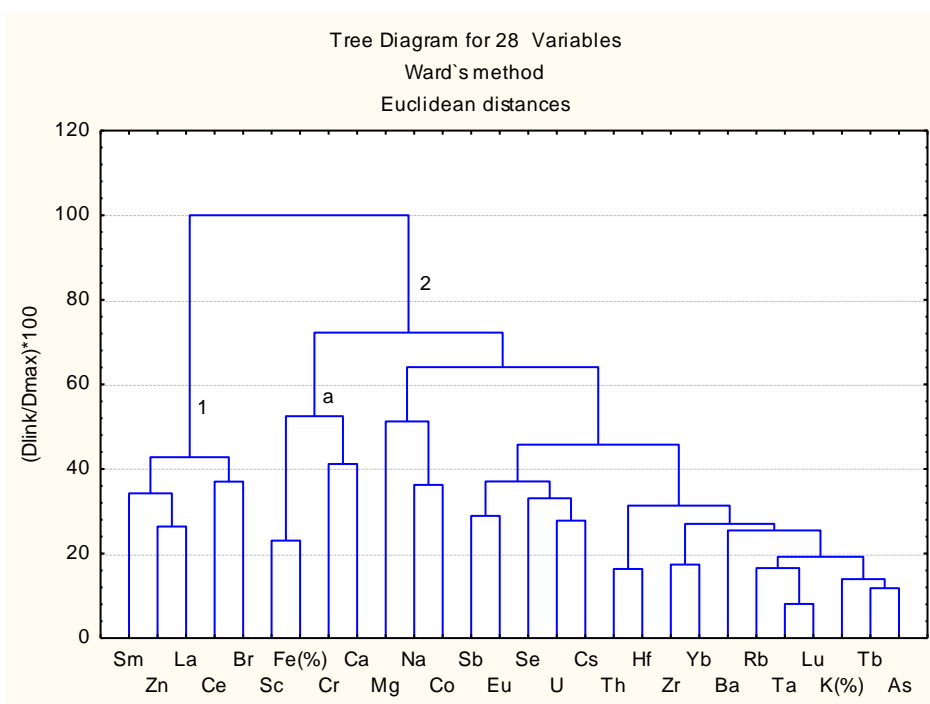


Figura 2: Dendrograma obtido para os elementos determinados.

Na análise de componentes principais, nove fatores foram obtidos, sendo que estes são responsáveis por 81,4% da variância explicada. Na Figura 3 são mostrados os quatro primeiros componentes, que juntos somam 51% da variância explicada.

O primeiro fator apresenta os maiores fatores de carregamento para os elementos de maior similaridade no grupo 2a mostrado no dendrograma da figura 2. Este fator contribui com 20%

da variância total. O segundo fator, contendo os elementos Hf e Th, contribui com 13% da variância observada e apresenta correlação positiva com o fator 1. O fator 3 contém os elementos Sb e Yb, inversamente correlacionados entre si, sendo responsáveis por 9% da variância explicada.

Pode-se também observar que o fator 1 apresenta correlação negativa com o fator 4, que apresenta os maiores fatores de carregamento para os elementos La, Sm e Zn, que são os elementos pertencentes ao grupo 1 do dendrograma mostrado na figura 2, e é responsável por 8,4% da variância explicada.

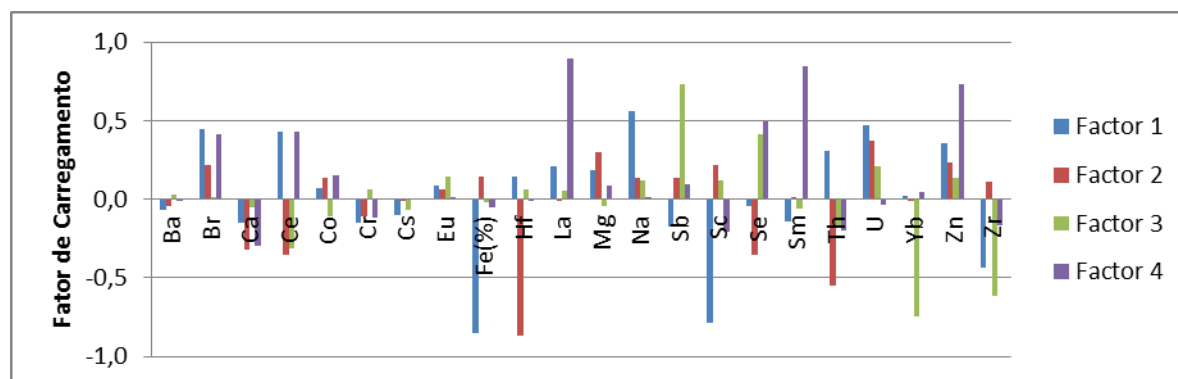


Figura 3: Fatores de carregamento para os quatro primeiros fatores obtidos na análise de componentes principais.

Para avaliar a influência dos elementos na diferenciação dos grupos de conchas foi efetuada uma normalização cujo objetivo é identificar variações na concentração elementar devidas a diferentes processos, naturais ou não. Esta técnica consiste em estabelecer uma relação matemática entre a concentração do metal e a concentração de um elemento conservativo, que representa certa fração mineral do material estudado [23]. Elementos que são estruturalmente combinados com uma ou mais fases minerais associadas podem ser considerados conservativos [24,25]. Foi utilizado o Ca como normalizador, uma vez que este é o constituinte principal das conchas, é um elemento maior na superfície terrestre e portanto não sofre variação significativa em função de atividades antropogênicas e, como valores de referência, foram utilizados os valores da crosta continental superior [26].

Na Figura 4 são mostrados os resultados obtidos para os fatores de normalização dos elementos La, Ce, Sm e Zn em relação ao cálcio podendo-se verificar que estes elementos são enriquecidos nas amostras recentes. Uma vez que não deve ter havido alteração significativa na disponibilidade de Ca para os animais produzirem suas conchas, nos últimos milhares de anos, este enriquecimento deve estar relacionado a uma maior disponibilidade dos elementos traço considerados e um estudo dos fatores que poderiam causar esta maior disponibilização dos elementos citados é necessário para uma melhor compreensão destes resultados.

Uma hipótese que pode ser aventada é que o aumento da contração de CO₂ atmosférico e consequente aumento da concentração de carbonato na água do mar (devido ao equilíbrio atmosfera-oceano) pode favorecer a formação dos carbonatos de terras raras, principalmente os de terras raras leves que possuem um valor de Kps que favorece a formação preferencial de complexos entre os ETRL com íons carbonato [27], enquanto que os elementos terras raras pesados são preferencialmente incorporados aos óxidos/hidróxidos de ferro [28].

O Zn está envolvido nos ciclos biogênicos como micronutriente e sua geoquímica está relacionada á formação dos óxidos/hidróxidos de ferro em ambientes costeiros. Desta forma o aumento da concentração de zinco nas conchas também deve estar relacionado a algum processo de maior disponibilização deste elemento, porem, no caso deste elemento, provavelmente de origem antrópica.

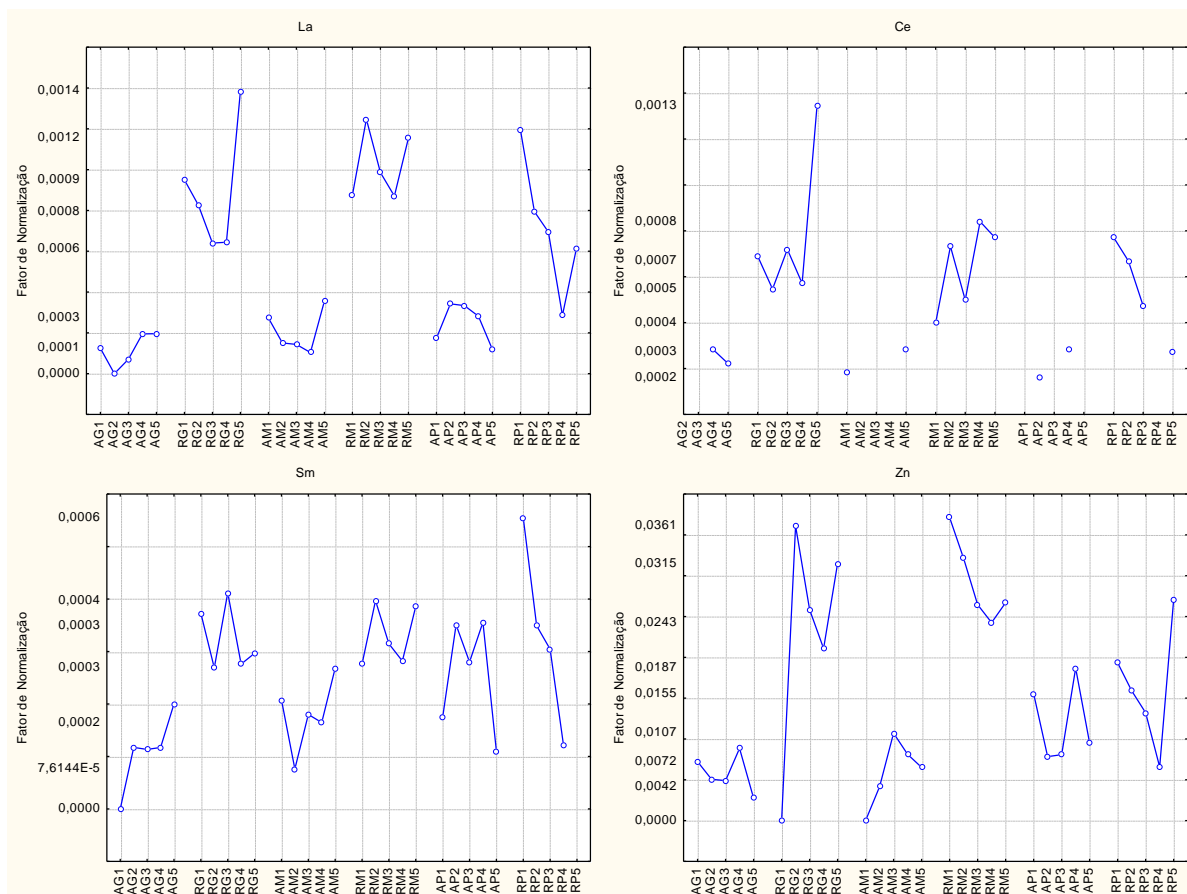


Figura 4: Fatores de normalização para os elementos La, Ce, Sm e Zn em relação ao Ca.

4. CONCLUSÃO

Os elementos traço e menores foram determinados em conchas antigas e recentes, de diferentes tamanhos coletadas na região do estuário de Cananéia. Os testes estatísticos utilizados demonstraram que a composição elementar das conchas estudadas difere entre as amostras antigas e recentes sendo esta diferença devido aos elementos Fe, Sc, Zn e ETRL (La, Ce e Sm). Os ETRL e Zn apresentaram-se em maior quantidade em conchas recentes, o que pode indicar um aumento da disponibilidade desses elementos na água do mar nos dias atuais, para a absorção pelos animais formadores de conchas e esta maior disponibilização provavelmente está relacionada às alterações físico-químicas das águas marinhas. Uma hipótese que pode ser levantada está relacionada ao aumento da concentração dos íons

carbonato em função do aumento da concentração de CO₂ atmosférico. No entanto, mais estudos serão necessários para comprovação ou não desta suposição.

AGRADECIMENTOS

Este estudo contou com apoio e financiamento da Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado de São Paulo, (2011/06787-7) a quem os autores são muito agradecidos.

REFERÊNCIAS

- 1 - Carriker, M. R., Palmer, R. E., Sick, L. V., Johnson, C. C., 1980. **Interaction of mineral elements in sea water and shell of oysters (*Crassostrea virginica* Gmelin)) cultered in controlled and natural systems.** J. exp. mar. Biol. Ecol., 46, 279-296.
- 2 - Wolf, K. H., Chilingar, G. V. and Beales, F. W., 1967. **Elemental composition of carbonate skeletons, minerals and sediments.** In: **G. V. Chilingar, H. J. Bissell and R. W. Fairbridge (Editors), Carbonate ocks.** Elsevier, Amsterdam, pp. 23--149.
- 3 - Klein, R.T., Lohmann, K.C., Thayer, C.W., 1996a. **Bivalves skeletons record sea-surface temperature and $\delta^{18}\text{O}$ via Mg/Ca and 180/160 ratios.** Geology 24, 415–418.
- 4 - Freitas, P., Clarke, L.J., Kennedy, H., Richardson, C., Abrantes, F., 2005. **Mg/Ca, Sr/Ca, and stable-isotope ($\delta^{18}\text{O}$ and $\delta^{13}\text{C}$) ratio profiles from the fan mussel *Pinna nobilis*: Seasonal records and temperature relationships.** Geochimistry Geophysics Geosystems 6 (art. no.-Q04D14).
- 5 - Chivas, A. R., P. De Deckker, J. A. Cali, E. Kiss & J. M. G. Shelley, 1993. **Coupled stable-isotope and trace-element measurements of lacustrine carbonates as paleoclimatic indicators.** In Swart, P. K., K. C. Lohman, J. McKenzie & S. Savin (eds), **Climate Change in Continental Isotopic Records.** Geophysical Monograph 78. Washinton, D.C.: American Geophysical Union, 113–121
- 6 - Engstrom, D., S. Nelson, 1991. Paleosalinity from trace metals in fossil ostracodes compared with observational records at Devils Lake, North Dakota, USA. *Palaeogeogr. Palaeoclimatol. Palaeoecol.* 83: 295–312.
- 7 - Lea, D., Boyle, E., 1989. **Barium content of benthic foraminifera controlled by bottomwater composition.** Nature 338, 751–753.
- 8 - Vander Putten, E. V., Dehairs, F., Andre, L., Baeyens, W., 1999. **Quantitative in situ microanalysis of minor and trace elements in biogenic calcite using infrared laser ablation inductively coupled plasma mass spectrometry: a critical evaluation.** Analytica Chimica Acta 378, 261–272.
- 9 - Fischer, G., Wefer, G. (Eds.), 1999. **Use of Proxies in Paleoceanography - Examples from South tlanctic.** Springer, Berlin.
- 10 - Knauer, G.A., Martin, J.H., 1982. **Trace elements and primary production: Problems, ejects and solutions.** In: **Wong, C.S., Boyle, E., Bruland, K.W., Burton, J.D., Goldberg, E.D. (Eds.), Trace Metals in Sea Water, NATO Conf. Ser. 9.** Plenum Press, New York, pp. 825-840.
- 11 - Lima, T.A., Macario, K.D., Anjos, R.M., Gomes, P.R.S., Coimbra, M.M., 2003. **The age of the early shellmound settlements of the southeast Brazilian coast.** Brazilian Journal of Physics 33, 276–279.
- 12 - Wakamatsu, T. **A Ostra de Cananéia e o seu cultivo.** SUDELPA, Instituto Oceanográfico, Universidade de São Paulo, 1973. 141p.

- 13 - Absher, T. M. **Populações naturais de ostras do gênero *Crassostrea* do litoral do Paraná – desenvolvimento larval, recrutamento e crescimento.** 1989. 185 f. Tese (Doutorado), Instituto Oceanográfico, Universidade de São Paulo, São Paulo, 1989.
- 14 - Nascimento, I. A. ***Crassostrea rhizophorae* (Guilding) e *C. brasiliana* (Lamarck) in South and Central America.** In: MENZEL, W. Estuarine and Marine Mollusk Culture, p. 126-134, 1991.
- 15 - Ignácio, B. L.; Absher, T. M.; Lazoski, C.; Solé-Cava, A. M. **Genetic evidence of the presence of two species of *Crassostrea* (Bivalvia:Ostreidae) on the coast of Brazil.** Marine Biology, v. 136, p. 987-991, 2000.
- 16 - Johnscher-Fornasaro, G. **Observações sobre duas populações de *Crassostrea rhizophorae* (Guilding, 1828) em ambientes ecologicamente diferentes do litoral do Estado de São Paulo.** 1981. 79 f. Dissertação (Mestrado Oceanografia Biológica). Instituto Oceanográfico, Universidade de São Paulo, São Paulo, 1981.
- 17 - Calippo, F., P., **Os sambaquis submersos de Cananéia: Um estudo de caso de arqueologia subaquática.** 2004. 151 f. Dissertação (Mestrado Arqueologia). Museu de Arqueologia, Universidade de São Paulo, São Paulo, 2004
- 18 - IAEA – TECDOC – 564 (1990) **Practical aspects of operating a neutron analysis laboratory,** International Atomic Energy Agency, Vienna.
- 19 - Massart, D.L. & Kaufman, L. (1983) **The Interpretation of analytical chemical data by use of cluster analysis.** Wiley, New York.
- 20 - Davis, J.C. (1986) **Statistics and Data Analysis in Geology,** 2nd Edition. John Wiley, New York.
- 21 - Hanson, P.J.; Evans, D.W. & Colby, D.R. (1993) **Assessment of elemental contamination in estuarine and coastal environment based on geochemical and modelling of sediments.** Mar. Environ. Res. 36: 237 – 266.
- 22 - Stevens, J. (1986). **Applied multivariate statistics for the social sciences.** Hillsdale, NJ: Erlbaum. In: Manual eletrônico do programa Statistica. 1998.
- 23 - Loring, D. H. & Rantala, R.T.T. (1992) **Manual for the geochemical analysis of marine sediments and suspended particulate matter.** Earth Sci. Rev, 32: 235 – 283.
- 24 - Grousset, F.E.; Quétel, C.R.; Thomas, B. Donard, O.F.X.; Lambert, C.E. Quillard, F. & Monaco, A. (1995) **Anthropogenic vs lithogenic origins of trace elements (As, Cd, Pb, Rb, Sb, Sn, Zn) in water column particles: northwest Mediterranean sea.** Mar. Chem, 48: 291 – 310.
- 25 - Silva, P.S.C.; Mazzilli, B.P. e Favaro, D.I.T. (2002) **Distribuição Vertical de Elementos Menores e Traços por Análise por Ativação Neutrônica Instrumental nos Sedimentos do Estuário de Santos e São Vicente, São Paulo, Brasil.** International Nuclear Atlantic Conference – INAC-2002, Rio de Janeiro, RJ.
- 26 - Wedepohl, K. H. 1995. **The composition of the continental crust.** Geochim. Cosmochim. Acta. 59: 1217-1232.
- 27 – Willis, S. S.; Johannesson, K. H., **Controls on the geochemistry of rare earth elements in sediments and groundwaters of the Aquia aquifer, Maryland, USA.** Chemical Geology 285 (2011) 32–49.
- 28 - Quinn, K.A., Byrne, R.H., Schijf, J., 2004. **Comparative scavenging of yttrium and the rare earth elements in seawater: competitive influences of solution and surface complexation.** Aquat. Geochem. 10, 59–80.