

Interferência da utilização de diferentes metodologias laboratoriais no sinal isotópico de oxigênio em testas de *Globigerinoides ruber*

Fabio Radomille de Santana¹; Felipe Antonio de Lima Toledo²

e-mail: radomille@gmail.com

Instituto Oceanográfico / LaPAS - Universidade de São Paulo

Endereço Postal: Rua Dr. Celestino, 144. Ap. 803. Centro, Niterói. RJ. CEP: 24020-091.

Resumo

Os dados de sinal isotópico de oxigênio são ferramentas estratigráficas bastante utilizadas por inúmeros estudos e com diversas aplicações, por isso devem ser aplicados os melhores métodos e menores interferentes para gerarem resultados mais precisos e confiáveis. Para investigar as possíveis interferências dos procedimentos laboratoriais sobre dados de $\delta^{18}\text{O}$, efetuou-se medidas isotópicas com testas de foraminíferos planctônicos (*Globigerinoides ruber*) sob o efeito de diferentes temperaturas de secagem na presença de água destilada apenas, ou na presença de compostos orgânicos separadamente ou em combinações. A secagem em estufa com temperaturas acima de 60°C apresentou características consideradas interferentes no sinal de $\delta^{18}\text{O}$. O uso de Formaldeído diluído a 4% como fixante dificultou a lavagem a úmido, formando aglomerados, a ponto de fragmentar as testas de organismos carbonáticos. O corante Rosa de Bengala dificultou a identificação das testas de *G. ruber* triadas para análise e a combinação deste com outros compostos orgânicos provocou desvios impróprios nos sinais de $\delta^{18}\text{O}$ para estudo paleoceanográficos. Recomenda-se a manutenção da lavagem a úmido com secagem em temperaturas inferiores a 50°C, a seleção de 35 ou mais testas de *G. ruber* e a maior quantidade de réplicas possíveis para tornar a análise isotópica mais precisa.

Palavras-chave: Isótopos de oxigênio, interferência isotópica, foraminíferos, temperatura e compostos orgânicos.

Introdução

Os dados de sinal isotópico de oxigênio ($\delta^{18}\text{O}$) são ferramentas estratigráficas bastante utilizadas por inúmeros estudos e com diversas aplicações, sejam elas para cronoestratigrafia, paleotemperaturas e estimativas de cobertura de gelo. Por isso devem ser aplicados os melhores métodos e menores interferentes para que impliquem em resultados mais precisos e confiáveis. Para isso, deve-se ter o absoluto controle dos fatores que influenciam os sinais isotópicos de oxigênio tanto na natureza, quanto na manipulação laboratorial das amostras carbonáticas. Dessa maneira, o presente estudo pretendeu determinar fatores, ou combinações destes, que interferem no sinal isotópico de oxigênio em testas de foraminíferos planctônicos da espécie *Globigerinoides ruber* de sedimentos marinhos.

Material e Métodos

- Escolha das Amostras Principais – separação em Amostra S (Shallow) e D (Deep);
- Fixação com formaldeído diluído a 4% da Amostra Principal D;
- Pesagem de aproximadamente 10g para cada subamostra, feitas trélicas para cada intervalo de temperatura de secagem. Identificação de acordo com o procedimento a ser submetido;
 - ▶ Amostra S – Lavagem a úmido. Secagem em diferentes temperaturas.
 - ▶ Amostra D – Aplicação de Rosa de Bengala (apenas para tratamentos de mistura com Formol + Rosa de Bengala (FR) e Formol + Rosa de Bengala + Tricloroetileno (FRT)); Lavagem a úmido; Flotação com Tricloroetileno (apenas para tratamentos de mistura com Formol + Tricloroetileno e Formol + Rosa de Bengala + Tricloroetileno (FRT)). Secagem em diferentes temperaturas.
- Triagem das subamostras e seleção de 35 testas da espécie *Globigerinoides ruber* morfotipo sensu lato (s.l), ou morfotipo II (**Figura 1**) (WANG, 2000) por subamostra.

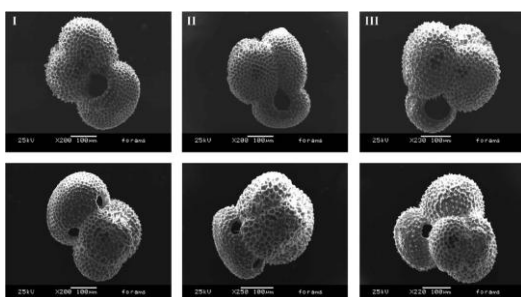


Figura 1: Espécimes representativas dos três morfotipos [I (s.s), II (s.l) (WANG, 2000) e III (“kummerform”) (HETCH, 1974)] de *Globigerinoides ruber* (d’Orbigny) distinguidas no estudo realizado por LÖWEMARK *et al.* (2005).

- Análise isotópica em espectrômetro de massa do modelo GV Isoprime no modo Dual Inlet no *Stable Isotope Laboratory Earth and Planetary Sciences* da Universidade da Califórnia, Santa Barbara.

Resultados e Discussão

A partir dos dados coletados *in-situ* pelos cruzeiros do Projeto MAPEM e dos dados do WOA05 (ANTONOV *et al.*, 2006; LOCARNINI *et al.*, 2006), foi possível estimar: **1** – os valores de $\delta^{18}\text{O}_w$ (V-SMOW) utilizando os dados de valor médio da salinidade durante o verão de 2002 (CORRÊA *et al.*, 2009) e durante o ano de 2005 (WOA, 2005); **2** - os valores de equilíbrio da calcita ($\delta^{18}\text{O}_{\text{eq}}$, V-SMOW) para a massa de água de interesse, Água Tropical (AT - superficial) utilizando o valor médio da temperatura do mesmo conjunto de dados, segundo a equação de paleotemperatura de MULITZA *et al.* (2003) e **3** - os valores de equilíbrio da calcita, $\delta^{18}\text{O}_{\text{eq}}$ (V-PDB), os quais foram convertidos a partir dos dados calculados para $\delta^{18}\text{O}_{\text{eq}}$ (V-SMOW) segundo a equação de conversão de HUT (1987).

Tabela 1: Valores médios de salinidade e temperatura referentes à Água Tropical, de acordo com dados obtidos no WOA05 (ANTONOV *et al.*, 2006; LOCARNINI *et al.*, 2006) e nos perfis com CTD do Projeto MAPEM para as duas posições das amostras principais S (200m) e D (900m) e os respectivos $\delta^{18}\text{O}_w$, $\delta^{18}\text{O}_{\text{eq}}$ (V-SMOW) e $\delta^{18}\text{O}_{\text{eq}}$ (V-PDB) calculados.

Valores Médios de Temperatura e Salinidade Superficiais (AT – Água Tropical)					
Estação	Temperatura (°C)	Salinidade	$\delta^{18}\text{O}_w$ (‰)	$\delta^{18}\text{O}_{\text{eq}}$ (V-SMOW) (‰)	$\delta^{18}\text{O}_{\text{eq}}$ (V-PDB) (‰)
Amostra S – 200m	21,62	36,64	1,29	-0,38	-0,65
Amostra D – 900m	23,58	36,32	1,12	-0,97	-1,24
WOA05	23,47	36,82	1,38	-0,69	-0,96

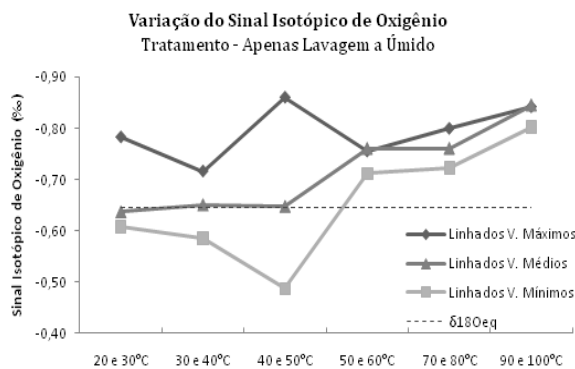


Figura 2: Gráfico da variação do sinal isotópico de oxigênio nos diferentes tratamentos para a Amostra S.

Tabela 2: Teste de Tukey para as subamostras da Amostra S entre diferentes temperaturas de secagem.

Amostra S – Sinal Isotópico de Oxigênio Teste de Tukey	
Tratamentos	Isótopos de Oxigênio (‰)
20-30°C	-0,67667 ^x ± 0,0939 ^y (A)
30-40°C	-0,65000 ^x ± 0,0656 ^y (A)
40-50°C	-0,66667 ^x ± 0,1872 ^y (A)
50-60°C	-0,74333 ^x ± 0,0269 ^y (A)
70-80°C	-0,76000 ^x ± 0,0383 ^y (A)
90-100°C	-0,82667 ^x ± 0,0238 ^y (A)
DMS	0,2666

^xMédia (n=3). ^yDesvio Padrão.

Médias seguidas pela mesma letra maiúscula na coluna não diferem entre si (Tukey, p<0,05).

DMS= Diferença Mínima Significativa

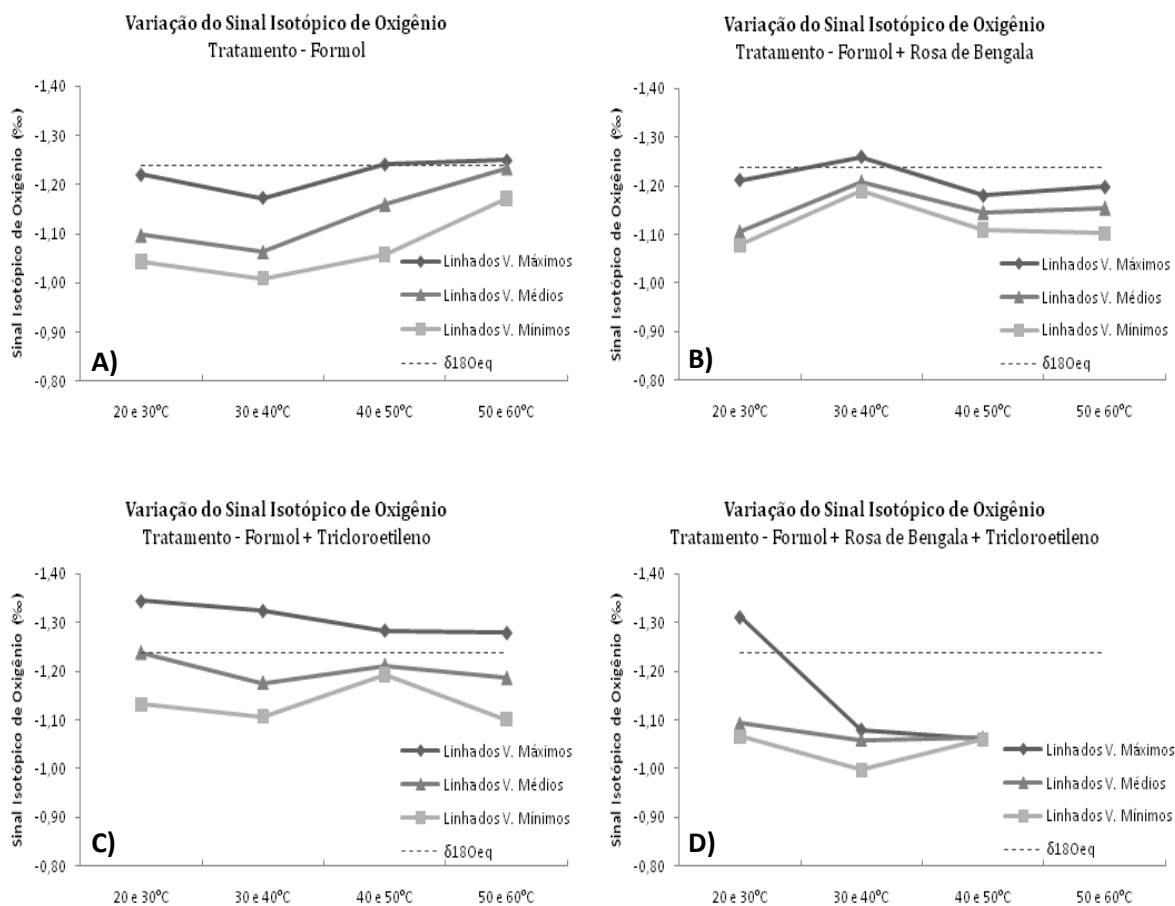


Figura 3: Gráficos da variação do sinal isotópico de oxigênio nos diferentes intervalos de temperatura para o tratamento [A] Formaldeído; [B] Formaldeído + Rosa de Bengala; [C] Formaldeído + Tricloroetileno] e [D] Formaldeído + Rosa de Bengala + Tricloroetileno] para a Amostra D.

Tabela 3: Teste de Tukey para as subamostras da Amostra D entre diferentes temperaturas de secagem e entre diferentes tratamentos, excluindo os dados perdidos das subamostras FRT60.

Amostra D – Sinal Isotópico de Oxigênio – Teste de Tukey					
Tratamentos	F	FR	FT	FRT	DMS
20-30°C	-1,120 ^x ± 0,091 ^y (A , a)	-1,133 ^x ± 0,071 ^y (A , a)	-1,240 ^x ± 0,107 ^y (A , a)	-1,157 ^x ± 0,135 ^y (A , a)	0,2707
30-40°C	-1,080 ^x ± 0,083 ^y (A , a)	-1,220 ^x ± 0,037 ^y (A , a)	-1,203 ^x ± 0,111 ^y (A , a)	-1,047 ^x ± 0,043 ^y (A , a)	0,1902
40-50°C	-1,153 ^x ± 0,092 ^y (AB , a)	-1,147 ^x ± 0,035 ^y (AB , a)	-1,227 ^x ± 0,048 ^y (A , a)	-1,060 ^x ± 0,089 ^y (A , a)	0,1408
50-60°C	-1,217 ^x ± 0,041 ^y (A , a)	-1,150 ^x ± 0,048 ^y (B , a)	-1,190 ^x ± 0,089 ^y (AB , a)	-	0,0602
DMS	0,2066	0,1107	0,2099	0,2018	-

^xMédia (n=3). ^yDesvio Padrão.

F = Formaldeído; FR = Formaldeído + Rosa de Bengala; FT = Formaldeído + Tricloroetileno; FRT = Formaldeído + Rosa de Bengala + Tricloroetileno.

DMS= Diferença Mínima Significativa.

Médias seguidas pela mesma letra maiúscula na linha e pela mesma letra minúscula na coluna não diferem entre si (Tukey, p<0,05).

As amostras utilizadas constituíram de sedimento marinho hemipelágico rico em organismos carbonáticos. A secagem em estufa com temperaturas acima de 60°C apresentou características problemáticas na estrutura das carapaças restantes e também consideradas interferentes no sinal de $\delta^{18}\text{O}$ das subamostras. O uso de Formaldeído diluído a 4% como fixante provocou floculação do sedimento fino e dificultou a lavagem a úmido a ponto de

fragmentar as testas de organismos carbonáticos. O corante Rosa de Bengala dificultou a identificação das testas de *G. ruber* selecionadas para análise e a combinação deste com outros compostos orgânicos provocou desvios nos sinais de $\delta^{18}\text{O}$ considerados impróprios para estudo paleoceanográficos. Considerando a Diferença Mínima Significativa (DMS) obtida pelo tratamento estatístico (ANOVA), se observou que todos os valores encontraram-se com magnitudes muito elevadas se levarmos em conta a precisão do método de isótopos estáveis para o uso paleoceanográfico. Nessa ordem de grandeza, as variações entre réplicas do mesmo tratamento gerariam desvio de interpretação de aproximadamente 2,3°C para paleotemperaturas (nesse caso, de águas superficiais).

Conclusão

Levando em consideração os resultados estatísticos (DMS) e o efeito encontrado no $\delta^{18}\text{O}$ das subamostras secadas acima de 60°C e naquelas tratadas com compostos orgânicos, concluiu-se que se deve manter o método de lavagem a úmido com secagem em temperaturas inferiores a 50°C, a seleção de 35 ou mais testas de *G. ruber* e a maior quantidade de réplicas possíveis para tornar a análise isotópica mais precisa.

Referências Bibliográficas

- ANTONOV, J. L.; LOCARNINI, R. A.; BOYER, T. P.; MISHONOV, A. V.; GARCIA, H. E.. World Ocean Atlas, 2005, Volume 2: Salinity. S. Levitus, Ed. NOAA Atlas NESDIS G2, U.S. Government Printing Office, Washington, D. C.. 2006. 182pp.
- CORRÊA, I. C. S.; TOLDO Jr., E. E.; TOLEDO, F. A. L.. Seafloor geological impacts associated with drilling disturbance. Elsevier. Deep Sea Research II. v.56. 2009. 4-11p.
- HETCH, A.D.. Intraspecific variations in Recent *Globigerinoides ruber* and *Globigerinoides trilobus* and their application to paleoenvironmental analysis. Journal of Paleontology. v.48(6). 1974. 1217-1234p.
- HUT, G.. Consultants group meeting on the stable isotope reference samples for geochemical and hydrological investigations, Rep. to Dir. Ge., Int. At. Energy Agency, Vienna. 1987. 42pp.
- LOCARNINI, R. A.; MISHONOV, A. V.; ANTONOV, J. I.; BOYER, T. P.; GARCIA, H. E. World Ocean Atlas, 2005, Volume 1: Temperature. S. Levitus, Ed. NOAA Atlas NESDIS G1, U.S. Government Printing Office, Washington, D. C.. 2006. 182 p.
- LÖWEMARK, L.; HONG, W.L.; YUI, T.F.; HUNG, G.W.. A test of different factors influencing the isotopic signal of planktonic foraminifera in surface sediments from the northern South China Sea. Marine Micropaleontology. v.55/1-2. 2005. 49-62p.
- MULITZA, S.; DONNER, B.; FISCHER, G.; PAUL, A.; PATZOLD, J.; RUHLEMANN, C.; SEGL, M.. The South Atlantic oxygen isotope record of planktonic foraminifera. In: The South Atlantic in the Late Quaternary: Reconstruction of Material budgets and current systems. WEFER, G.; MULITZA, S.; RATMEYER, V. (ed.). Springer-Verlag, Berlin, Heidelberg, New York, Tokyo. 2003. 121-142p.
- WANG, L.J.. Isotopic signals in two morphotypes of *Globigerinoides ruber* (white) from the South China Sea: implications for monsoon climate change during the last glacial cycle. Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology. v.161 (3-4). 2000. 381-394p.