INSTITUTO DE PESQUISAS ENERGÉTICAS E NUCLEARES
Autarquia Associada à Universidade de São Paulo

**Datação de conchas e sedimentos do Sambaqui Gigante Santa Marta II,
Laguna, Santa Catarina**

LETÍCIA MENDES DE OLIVEIRA

**Dissertação apresentada como parte dos
requisitos para obtenção do Grau de
Mestre em Ciências na Área
de Tecnologia Nuclear - Aplicações**

**Orientador:
Prof. Dr. Shiguelo Watanabe**

**São Paulo
2019**

INSTITUTO DE PESQUISAS ENERGÉTICAS E NUCLEARES
Autarquia Associada à Universidade de São Paulo

**Datação de conchas e sedimentos do Sambaqui Gigante Santa Marta II,
Laguna, Santa Catarina**

Versão Corrigida

Versão Original disponível no IPEN

LETÍCIA MENDES DE OLIVEIRA

**Dissertação apresentada como parte
dos requisitos para obtenção do Grau de
Mestre em Ciências na Área
de Tecnologia Nuclear - Aplicações**

**Orientador:
Prof. Dr. Shiguelo Watanabe**

**São Paulo
2019**

Fonte de Financiamento: FAPESP (Processo nº 2017/12845-6)

Autorizo a reprodução e divulgação total ou parcial deste trabalho,
para fins de estudo e pesquisa, desde que citada a fonte

Como citar:

MENDES DE OLIVEIRA, L. ***Datação de conchas e sedimentos do Sambaqui Gigante Santa Marta II, Laguna, Santa Catarina***. 2019. 91 p. Dissertação (Mestrado em Tecnologia Nuclear), Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares, IPEN-CNEN/SP, São Paulo. Disponível em: (data de consulta no formato: dd/mm/aaaa)

Ficha catalográfica elaborada pelo Sistema de geração automática da Biblioteca IPEN/USP,
com os dados fornecidos pelo(a) autor(a)

Mendes de Oliveira, Letícia

Datação de conchas e sedimentos do Sambaqui Gigante Santa Marta II, Laguna, Santa Catarina / Letícia Mendes de Oliveira; orientador Shiguo Watanabe. -- São Paulo, 2019.
91 p.

Dissertação (Mestrado) - Programa de Pós-Graduação em Tecnologia Nuclear (Aplicações) -- Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares, São Paulo, 2019.

1. Datação. 2. Termoluminescência. 3. Ressonância Paramagnética Eletrônica. 4. Sambaqui. 5. Santa Marta. I. Watanabe, Shiguo, orient. II. Título.

AGRADECIMENTOS

Ao IPEN, na pessoa do Sr. Superintendente Dr. Wilson Aparecido Calvo, pela oportunidade.

À FAPESP - Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado de São Paulo pela bolsa de mestrado (Processo nº 2017/12845-6) e pela bolsa de estágio de pesquisa no exterior (Processo nº 2018/19951-9), apoio financeiro essencial para realização dessa pesquisa.

À Deus, por ter me dado muito mais do que imaginei e por nunca me desamparar.

Aos meus pais, Gilmar e Elisete, minha irmã Livia e meu noivo Gustavo, que são minha base e me apoiam em todas as circunstâncias.

Ao professor Dr. Shiguelo Watanabe, que honra ser aluna desse grande mestre, serei eternamente grata por esses 5 anos de aprendizagem.

À professora Dra. Letícia Lucente, por ter sido minha coorientadora e ter me ajudado, diversas vezes durante o mestrado.

Aos professores da Universidade de Palermo que me receberam tão bem, em especial aos professores Drs. Luigi Tranchina, Cristina D'Oca e Maurizio Marrale, por toda dedicação e paciência.

Ao Professor Dr. Luiz Tomaz por ter visto potencial em mim e ter me apresentado ao Prof. Dr. Shiguelo, de certa forma, o convite para participar do grupo LACIFID mudou minha vida.

A todos os colegas de trabalho do grupo LACIFID, em especial à Edna, que me ajudou muito e se tornou uma grande amiga.

Ao Prof. Dr. Chubaci que nos ajudou em todas as coletas e estava sempre disposto a tirar todas as minhas dúvidas durante o mestrado.

À ONG RASGAMAR pelas informações sobre a região de Laguna.

Ao professor Alexandro Demathé, à Dra. Deisi Scunderlick e ao GRUPEP da UNISUL pela valiosa ajuda durante as escavações.

À Dra. Elizabeth pelas irradiações no CTR-IPEN.

"A vida não é fácil para nenhum de nós. Mas e daí? Precisamos ter perseverança e acima de tudo confiança em nós mesmos. Devemos acreditar que somos dotados de algo e que isso precisa ser alcançado." (Marie Curie)

RESUMO

MENDES DE OLIVEIRA, L. ***Datação de conchas e sedimentos do Sambaqui Gigante Santa Marta II, Laguna, Santa Catarina***. 2019. 94 p. Dissertação (Mestrado em Tecnologia Nuclear), Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares, IPEN-CNEN/SP. São Paulo.

Esse trabalho tem como objetivo determinar a idade de conchas e sedimentos de diferentes camadas do Sambaqui Santa Marta II, localizado na região de Laguna, Santa Catarina, Brasil. Foram coletadas amostras de conchas e sedimentos de camadas com diferentes profundidades, até o ponto mais próximo ao centro do sambaqui. Os sedimentos foram datados pelo método da Termoluminescência (TL). As conchas foram datadas pelo método de Ressonância Paramagnética Eletrônica (EPR), no laboratório de EPR - Universidade de Palermo, Itália, e duas amostras de conchas foram datadas por Radiocarbono, através da técnica de espectrometria de massa do acelerador (AMS) no laboratório Beta Analytic. Para reconstrução da dose acumulada, nas técnicas de TL e EPR, foi utilizado o método aditivo. A dose anual dos sedimentos de cada camada foi obtida através da técnica de espectroscopia gama, os resultados apresentaram valores entre 1,17 e 2,11 mGy/ano. As idades das conchas através do método EPR e Radiocarbono, considerando as incertezas, são aproximadamente de mesma ordem de grandeza, em torno de 3,3 mil anos. Apesar da profundidade estratigráfica dos sedimentos não ser diretamente proporcional às idades obtidas, provavelmente por conta do alto índice de destruição do Sambaqui, as idades obtidas são entre 2,0 e 4,0 mil. Os resultados das idades das conchas e sedimentos coletados na camada mais próxima ao centro do sambaqui são 3,8 e 4,1 mil anos respectivamente. É estimado que essa seja a idade inicial de construção do Sambaqui Santa Marta II.

Palavras-chaves: Datação; Sambaqui, Termoluminescência; Ressonância Paramagnética Eletrônica; Santa Marta.

ABSTRACT

MENDES DE OLIVEIRA, L. *Dating of shells and sediments from Giant Shell-mound Santa Marta II, Laguna, Santa Catarina*. 2019. 94 p. Dissertação (Mestrado em Tecnologia Nuclear), Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares, IPEN-CNEN/SP. São Paulo.

This work aims to determine the age of shells and sediments of different layers of the Sambaqui Santa Marta II, located in the region of Laguna, Santa Catarina, Brazil. Samples of shells and sediments from layers of different depths were collected to the point closest to the center of the sambaqui. The sediments were dated by Thermoluminescence (TL) method. The shells were dated by the Electro Spin Resonance (ESR) method at ESR laboratory - University of Palermo, Italy, and two shells samples were dated by Radiocarbon using the accelerator mass spectrometry (AMS) technique by the Beta Analytic laboratory. For reconstruction of the accumulated dose in TL and ESR techniques, the additive method was used. The annual dose of sediment of each layer was obtained through the gamma spectroscopy technique, the results presented values between 1.17 and 2.11 mGy/year. The ages of the shells using the EPR and Radiocarbon method, considering the uncertainties, are approximately the same order of magnitude, around 3.3 thousand years. Although the stratigraphic depth of the sediments is not directly proportional to the ages obtained, probably due to the high destruction rate of this Sambaqui, the ages obtained are between 2.0 and 4.0 thousand years. The results of the ages of the shells and sediments collected in the layer closest to the center of sambaqui are 3.8 and 4.1 thousand years respectively. This is estimated to be the initial construction age of Sambaqui Santa Marta II.

Keywords: Dating; Shellmound; Thermoluminescence; Electron Spin Resonance; Santa Marta.

LISTA DE ILUSTRAÇÕES

Figura 1 – Sambaqui gigante Garopaba do Sul, considerado um dos maiores Sambaquis do Brasil.	4
Figura 2 – Croqui de Guilherme Tiburtius de um sepultamento com os adornos e esculturas em pedra.	6
Figura 3 – Esqueleto inteiro encontrado no sambaqui Cabeçuda.	6
Figura 4 – Mapa identificando a região de Laguna, litoral de Santa Catarina. . .	7
Figura 5 – Base do sambaqui à esquerda da estrada.	8
Figura 6 – Vista aérea do sítio arqueológico Sambaqui Santa Marta II.	9
Figura 7 – Lado oeste do Sambaqui Santa Marta II, local onde foram feitas as coletas.	9
Figura 8 – Vista do topo do Sambaqui para o mar.	10
Figura 9 – Vista lateral do Sambaqui Santa Marta II com a placa do IPHAN. . .	10
Figura 10 – Variação do nível do mar a 7000 anos passados na cidade de Laguna, SC.	11
Figura 11 – Curva do nível relativo do mar da região da paleobaía de Santa Marta.	12
Figura 12 – Reconstrução da dose acumulada através do método aditivo, sendo que d1 - d5 são as doses adicionais.	15
Figura 13 – Faixas de idade de técnicas de datação.	17
Figura 14 – O processo termoluminescente explicado através do modelo de bandas.	19
Figura 15 – (a) Sem campo magnético, rotações orientadas aleatoriamente. (b) Com o campo magnético H, rotações orientadas pelo efeito Zeeman. (c) A incidência de micro-onda com frequência apropriada causa reversão da orientação de alguns dos spins.	21
Figura 16 – Níveis de energia de um spin eletrônico em função de H.	22
Figura 17 – Estrutura cristalina da aragonita indicando o empacotamento hexagonal aproximado dos átomos de O e a coordenação de um átomo de Ca a nove átomos de O de seis grupos diferentes de CO ₃ . Os átomos de O ₂ não são identificados.	24
Figura 18 – Estrutura cristalina do quartzo, os átomos vermelhos representam o oxigênio e os cinzas o silício.	25

Figura 19 – Esquema de suposto modelo de formação de um Sambaqui.	27
Figura 20 – Localização da primeira coleta realizada no Sambaqui Marta II e figura anexa do perfil de coleta e diferença de coloração entre a ilha e o Sambaqui.	28
Figura 21 – Encanamento de PVC encontrado durante a coleta do Tubo 5.	29
Figura 22 – Encanamento metálico encontrado durante a coleta do Tubo 6.	29
Figura 23 – Localização da segunda coleta realizada no Sambaqui Marta II e figura anexa da trincheira.	30
Figura 24 – Placa com informações sobre a ONG Rasgamar.	31
Figura 25 – Esquema do formato do Sambaqui e o local aproximado das coletas.	31
Figura 26 – Amostras de conchas posicionadas antes do tratamento químico.	33
Figura 27 – Amostras de conchas durante o tratamento químico.	34
Figura 28 – Amostras de conchas secas após o tratamento químico.	34
Figura 29 – Amostras de conchas posicionadas antes do segundo tratamento químico.	35
Figura 30 – Amostras de conchas após o segundo tratamento químico	35
Figura 31 – Análise de DRX das conchas coletadas no Sambaqui Santa Marta II.	38
Figura 32 – Pontos 1, 2 e 3 da superfície externa da concha.	39
Figura 33 – Pontos 4, 5 e 6 da superfície de dentro da concha.	39
Figura 34 – Pontos 7, 8 e 9 da estrutura interna da concha.	39
Figura 35 – Gráfico de FRX de concha do tubo SM9 coletada no Sambaqui Santa Marta II.	40
Figura 36 – Teste de decaimento do sinal TL e EPR de amostras de (a) conchas e (b) sedimentos.	41
Figura 37 – Decaimento do sinal utilizado para datação das amostras de conchas e sedimentos em função do tempo.	42
Figura 38 – a) Espectro EPR com vários valores de potência de micro-onda da concha não irradiada; b) intensidade do sinal indicado entre as duas linhas verticais na figura a).	43
Figura 39 – a) Espectro EPR com vários valores de potência de micro-onda da concha irradiada com 30 Gy; b) intensidade do sinal EPR.	44

Figura 40 – a) Espectro EPR com vários valores de amplitude de modulação da concha não irradiada; b) intensidade do sinal indicado entre as duas linhas verticais na figura a).	45
Figura 41 – a) Espectro EPR com vários valores de amplitude de modulação da concha irradiada; b) intensidade do sinal EPR.	46
Figura 42 – Espectro EPR da concha com 1mW de potência de micro-onda e 1 G de amplitude de modulação de amostra não irradiada e irradiada com dose de 50 Gy.	47
Figura 43 – Espectros EPR de sedimentos não irradiados (a) e irradiados com dose de 30 Gy (b) para diferentes valores de potência de micro-onda.	48
Figura 44 – a) Espectros de EPR com vários valores de potência de micro-onda de sedimentos não irradiados; b) curva com valor pico a pico da intensidade do sinal indicado com o traço vermelho da figura a). . .	49
Figura 45 – a) Espectros de EPR com vários valores de potência de micro-onda de sedimentos irradiados; b) curva com valor pico a pico da intensidade do sinal indicado com o traço vermelho da figura a).	50
Figura 46 – Espectros EPR de sedimentos não irradiados com diferentes valores de amplitude de modulação; b) intensidade do sinal indicado entre as duas linhas verticais na figura a).	51
Figura 47 – Variação das constantes J, F, H com a latitude geométrica.	53
Figura 48 – Gráfico de Intensidade da resposta TL em função da Temperatura de todas as amostras coletadas no Sambaqui Santa Marta II.	56
Figura 49 – Gráfico de Intensidade da resposta TL em função da Dose de todas as amostras coletadas no Sambaqui Santa Marta II.	57
Figura 50 – (a) Espectro de referência da irradiação solar ao nível do mar, apresentando as faixas de UV (ultravioleta) (<400 nm), VIS (visível) (400 - 700 nm) e IV (infravermelho) (>700 nm). (b) Espectro padrão de Irradiância de lâmpada de Xe 150 W apresentando irradiância total nas faixas UV, VIS e IV.	60
Figura 51 – Gráfico de comparação da intensidade da resposta TL da amostra SM1 natural exposta à radiação solar no local da coleta e da intensidade da TL residual da amostra SM9 exposta à iluminação artificial.	61

Figura 52 – Valores de D_{ac} e $D_{ac,r}$ obtidos através do método aditivo.	62
Figura 53 – (a) Curva de intensidade da resposta TL em função do tempo em minutos e (b) curva de intensidade da resposta TL em função da temperatura, da amostra de sedimento do tubo SM3 exposta à luz artificial de Xe.	63
Figura 54 – Espectro EPR da amostra de concha SM depois da irradiação com dose de 100 Gy.	65
Figura 55 – Curva de calibração do sinal EPR em função da dose aditiva para as amostras de conchas: SMC1, SMC2, SMC3, SMC6, SMC7 e SMC9. A interseção das curvas de melhor ajuste com o eixo x fornece os valores da dose acumulada.	66

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 – Nome da amostra e sua profundidade horizontal em metros.	32
Tabela 2 – Taxas de doses anuais para radiação β e γ	54
Tabela 3 – Concentração de U, Th e K nas amostras de sedimentos utilizadas para calcular a dose anual das amostras.	54
Tabela 4 – Valores da TL_0 e TL_r ; Fator de correção $1-(TL_r/TL_0)$; Dose acumulada com e sem correção da TL residual.	64
Tabela 5 – Idades das conchas obtidas usando a técnica EPR.	67
Tabela 6 – Comparação entre idades através da técnica de Radiocarbono e EPR.	67
Tabela 7 – Resultados da taxa de dose anual, dose acumulada e idade com suas respectivas incertezas para todas as amostras de sedimentos analisadas por termoluminescência.	67
Tabela 8 – Compatibilidade entre as idades das amostras de conchas coletadas da mesma camada e analisadas por técnicas distintas, EPR e Radiocarbono.	68
Tabela 9 – Compatibilidade entre as idades das amostras de conchas e sedimentos de mesma camada. As amostras de conchas, analisadas por EPR e as amostras de sedimentos analisadas por TL.	68

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	1
2	OBJETIVOS	3
2.1	Geral	3
2.2	Específicos	3
3	REFERENCIAL TEÓRICO	4
3.1	Contexto arqueológico	4
3.1.1	Descrição do sítio arqueológico Sambaqui Santa Marta II	7
3.1.2	Relação entre a flutuação do nível do mar no passado e os Sambaquis	11
3.2	Princípios de Datação	13
3.2.1	Envolvimento de um sólido iônico	13
3.2.2	Determinação da Idade "Zero"	13
3.2.3	Determinação da dose acumulada D_{AC}	14
3.2.3.1	Método aditivo	14
3.2.4	Determinação da dose anual	15
3.3	Métodos de Datação	16
3.3.1	Princípios do fenômeno de Termoluminescência na datação . .	18
3.3.2	Princípios da técnica de Espectroscopia de Ressonância Paramagnética Eletrônica na datação	20
3.3.3	Datação por Radiocarbono	23
3.4	Datação de conchas com estrutura cristalina aragonita	24
3.5	Papel do quartzo na datação de sedimentos	25
4	PROCEDIMENTOS EXPERIMENTAIS	27
4.1	Coleta das Amostras	27
4.2	Preparo das amostras	32
4.2.1	Preparo das amostras de sedimentos	32
4.2.2	Preparo das amostras de conchas	33
4.3	Procedimento de Datação	37

5	RESULTADOS	38
5.1	Caracterização qualitativa das amostras de conchas	38
5.1.1	Análise de Difração de Raios X	38
5.1.2	Análise de Fluorescência de Raios X	38
5.2	Teste de decaimento "anomalous fading" e reprodutibilidade dos sinais de TL dos sedimentos e EPR das conchas	40
5.3	Escolha dos parâmetros EPR para análise das amostras de con- chas	42
5.4	Caracterização do quartzo presente nos sedimentos por EPR . .	47
5.5	Estimativa da Dose Anual (D_{AN})	52
5.6	Estimativa da dose acumulada dos sedimentos	54
5.6.1	TL Residual dos sedimentos	59
5.7	Estimativa da dose acumulada das conchas	64
5.8	Determinação das idades	66
6	ANÁLISE E DISCUSSÃO DOS RESULTADOS	69
7	CONCLUSÕES	73
	REFERÊNCIAS	75

1 INTRODUÇÃO

Ao longo da costa brasileira em muitos trechos são encontrados os sambaquis.

Sambaquis são importantes vestígios culturais deixados por pescadores e coletores que habitaram a costa litorânea de 1500 a 7000 anos passados. A palavra sambaqui tem origem Tupi, Tamba significa conchas e ki amontado, justamente, a principal característica desse sítio arqueológico. (GASPAR, 1999) (DEBLASIS et al., 2007)

No geral, sambaquis são sítios arqueológicos monticulares distribuídos por toda a costa brasileira, ocupando principalmente zonas de tons ecológicos cambiantes, como regiões lagunares e áreas recortadas de baías e ilhas. (GUIMARÃES et al., 2017)

Os sambaquis possuem tamanhos variados de 2 a 3 m de altura e 5 a 10 m de extensão na base, mas em Santa Catarina, na região de Tubarão e Laguna, na área lagunar, são encontrados sambaquis gigantes de 10 a 50 m de altura e dimensão na base de dezenas e centenas de metros de extensão. (DEBLASIS et al., 2007)

Esses sambaquis gigantes têm sido motivo de muitos arqueólogos e geólogos a concentrarem seus estudos.

Os sambaquis foram construídos por povos antigos que tinham como principais alimentos os moluscos, peixes e ostras. As conchas, principalmente, eram amontoadas, e no fim de um longo tempo, atingiram as grandes dimensões citadas anteriormente. (MARTINS, 1997)

Os sambaquis exibem uma sucessão estratigráfica de composição diferenciada: camadas de conchas mais ou menos espessas intercaladas por numerosos estratos finos e escuros, ricos em materiais orgânicos, com muitas estruturas distribuídas em áreas específicas. (DEBLASIS et al., 2007)

A Física das Radiações tem um amplo campo de aplicação, e tem sido muito utilizada na dosimetria das radiações e na datação. No mundo moderno, o uso da radiação ionizante é generalizado, a proteção radiológica é uma prática fundamental e, a dosimetria das radiações revelando a dose envolvida, é imprescindível onde a radiação é usada.

A datação, por outro lado, é um processo da ciência de grande interesse, pois, revela o que aconteceu no passado recente ou longínquo. De fato, desde as descobertas de hominídeos, nossos antepassados, até conhecer a história do homem moderno de quatro a cinco mil anos passados, ou mais recentes, a datação tem contribuído imensamente.

Nesse trabalho serão utilizadas as técnicas de Termoluminescência e Ressonância Paramagnética Eletrônica para datar as conchas e sedimentos coletados no Sambaqui Santa Marta II.

Para obter a idade das amostras coletadas em diversas camadas do sambaqui, nesse trabalho serão apresentadas propriedades físicas das conchas e sedimentos.

Foram coletadas amostras de diversas camadas a partir da região considerada base do sambaqui até o ponto mais próximo ao centro. É esperado que a idade aumente proporcionalmente com a profundidade. No entanto, o Sambaqui Santa Marta II foi muito destruído, grande parte do seu material foi utilizado para pavimentação de estradas pela prefeitura de Laguna. Provavelmente, o formato original do sambaqui foi danificado.

O Sambaqui Santa Marta II, apesar de ser um dos sambaquis gigantes de Laguna, até o momento, não foi datado.

Neste trabalho são apresentados os métodos usados na datação com os materiais coletados no Sambaqui Santa Marta II localizado em Laguna, Santa Catarina.

2 OBJETIVOS

2.1 Geral

Determinar a idade de conchas e sedimentos do Sambaqui de Santa Marta II, Laguna, SC, através dos métodos de Termoluminescência (TL) e Ressonância Paramagnética Eletrônica (EPR).

2.2 Específicos

- Caracterizar amostras de conchas e sedimentos coletados no Sambaqui Santa Marta II;
- Analisar o decaimento do sinal de EPR e TL das conchas em função do tempo após a irradiação das amostras;
- Definir os parâmetros para análise de EPR;
- Estimar a taxa de dose anual;
- Estimar a dose acumulada dos sedimentos;
- Analisar a TL residual dos sedimentos;
- Estimar a dose acumulada das conchas;
- Determinar a idades de diferentes camadas do Sambaqui Santa Marta II;

3 REFERENCIAL TEÓRICO

Nesse capítulo serão definidos alguns conceitos básicos para melhor compreensão do papel dos métodos físicos de datação para a arqueologia. Também serão mencionados fatos estudados sobre os sambaquis, o modo de vida que a população da época levava e a relação dos sambaquis com a flutuação do nível relativo do mar.

3.1 Contexto arqueológico

A Figura 1 apresenta o gigante Sambaqui Garopaba do Sul (28°37'22.6"S 48°53'34.3"O), também conhecido como Elefante Branco, um dos maiores do Brasil.

De longe parece um morro, mas ao se aproximar é possível ver os milhares de conchas que ele é formado.

Figura 1 – Sambaqui gigante Garopaba do Sul, considerado um dos maiores Sambaquis do Brasil.

Fonte: Autor.

Esses sítios são constituídos principalmente com conchas e sedimentos, mas também são encontrados ossos de peixes e de mamíferos, sementes de vegetais, artefatos de pedra e de osso, estacas e manchas de fogueiras. (GASPAR, 1999)

As espécies de conchas mais encontradas nos sambaquis da costa brasileira são as de berbigão ou vôngole, seu nome científico é *Anomalocardia brasiliiana*. (GASPAR, 1999)

Martins (1997), afirma que os sambaquis também serviam de moradia da população local.

A principal alimentação desse povo era o consumo de peixes, moluscos e crustáceos. Consumiam os moluscos, amontoavam as cascas e moravam sobre elas, pois, constituíam um local seco na planície úmida. (MARTINS, 1997)

Desta maneira, geração após geração, ocupando o mesmo monte de conchas, os sambaquis foram tomando alturas enormes, com centenas de metros de comprimento na base.

Segundo Padre Rohr, em Laguna se situavam os maiores e mais imponentes Sambaquis do mundo.

A situação geográfica de Laguna, no delta do Rio Tubarão, garantia fartura de alimentos do mar, dos rios e das lagoas, favorecendo a alimentação dessas populações. (MARTINS, 1997)

Conforme o sítio ganhava altura, se tornava também um ponto estratégico para vigiar a aproximação do inimigo e ver cardumes de peixes. Foram encontrados em sambaquis vestígios de grandes fogueiras, o que pode indicar características de cozinha. (MARTINS, 1997)

Segundo Gaspar (1999), em determinadas áreas dos sítios também são encontrados esqueletos humanos, esses espaços eram dedicados a rituais funerários.

Martins (1997), também cita que junto dos esqueletos são encontrados machados de pedra, objetos de adornos, pontas de flechas ósseas e pedras rodeando ou cobrindo o sepultamento, conforme croqui da Figura 2.

A Figura 3 apresenta um esqueleto encontrado no sambaqui Cabeçuda 01. O esqueleto se encontra no GRUPEP, Grupo de Pesquisa em Educação Patrimonial e Arqueologia na Unisul em Santa Catarina.

Figura 2 – Croqui de Guilherme Tiburtius de um sepultamento com os adornos e esculturas em pedra.

Fonte: Gaspar (1999).

Figura 3 – Esqueleto inteiro encontrado no sambaqui Cabeçuda.

Fonte: Autor.

Inicialmente, o objetivo de estudo desses sítios era definir a origem, se eram decorrentes de fenômenos naturais ou artificiais. As primeiras pesquisas consideraram que os sambaquis são de origem natural, formados a partir do recuo do mar e que a força do vento acumulava as conchas na praia. A justificativa para a presença de vestígios humanos era que eles provinham de naufrágios (GASPAR, 1999). Hoje, essa concepção não é mais aceita.

Um outro grupo, defendia que os sambaquis eram construídos artificialmente, resultado de ação humana. Com o aumento das pesquisas em diversos sítios e a descoberta de muitos indícios de ação humana, a teoria naturalista foi perdendo força (GASPAR, 1999).

A partir de 1950, foram obtidas as primeiras datações radiocarbônicas e análises sistemáticas dos sítios. Importantes pesquisadores franceses e americanos como Anette Emperaire, Joseph Emperaire, Alan Bryan e Wesley Hurt, vieram ao Brasil e colaboraram com os estudos. Pesquisadores brasileiros como Castro Faria, escavou o gigante Sambaqui Cabeçada de Laguna, Santa Catarina e Paulo Duarte trabalhou com sítios do litoral paulista. Os sambaquis do litoral catarinense e as esculturas de pedras encontradas lá eram os temas mais abordados. (GASPAR, 1999)

Nessa época é iniciado o movimento de proteção aos sambaquis, que já vinham sendo destruídos desde o século XVI, pois, as conchas eram usadas para a fabricação de cal. Com o empenho de Castro Faria, J. Loureiro Fernandes e Paulo Duarte foi promulgada, em 1961, a lei que protege os sítios arqueológicos brasileiros. A partir desse momento, o padre Alfredo Rohr inicia uma severa campanha de proteção dos sambaquis de Santa Catarina. (GASPAR, 1999)

3.1.1 Descrição do sítio arqueológico Sambaqui Santa Marta II

O Sambaqui Santa Marta II, objeto de estudo desse trabalho, está localizado no Cabo de Santa Marta, município de Laguna, Santa Catarina ($28^{\circ}36'23.8''S$ $48^{\circ}49'11.9''O$). Este local também é conhecido por haver o único farol no Brasil ainda em funcionamento.

O mapa da região sul do Brasil destacando a localização de Laguna é apresentado na Figura 4.

Figura 4 – Mapa identificando a região de Laguna, litoral de Santa Catarina.

Fonte: Autor.

O Sambaqui Santa Marta II se encontra na encosta do morro, a 200 m da praia. Foi construído sobre um embasamento cristalino. A área do sítio é de 7000 m², com 50 m de altura. (MARTINS, 1997)

São poucas as informações históricas sobre esse sítio arqueológico, seu estado de conservação é destruído, pois, grande parte das suas conchas foram usadas para pavimentação de estradas pela prefeitura de Laguna. (MARTINS, 1997)

A prefeitura de Laguna informou que o Sambaqui Santa Marta II se tratava de um concheiro natural, não um Sambaqui, e que não tinha condições de preservar a estrada de acesso ao Farol, a não ser usando as conchas do Sambaqui. Infelizmente, uma grande parte do Sambaqui foi perdida. (MARTINS, 1997)

O Sambaqui foi construído em um morro, como pode ser visto na Figura 5, é possível observar também a base do Sambaqui à esquerda da estrada. As casas adiante indicam que o Sambaqui fica à alguns metros acima do mar.

Figura 5 – Base do sambaqui à esquerda da estrada.

Fonte: Autor.

A Figura 6 apresenta a visão aérea do Sambaqui, nessa imagem é possível visualizar a parte central destruída do Sambaqui.

Figura 6 – Vista aérea do sítio arqueológico Sambaqui Santa Marta II.

Fonte: Autor.

A Figura 7 apresenta a face oeste do Sambaqui, local onde foram feitas as coletas.

Figura 7 – Lado oeste do Sambaqui Santa Marta II, local onde foram feitas as coletas.

Fonte: Autor.

A Figura 8 apresenta a vista do topo do Sambaqui para o mar. Nessa imagem é observada a proximidade do Sambaqui em relação ao mar.

Figura 8 – Vista do topo do Sambaqui para o mar.

Fonte: Autor.

A Figura 9 apresenta a placa que identifica que esse Sambaqui é patrimônio histórico e é protegido pelo órgão IPHAN (Instituto do Patrimônio Histórico e Artístico Nacional).

Figura 9 – Vista lateral do Sambaqui Santa Marta II com a placa do IPHAN.

Fonte: Autor.

3.1.2 Relação entre a flutuação do nível do mar no passado e os Sambaquis

Oscilações do nível marinho vêm sendo estudadas há muito tempo. No início das pesquisas, essas evidências foram atribuídas ao período Terciário, porém, posteriormente, foram relacionadas ao Quaternário Recente. (MARTIN; SUGUÍO; FLEXOR, 1984)

A partir de 1974, um grupo de pesquisadores da Universidade de São Paulo e do Observatório Nacional em colaboração com a ORSTOM (Institut Français de Recherche Scientifique pour le Développement en Coopération) estudaram as flutuações do nível marinho durante os últimos 7000 anos em diversas regiões do Brasil, inclusive as planícies costeiras do estado de Santa Catarina. (SUGUIO et al., 1985)

O sambaqui se trata de uma evidência pré-histórica da flutuação do nível relativo do mar. Numerosos sambaquis construídos pelos antigos habitantes nativos das zonas costeiras são encontrados nas planícies sedimentares do litoral brasileiro. As posições de alguns desses sambaquis só podem ser explicadas por uma extensão lagunar claramente superior à atual, e conseqüentemente, por um nível marinho superior ao atual. (MARTIN; SUGUÍO; FLEXOR, 1984)

As posições de alguns sambaquis, confrontadas com as idades das conchas neles encontradas fornecem informações complementares interessantes sobre as oscilações do nível relativo do mar no decorrer dos últimos 5500 anos. (SUGUIO et al., 1985)

A partir dessas informações foram construídas curvas das variações do nível do mar de diversas regiões do litoral brasileiro. (SUGUIO et al., 1985)

A Figura 10 apresenta a curva do nível relativo do mar entre as cidades de Itajaí e Laguna em Santa Catarina.

Figura 10 – Variação do nível do mar a 7000 anos passados na cidade de Laguna, SC.

Fonte: Adaptada de Suguio et al. (1985).

Nessa curva é possível observar as tendências gerais de flutuações do nível do mar nos últimos 7000 anos. Cerca de 5600 AP o nível do mar estava em ascensão na região de Itajaí e Laguna (Santa Catarina) e é situado cerca de 1 m acima do nível atual. Em seguida, ele alcançou máximo de 3 a 4 m acima do atual. (SUGUIO et al., 1985)

Um estudo do sambaqui Carniça no sul de Laguna, faz uma associação onde, em torno de 3000 AP, o sítio tenha sido abandonado por consequência de um abaixamento mais acentuado do nível do mar, e, em seguida ocorreu uma nova elevação do nível do mar durante a qual a parte externa do sambaqui e as camadas sedimentares basais foram erodidas, com isso, o sítio foi reocupado a partir de 2500 AP. Esses dados foram obtidos através de datações de conchas coletadas nos sedimentos lagunares da região do sambaqui. (HURT, 1974)

A Figura 11 apresenta a curva do nível relativo do mar da região de Santa Marta, projetada por DeBlasis et al. (2007) através de dados fornecidos por Angulo, Lessa e Souza (2006).

Figura 11 – Curva do nível relativo do mar da região da paleobaía de Santa Marta.

Fonte: (DEBLASIS et al., 2007) (cf. Angulo, Lessa e Souza (2006)).

O modelo sugerido por (DEBLASIS et al., 2007) pressupõe que a partir de 5100 AP o nível do mar rebaixou progressivamente, até atingir 2 m acima do nível do mar atual por volta de 3700 AP. O gráfico apresenta que a partir de 2000 AP o nível do mar está aproximadamente 1 m acima do atual. De acordo com as datações dos Sambaquis de Laguna realizadas no trabalho de DeBlasis et al. (2007), entre 4 e 2 mil AP foi identificado um aumento significativo na quantidade de sambaquis na região de Laguna.

3.2 Princípios de Datação

A datação arqueológica e geológica através de métodos físicos segue alguns princípios, estes, estão descritos nos subtópicos abaixo.

3.2.1 Envolvimento de um sólido iônico

Para datar um material é necessário identificar a estrutura cristalina da amostra.

No caso de cerâmicas antigas e nos sedimentos, a sílica é base da datação, podendo ser usada para a datação os grãos de quartzo ou feldspato, por exemplo. Em estalagmite de cavernas, conchas, corais ou ossos o carbonato de cálcio é o cristal envolvido. Ele pode ser encontrado em suas três estruturas cristalinas, calcita, aragonita e vaterita. (IKEYA, 1993)

Nesse trabalho, serão estudados os grãos de quartzo extraídos dos sedimentos e o carbonato de cálcio com estrutura cristalina aragonita das conchas.

3.2.2 Determinação da Idade "Zero"

Tempo, nesse caso, é a idade procurada. No caso de cerâmicas, um molde, normalmente de argila, é preparado, o qual é então submetido a uma queima em temperaturas acima de 500 °C. Essa queima apaga qualquer efeito anterior induzido nos grãos de quartzo ou na calcita. Pois, quando a cerâmica é submetida a queima, a alta temperatura faz com que todos os pares de elétrons e buracos se recombinem emitindo toda a luz resultante desse processo. Esse é o momento zero, isto é, a idade é contada a partir dessa queima. No geral, algum processo físico, químico ou biológico irá determinar o início da contagem do tempo. (BAFFA, 1997)

A origem do tempo na datação por radiocarbono na madeira começa quando a madeira se forma, não quando a árvore foi derrubada nem quando o homem a usou. (AITKEN,)

No caso de sedimentos, o período (o momento) que fica exposto ao sol, que elimina os efeitos anteriores, é a origem do tempo. (HUNTLEY, 1985)

Nos grãos de quartzo a radiação não zera o efeito anterior, quando se trata de TL, deixa o que se chama de TL – residual que, em cada caso deve ser determinada e fazer uma correção apropriada. (AITKEN,)

No caso do carbonato de cálcio, o momento em que ela é formada, por exemplo, a partir de calcário dissolvido, determina o marco zero da idade. (IKEYA, 1993)

3.2.3 Determinação da dose acumulada D_{AC}

A dose acumulada (D_{AC}) é um fator importante, pois, conhecida a dose anual (D_{AN}), obtemos a idade. O termo Dose Acumulada (D_{AC}) também pode ser encontrado na literatura como dose equivalente (De), ou paleodose. (IKEYA, 1993)

A Dose Acumulada é a dose total de radiação que a amostra estudada recebeu do ambiente em que ela se encontrava desde a sua formação ou último aquecimento. (HENNIG; GRÜN, 1983)

Tomemos o caso de uma cerâmica indígena, depois de algum tempo de uso o objeto é quebrado e então abandonado. Com o tempo e repetidas chuvas, os fragmentos de cerâmica ficam enterrados e, a radiação emitida por radionuclídeos da redondeza irradia esses fragmentos, com uma certa taxa de dose anual, D_{AN} . Até o momento em que esses fragmentos são recolhidos para datação, esses acumularam uma dose de radiação, que é exatamente a dose acumulada. (AITKEN; TITE; REID, 1964)

O valor estimado da D_{AC} pode ser obtido utilizando o método aditivo ou regenerativo.

Nesse trabalho será abordado o método aditivo de múltiplas alíquotas.

3.2.3.1 Método aditivo

Neste método, a técnica aditiva é aplicada a múltiplas alíquotas. Isso significa que cada ponto de dose de uma curva de crescimento aditiva é representado pela média dos sinais emitidos, nesse caso, por TL ou EPR, de várias alíquotas. Para obter resultados confiáveis, é importante assegurar que todas as alíquotas são idênticas. (LIRITZIS et al., 2013)

Segundo Ikeya (1993), um sinal de intensidade da concentração de defeitos de um material não indica a dose de radiação ou a idade da amostra a menos que seja feita uma curva de calibração em função da dose. Se conhecermos a concentração de defeitos em um tempo futuro, podemos estimar a passagem do tempo passado a partir da presente concentração. Na técnica TL e EPR, doses aditivas conhecidas de

irradiação artificial são usadas para produzir defeitos adicionais, essas concentrações são medidas e é feito um gráfico de cada concentração em função de cada dose aditiva.

A curva obtida, geralmente, é linear ou exponencial, e descreve o crescimento da intensidade do sinal em função do aumento da dose. A curva de crescimento aditiva é extrapolada no eixo da dose, obtendo a estimativa da dose acumulada. (LIRITZIS et al., 2013)

Na prática, são separadas de 6 a 10 porções, cada uma com x g do material (x pode ser dezenas a poucas centenas de mg). Essas porções são, então, irradiadas com doses altas de radiação, cuja unidade é Gy, por exemplo, 10, 20, 30 até 100 Gy. Os valores das intensidades dos picos de TL e dos sinais de EPR de cada porção, depois de irradiadas, são medidos, e então os dados são registrados em um gráfico de TL x Dose. Em geral, resulta uma reta. O valor da dose acumulada é obtida extrapolando a reta para o eixo das doses negativas.

O método aditivo de reconstrução de dose é exemplificado na Figura 12.

Figura 12 – Reconstrução da dose acumulada através do método aditivo, sendo que d_1 - d_5 são as doses adicionais.

Fonte: Adaptada de (AITKEN, 1990).

3.2.4 Determinação da dose anual

A dose anual (D_{AN}) é a estimativa da taxa de dose do local onde a amostra foi encontrada. A amostra é irradiada pelos elementos radioativos naturais presentes no

solo em que esteve durante anos antes da coleta. (IKEYA, 1993)

Esses radionuclídeos ficam emitindo radiação e, qualquer objeto presente recebe essa radiação. (AITKEN,)

A radiação natural produz em cada lugar uma taxa de dose anual, a D_{AN} , cuja unidade é Gy/ano. Na prática, basta conhecer o teor de U (238), Th (232) e K (40) e, usando uma tabela, por exemplo, de Ikeya (1993) mais a dose de radiação cósmica do local é possível calcular a D_{AN} .

3.3 Métodos de Datação

Os métodos físicos de datação envolvem a medida de alguma propriedade do material em estudo que varia com o tempo. (BAFFA, 1997)

O método do carbono-14 (^{14}C) mede a quantidade desse radioisótopo instável, e através dessa medida é possível medir a idade da amostra em estudo. (BAFFA, 1997)

O método de termoluminescência utiliza a luz emitida por cristais quando aquecidos, como indicador da idade. Esse método é mais adequado a sólidos cristalinos que possuem uma estrutura regular. (BAFFA, 1997)

As técnicas espectroscópicas, em geral envolvem a medida de absorção de energia, ou sua intensidade, pela matéria em função da energia. As duas últimas técnicas serão discutidas mais adiante. (BAFFA, 1997)

A Figura 13 apresenta a faixa de idade que abrange cada método de datação.

A escolha de cada método depende da idade estimada e o tipo de material que será estudado, também é necessário considerar as limitações de cada técnica.

Figura 13 – Faixas de idade de técnicas de datação.

Fonte: Adaptada de (AITKEN, 1990).

Todos os métodos físicos dependem da radiação, mas, costuma-se separar em:

- Métodos baseados em decaimentos radioativos;
- Métodos que dependem do armazenamento da energia da radiação no sólido.

Embora os métodos radioativos sejam importantes, neste caso, se restringe aos métodos que se baseiam no fato de que quando uma radiação incide sobre um sólido costuma deixar depositado neste, parte ou toda energia da radiação.

Os métodos aplicados neste trabalho consistem em recuperar essa energia armazenada e, isto é feito por Luminescência Termicamente Estimulada (TL = Termo-luminescência) e Ressonância Paramagnética Eletrônica (EPR). A recuperação da energia no sólido também pode ser obtida por Luminescência Opticamente Estimulada - LOE.

3.3.1 Princípios do fenômeno de Termoluminescência na datação

A técnica de termoluminescência é baseada no fenômeno físico de luminescência, observado no diamante aquecido em 1663 pelo Sr. Robert Boyle e publicado em 1664. (BOYLE, 1664)

Em 1895, Wiedeman e Schmidt introduziram a palavra termoluminescência, que foi mencionada em 1904 na tese de doutorado de Marie Curie. (MCKEEVER; MOSCOVITCH; TOWNSEND, 1995)

A explicação teórica usando o modelo de elétrons armadilhados veio somente em 1945, por Randall e Wilkins.

Os primeiros resultados de datação de cerâmicas foram publicados em 1960 por Houtermans e colaboradores. (MCKEEVER; MOSCOVITCH; TOWNSEND, 1995)

A partir daí a termoluminescência tem sido muito usada em determinação de dose, monitoramento de radiação e datação de cerâmicas, sedimentos, dunas, conchas e outros materiais. (MUSILEK; KUBELIK, 2000)

A luz emitida possui uma banda de emissão característica de cada material, e a sua intensidade depende da dose de radiação recebida. Esse fenômeno é explicado através do modelo de banda de energia da estrutura de um cristal iônico. (MCKEEVER; MOSCOVITCH; TOWNSEND, 1995)

Em um policristal iônico, a banda de valência (BV) está cheia de elétrons e a banda de condução (BC) vazia. Essas duas bandas são separadas por uma banda com estados energéticos não permitidos aos elétrons, essa banda é chamada de banda proibida (BP). (CAMPOS, 1998)

Quando um cristal é irradiado, por exemplo, com raios X ou irradiação gama de ^{60}Co (cobalto 60), os elétrons que se encontram na banda de valência BV adquirem energia suficiente para migrarem para a banda de condução BC. Um elétron que chega na BC se move livremente pela BC até ser capturado por estados metaestáveis na BP, chamados de armadilha de elétron. Isso está ilustrado na Figura 14. (CAMPOS, 1998)

Figura 14 – O processo termoluminescente explicado através do modelo de bandas.

Fonte: (GOZZI; TATUMI, 2000).

Ao ser irradiado, o elétron que passa da BV para a BC, deixa um buraco na BV. Esse buraco passa a se comportar como uma partícula com a mesma massa e mesmo spin do elétron, porém, com carga positiva. Quando os defeitos criam armadilhas de elétrons, criam também, armadilhas de buracos na BP. O buraco se move livremente na BV, até ser capturado por um nível de buraco. (CAMPOS, 1998)

Após a irradiação do cristal, o mesmo é aquecido. Quando o cristal absorve energia térmica e os elétrons e/ou buracos escapam das armadilhas, os elétrons indo para a banda de condução e os buracos para a banda de valência. (WATANABE, 1969)

Quando as armadilhas de elétrons são mais rasas, ou seja, estão mais próximas da banda de condução, os elétrons escapam antes que os buracos adquiram energia suficiente para escaparem de suas armadilhas e se movimentam livremente pela banda de condução até que haja a recombinação com os buracos armadilhados, ocorrendo, eventualmente, a emissão de luz. (CAMPOS, 1998)

Quando as armadilhas dos buracos são mais rasas, ou seja, mais próximas da banda de valência, os buracos escapam antes que os elétrons e se movimentam pela banda de valência até se recombinarem com os elétrons armadilhados, podendo ocorrer também a emissão de luz. (CAMPOS, 1998)

Quando são mais rasas, na temperatura ambiente os elétrons podem escapar para a BC e emitir TL. Quando a armadilha é profunda, isto é, a energia de ativação é grande, o elétron pode permanecer até mais de um milhão de anos. São estes que são mais usados na dosimetria da radiação e na datação. (WATANABE, 1969)

Portanto, para a datação só os elétrons de armadilhas mais profundas serão úteis.

3.3.2 Princípios da técnica de Espectroscopia de Ressonância Paramagnética Eletrônica na datação

O fenômeno EPR é um processo físico que pode ocorrer quando um spin de elétron está dentro de um campo magnético. Todo elétron tem um spin associado a um momento magnético, de acordo com a Equação 1:

$$\vec{\mu} = \gamma \vec{S} \quad (1)$$

onde γ é denominada razão giromagnética do elétron. (IKEYA, 1993)

A ressonância magnética de spins de elétrons não emparelhados é explicada na Figura 15. Quando não há campo magnético externo, os spins de elétrons estão orientados aleatoriamente (a), quando um campo magnético $\vec{H}$ é aplicado, os spins tendem a se orientar paralelos ou antiparalelos ao campo $\vec{H}$. A orientação paralela, $M = -\frac{1}{2}$, é encontrado em um estado de menor energia que a orientação antiparalela, $M = +\frac{1}{2}$ (b). (IKEYA, 1993)

Quando uma onda eletromagnética de uma micro-onda atinge o material, se sua frequência for apropriada ν_0 , alguns spins invertem sua orientação. A orientação do spin pode ser alterada, dando origem a uma transição do estado $M = -\frac{1}{2}$ para o estado $M = +\frac{1}{2}$ (c). Nesse processo, uma energia $h\nu_0$ é absorvida, obtendo assim, a ressonância paramagnética eletrônica. (IKEYA, 1993)

Figura 15 – (a) Sem campo magnético, rotações orientadas aleatoriamente. (b) Com o campo magnético H , rotações orientadas pelo efeito Zeeman. (c) A incidência de micro-onda com frequência apropriada causa reversão da orientação de alguns dos spins.

Fonte: Adaptada de (IKEYA, 1993).

A energia de interação entre o momento magnético μ e o campo magnético H é dada pela Equação 2:

$$E = -\mu \cdot H \quad (2)$$

Os elétrons com momento magnético antiparalelo ao campo magnético estão em um estado de energia superior à dos elétrons com momento magnético paralelo ao campo magnético. A energia Zeeman devida à interação dos spins dos elétrons com o campo magnético externo é dada pela Equação 3:

$$E_z = g\beta HM \quad (3)$$

onde:

$g = 2,0023$ para elétrons livres

β = Magneton de Bohr

$M = m$ = número quântico magnético (que é o valor da projeção do spin no campo magnético). Para o elétron M pode ser $+\frac{1}{2}$ ou $-\frac{1}{2}$.

H é expresso em Tesla (T) ($1\text{T} = 10^4$ Gauss). Para o estado com menor energia $E_- = -\frac{1}{2}g\beta H$, enquanto para o estado com maior energia $E_+ = +\frac{1}{2}g\beta H$. (IKEYA, 1993)

A Figura 16 apresenta os níveis de energia na separação Zeeman no campo magnético. A ressonância ocorre quando a frequência ν da onda eletromagnética e o campo magnético externo H satisfazem a Equação 4:

$$H = H_0 = \frac{h\nu}{g\beta} \quad (4)$$

Figura 16 – Níveis de energia de um spin eletrônico em função de H .

Fonte: Adaptada de (IKEYA, 1993).

A espectroscopia EPR é capaz de quantificar a concentração de radicais livres estáveis presentes no material (como nas amostras de conchas analisadas neste trabalho) causadas pela radiação ionizante ambiental, que são produzidas pela radiação cósmica e pelos elementos U, Th e K encontrados no sedimento do sítio arqueológico que amostra foi enterrada por um longo período. A radiação produz elétrons não emparelhados, alguns deles podem ficar presos por impurezas ou defeitos inerentes. Através da medida da radiação ambiental, conhecida como taxa de dose arqueológica ou taxa de dose anual, necessária para produção desses radicais livres no material estudado, é possível obter a idade da amostra. (BAFFA, 1997)

Na técnica TL é medida a luz emitida pela recombinação de elétrons e buracos, já na técnica EPR é medido o número total de elétrons livres sem que esses se recombinem, através do magnetismo inerente aos elétrons. A vantagem do uso da técnica EPR é que a amostra não é destruída, podendo a mesma amostra ser estudada outras vezes. (BAFFA, 1997)

3.3.3 Datação por Radiocarbono

Para comparar com os resultados obtidos pela técnica EPR, duas amostras de conchas coletadas em camadas diferentes do Sambaqui Santa Marta II foram datadas por Radiocarbono.

O carbono tem três isótopos principais ^{12}C , ^{13}C e ^{14}C . O ^{12}C é o mais abundante de todos, com ocorrência de 99%, o ^{13}C com 1% e apenas 1 ppm do ^{14}C . Diferente do ^{12}C e ^{13}C , o ^{14}C ou Radiocarbono, é um isótopo instável e levemente radioativo. Uma característica intrínseca do Radiocarbono é que ele está continuamente sendo formado na atmosfera superior pela interação de nêutrons produzidos por raios cósmicos com átomos de nitrogênio. Após a formação, o átomo de ^{14}C combina com o oxigênio e forma o dióxido de carbono, que se mistura na atmosfera, é dissolvido nos oceanos e, por causa da fotossíntese e da cadeia de alimentos, as plantas e animais assimilam o ^{14}C ao longo de suas vidas. Ao morrerem, eles deixam de intercambiar o carbono com a biosfera e a taxa de concentração de carbono decai exponencialmente de acordo com a lei de decaimento radioativo. (BOWMAN, 1990)

No geral, a datação por radiocarbono mede a radioatividade residual de um material. Se soubermos a concentração de ^{14}C em uma amostra, podemos obter a idade em que o organismo morreu. Para obter a idade radiocarbono desconhecida de uma amostra, é comparado o conteúdo medido de ^{14}C da amostra com a atividade de carbono de uma amostra padrão. (BOWMAN, 1990)

Há dois métodos de medir o ^{14}C em uma material, o método convencional detecta partículas beta da decomposição de átomos de ^{14}C . O método de Espectrometria de Massas com Aceleradores (AMS em inglês) foi a técnica utilizada nesse trabalho. Esse método detecta diretamente o número de ^{14}C em relação aos átomos de ^{13}C e ^{12}C presentes na amostra. Essa técnica envolve a aceleração de íons à energias cinéticas extremamente altas e, em seguida, é feita análise da massa. (BOWMAN, 1990)

3.4 Datação de conchas com estrutura cristalina aragonita

Aragonita é uma das três estruturas cristalinas possíveis do CaCO_3

A aragonita é menos comum e menos estável que a calcita, se transforma prontamente em calcita, quando exposta à alta pressão e temperatura. Essa estrutura é encontrada em rochas vulcânicas e estruturas de corais e moluscos. (IKEYA, 1993)

A estrutura da aragonita é ortorrômbica, e possui maior densidade e dureza que a calcita. A célula unitária da aragonita possui íons de Ca^{2+} em camadas pseudo hexagonais paralelas ao plano [001] separado por duas camadas distintas de CO_3^{2-} como visto na Figura 17. (IKEYA, 1993)

Figura 17 – Estrutura cristalina da aragonita indicando o empacotamento hexagonal aproximado dos átomos de O e a coordenação de um átomo de Ca a nove átomos de O de seis grupos diferentes de CO_3 . Os átomos de O_2 não são identificados.

Fonte: (ANTAO, 2012).

Dra. Anne Skinner, especialista em datação de conchas com estrutura cristalina aragonita, publicou diversos trabalhos que provam que o EPR é um bom método para datar aragonita.

Skinner (1988) explica que, uma vez que a datação por termoluminescência requer aquecimento de amostras, a instabilidade térmica da aragonita torna-a menos apropriada para a datação pelo método de TL.

Nesse trabalho, Skinner também diz que os espectros EPR de diferentes tipos de aragonita marinha apresentam sinais com valores g similares, mas as intensidades

relativas dos picos dependem do material que está sendo estudado.

Alguns sinais do espectro EPR da aragonita são idênticos ao da calcita. Ikeya (1993) diz que há quatro sinais relevantes para a datação da calcita, e três deles, SO_2^- , CO_2^- de livre rotação e CO_2^- ortorrômbo, são idênticos ao espectro da aragonita. O fator g dos sinais citados são, respectivamente, ao $g=2,0057$, $g=2,0007$ e $g=1,9973$. Todos esses sinais crescem em função da dose e podem ser usados para a datação.

3.5 Papel do quartzo na datação de sedimentos

Muitos sedimentos e cerâmicas antigas e mais recentes são caracterizados por conterem grãos de quartzo (SiO_2) que são os cristais utilizados na datação desses materiais. Isto porque o quartzo é um cristal que é muito sensível quanto à termoluminescência, por isso, além de ser muito útil na datação, também é muito útil na dosimetria das radiações. (MCKEEVER; MOSCOVITCH; TOWNSEND, 1995)

O quartzo e seus polimorfos podem ser encontrados na natureza com estrutura alfa ou beta. A forma alfa é romboédrica e a beta tem estrutura hexagonal. Nas duas formas, o cristal possui uma estrutura formada por tetraedros com um átomo de silício no meio e quatro átomos de oxigênio, um em cada vértice de cada tetraedro, conforme Figura 18. (MCKEEVER, 1984)

Figura 18 – Estrutura cristalina do quartzo, os átomos vermelhos representam o oxigênio e os cinzas o silício.

Fonte: (HAZEN et al., 1989).

A maior parte dos defeitos no SiO_2 puro estão associados com vacâncias de

oxigênio, estes defeitos são chamados de Centro E' . O modelo do defeito E'_1 consiste em uma vacância de oxigênio com um elétron desemparelhado localizado em um de dois átomos de silício não equivalentes, a não equivalência é causada por uma distorção da rede cristalina em volta da vacância. Outro defeito de centro E' é o chamado E'_2 , o modelo deste também consiste em uma vacância de oxigênio, mas associado com um próton. (MCKEEVER, 1984)

Muitas impurezas estão incorporadas nos cristais de quartzo produzidos pela natureza. O Al^{3+} , quando presente na rede cristalina, substitui o Si^{4+} , e, para atingir a neutralidade elétrica um íon alcalino monovalente, em geral, o Li^+ que é atraído para proximidade do Al^{3+} , formando uma molécula neutra, como por exemplo $[AlO_4/Li]^0$. Se esse cristal é irradiado, a molécula $[AlO_4/Li]^0$ é desfeito e o íon Li^+ é liberado. Quando o composto $[AlO_4]^-$ capturar um buraco (carga positiva), causado pela radiação, é criado o chamado centro de alumínio $[AlO_4/h^+]^0$. (WATANABE; SENGUPTA, 1997)

4 PROCEDIMENTOS EXPERIMENTAIS

4.1 Coleta das Amostras

As coletas de conchas e sedimentos no Sambaqui Santa Marta II foram realizadas em 2 etapas. Com o auxílio do arqueólogo Alexandro Demathé, especialista em Sambaquis, foi identificado o local que supostamente seria a base do Sambaqui, ou seja, era esperado que essa fosse a primeira camada a ser construída pelos coletores de conchas para, conseqüentemente, obtermos a idade que iniciou a construção do Sambaqui. Imaginamos maneiras de como o Sambaqui foi construído, esses modelos são exemplificados na Figura 19.

Figura 19 – Esquema de suposto modelo de formação de um Sambaqui.

Fonte: Autor.

No modelo (a) supõem que tudo começou com um montículo, e com o tempo foi sendo acrescentado as conchas e sedimentos, ou seja, foram sendo construídos montes sobre esse primeiro.

Na segunda hipótese (b), é suposto que começou com 3, 4 ou mais montículos e, com o tempo, mais conchas e sedimentos foram empilhados até ser formado o gigante sambaqui visto hoje. Foi decidido então, fazer coletas de várias camadas do Sambaqui, começando da extremidade da base até o ponto mais próximo do centro do Sambaqui.

A Figura 20 apresenta a localização da primeira coleta.

Figura 20 – Localização da primeira coleta realizada no Sambaqui Marta II e figura anexa do perfil de coleta e diferença de coloração entre a ilha e o Sambaqui.

Fonte: Autor.

Foi feita uma trincheira de aproximadamente 3 m da base do sambaqui e foi inserido, em um perfil vertical, um tubo de PVC de aproximadamente 50 cm de comprimento e 3 cm de diâmetro na posição horizontal, evitando que as amostras fossem expostas à luz, como apresenta o detalhe da Figura 20.

Durante a coleta foi identificado que o sambaqui foi construído sobre um embasamento cristalino (ilha), os sedimentos dessa parte são mais claros e menos úmidos que os sedimentos presentes no sambaqui, também poucas conchas são encontradas na área considerada ilha. No detalhe da Figura 20 é possível identificar a diferença de coloração entre o sambaqui (parte superior) e a ilha (parte inferior). Foi coletado também sedimento da ilha, essa amostra foi chamada de SM0.

Da parte considerada sambaqui, foram coletados 7 tubos de amostras, o tubo chamado SM1 foi inserido na mesma profundidade e acima do tubo SM0. O tubo SM2 foi inserido horizontalmente em sequência ao tubo SM1, porém, 1 m mais profundo. O mesmo ocorreu com os tubos SM3, SM4, SM5, SM6 e SM7.

Durante a coleta dos tubos SM5 e SM6 foram encontrados encanamentos passando pelo Sambaqui. Isso indica que, mesmo sendo patrimônio público e ser proibido mexer no Sambaqui, teve interferência humana. As Figuras 21 e 22 apresentam as tubulações encontradas.

Figura 21 – Encanamento de PVC encontrado durante a coleta do Tubo 5.

Fonte: Autor.

Figura 22 – Encanamento metálico encontrado durante a coleta do Tubo 6.

Fonte: Autor.

Com o objetivo de chegar na região central do Sambaqui, foi feita a segunda coleta. Aproximadamente a 10 m a partir da base, foi feita uma escavação de 2 m, de modo que o sítio não fosse muito danificado.

Foram retiradas amostras de 2 pontos, com 1,4 m e 1,6 m de profundidade, essas amostras foram chamadas de SM8 e SM9 respectivamente. Dessa vez, os tubos foram inseridos diagonalmente com sentido para baixo, justamente para não ter que abrir uma trincheira muito grande e danificar muito o sítio.

O local de coleta é apresentado na Figura 23.

Figura 23 – Localização da segunda coleta realizada no Sambaqui Marta II e figura anexa da trincheira.

Fonte: Autor.

Durante a segunda coleta, foi feita uma pesquisa com os moradores mais antigos da região.

Alguns moradores disseram que não havia tido intervenção nesse sítio, porém, João Batista Andrade, fundador da Associação Rasgamar, uma ONG (Organização Não-governamental), de direito privado e sem fins lucrativos (Figura 24) que atua nos assuntos comunitários e na defesa do patrimônio ambiental e humano do Farol de Santa Marta, disse que o sítio tinha sido danificado, foi feita uma enorme retirada de material do topo do sambaqui, e nos mandou o livro Farol de Santa Marta: a esquina do Atlântico de Celso Martins, onde um capítulo conta as histórias dos sambaquis da região, inclusive do Sambaqui Santa Marta II.

Figura 24 – Placa com informações sobre a ONG Rasgamar.

Fonte: Autor.

Foram coletados 10 tubos de amostras ao todo. O esquema de coleta está exemplificado na Figura 25 e a localização aproximada de cada tubo está descrita na Tabela 1.

Figura 25 – Esquema do formato do Sambaqui e o local aproximado das coletas.

Fonte: Autor

Na Figura 25 está identificado o topo do Sambaqui que foi destruído, as posições de coleta de cada tubo.

Tabela 1 – Nome da amostra e sua profundidade horizontal em metros.

Amostra	Profundidade horizontal (m)
SM0	4
SM1	4
SM2	4,5
SM3	5
SM4	5,5
SM5	6
SM6	7
SM7	8
SM8	9
SM9	10

4.2 Preparo das amostras

Os tubos coletados foram abertos em uma sala com iluminação vermelha com a finalidade de proteger o material da luz para não comprometer as leituras de Termoluminescência.

As conchas de cada tubo foram separadas do sedimento. Para a identificação de cada amostra e para diferenciar as amostras de conchas das amostras de sedimentos de cada tubo, foi inserido um "C" depois de cada "SM" para as conchas e um "S" para os sedimentos, por exemplo, as conchas do tubo 1 foram chamadas de SMC1 e os sedimentos de SMS1, do tubo 2, as conchas foram identificadas com SMC2 e os sedimentos SMS2, assim por diante para todos os tubos, exceto o tubo SM0, pois, só contém sedimento e manteve-se o mesmo nome SM0.

O preparo das amostras de sedimentos e de conchas foram realizadas de formas distintas. O método empregado para cada preparo será descrita nos subtópicos abaixo.

4.2.1 Preparo das amostras de sedimentos

Após a identificação de cada amostra, os sedimentos passaram por uma lavagem química com a finalidade de extrair os grãos de quartzo.

Foram utilizadas soluções de 40% de H_2O_2 , para eliminar as partículas orgânicas, 37% de HCl, este forma cloretos a partir de partículas ou compostos metálicos e 28% de HF para corroer a superfície do grão de quartzo para eliminar o efeito da radiação alfa. A lavagem em cada solução teve duração de 1 h. As amostras foram lavadas com

água destilada depois de cada ataque químico.

Após seca, a amostra foi pulverizada e peneirada. Os grãos com diâmetros entre 0,080 e 0,180 mm foram separados para análise. Os sedimentos foram separados em 8 a 9 porções com aproximadamente 500 mg. A embalagem de cada porção foi coberta com papel alumínio para que não houvesse interferência de luz na amostra.

Para as análises de Termoluminescência, as amostras de sedimentos foram irradiados por radiação gama com doses de 5 a 100 Gy no Centro de Tecnologia da Radiação (CTR) localizado no Instituto de Pesquisa Energética e Nuclear (IPEN). Foi utilizado um irradiador multipropósito com fonte de ^{60}Co .

4.2.2 Preparo das amostras de conchas

O procedimento de preparo das conchas foi realizado durante um estágio no Laboratório de EPR do Departamento de Física e Química da Universidade de Palermo, Itália. Esse estágio foi realizado com auxílio da Bolsa de Estágio e Pesquisa no Exterior, financiada pela FAPESP (Processo 2018/19951-9).

Com a finalidade de encontrar o melhor tratamento químico para eliminar a camada externa da concha afetada pela contribuição da radiação alfa, foi feito um estudo utilizando ácido acético e ácido clorídrico em diferentes concentrações. Os procedimentos utilizados foram baseados na literatura. (ENGİN et al., 2006) (VICHADID; YOUNGCHUAY; LIMSUWAN, 2007)

Para este experimento, 8 conchas foram usadas. Cada concha foi colocada em um recipiente de forma que metade da concha estivesse imersa na solução e a outra metade não. As conchas foram identificadas com uma pequena marca para diferenciar o lado que recebeu tratamento químico e o lado que não recebeu, conforme apresentado na Figura 26.

Figura 26 – Amostras de conchas posicionadas antes do tratamento químico.

Fonte: Autor.

Soluções de ácido acético e de ácido clorídrico foram preparadas com diferentes concentrações, 0,087 M, 0,43 M, 0,87 M e 1,75 M. As amostras foram nomeadas A, B, C e D, para cada ácido, respectivamente. As amostras permaneceram por 1 hora na solução.

As amostras imersas nas soluções são vistas na Figura 27.

Figura 27 – Amostras de conchas durante o tratamento químico.

Fonte: Autor.

Com poucos minutos de experimento, as amostras imersas em solução de ácido clorídrico 0,87 M e 1,75 M mudaram de cor rapidamente. Após o tratamento químico, as amostras foram lavadas em água corrente.

A Figura 28 apresenta conchas secas após o tratamento químico.

Figura 28 – Amostras de conchas secas após o tratamento químico.

Fonte: Autor.

Nas amostras tratadas com soluções de ácido acético e clorídrico 0,087 M, foi observada uma pequena alteração na coloração. As amostras tratadas com solução 0,43 M foi possível observar mais claramente a mudança de cor. Nas amostras tratadas

com soluções de 0,87 M e 1,75 M, a mudança de cor no lado superficial e interno é claramente visível.

Em um segundo experimento, foi realizado um novo tratamento químico em outras 8 amostras. As amostras foram posicionadas de maneira diferente no recipiente.

A Figura 29 apresenta as posições das conchas no recipiente.

Figura 29 – Amostras de conchas posicionadas antes do segundo tratamento químico.

Fonte: Autor.

Nesse experimento foram utilizadas as mesmas soluções usadas no experimento anterior. As amostras ficaram em solução por 1 h.

A Figura 30 apresenta as conchas após o tratamento químico.

Figura 30 – Amostras de conchas após o segundo tratamento químico

Fonte: Autor

Foi observado que as conchas posicionadas dessa maneira no recipiente foram mais corroídas pelo tratamento químico do que na posição utilizada no experimento anterior. As conchas tratadas com ácido acético 0,43 e 0,87 M produziram uma mudança de cor sem perder muita massa.

Com esse estudo, foi concluído que a solução de ácido acético 0,43 M ou aproximadamente 2,5% (V/V) foi suficiente para remover a camada externa da concha. Essa porcentagem de ácido utilizada apresentou uma evidente diferença de coloração sem que a concha perdesse muita massa. A escolha do ácido e da concentração irá depender principalmente da espessura e do tamanho da concha. As conchas utilizadas nesse trabalho são da espécie *Anomalocardia brasiliiana*, são pequenas e finas.

Definidos o ácido e a concentração da solução, teve início o preparo das amostras de conchas. Foram selecionadas de 4 a 6 conchas de cada tubo, de modo que totalizasse aproximadamente 5,5 g de massa de conchas por amostra.

As conchas foram lavadas em banho ultrassônico para remover a sujeira superficial.

As conchas foram deixadas por 1 h na solução de 2,5% (V/V) de ácido acético.

Após o tratamento químico as conchas foram lavadas em água destilada e foram deixadas na estufa por 30 min a 40 °C.

Depois de secas, as conchas foram trituradas e peneiradas, os grãos com diâmetros entre 0,080 e 0,180 mm foram retidos para análise EPR. As amostras em pó passaram por outra lavagem química em solução de 0,5% de ácido acético por poucos minutos, para remover o sinal $g=2,0002$ causado pela pressão de moagem. (GRISCOM; BELTRAN-LOPEZ, 2002)

Após o tratamento químico, as amostras em pó separadas para análise EPR foram pesadas novamente, cada amostra apresentou aproximadamente 3,6 g.

As amostras foram separadas em 7 porções, cada alíquota com 500 mg. Uma alíquota foi separada para determinação da dose acumulada natural causada pela irradiação do ambiente. As outras 6 alíquotas foram irradiadas com doses de 10 a 60 Gy. Foi feita análise de EPR em cada amostra. As mesmas amostras foram irradiadas com uma dose adicional de 60 Gy, obtendo assim alíquotas com doses de 70 a 120 Gy.

As irradiações foram realizadas no irradiador IGS-3 do Departamento de Engenharia da Universidade de Palermo com irradiação gama em uma fonte de ^{60}Co (com energia média de 1,25 MeV).

4.3 Procedimento de Datação

Para obter a idade de um material usando o método EPR é necessário conhecer a dose acumulada (D_{AC}) dessa amostra, que é a dose de radiação que a amostra recebeu desde o início até a coleta para datação. (AITKEN,)

Também é necessário estimar a taxa de dose anual (d_{AN}) no local de onde a amostra foi coletada. Os radionuclídeos das séries de urânio e tório após decaimento emitem radiação alfa, beta e radiação gama, que interagem com a amostra, depositando energia nela. Portanto, é necessário medir o conteúdo desses elementos presentes de onde a amostra foi coletada. (AITKEN,)

Para calcular a idade de uma amostra, foi utilizada a Equação 5:

$$Idade(anos) = \frac{D_{AC}(Gy)}{D_{AN}(mGy/ano)} \quad (5)$$

Após o tratamento químico das amostras, irradiação e a escolha de parâmetros EPR, é possível realizar as análises de EPR para determinar a dose acumulada das conchas e análises TL para determinar os valores de dose acumulada dos sedimentos.

5 RESULTADOS

5.1 Caracterização qualitativa das amostras de conchas

5.1.1 Análise de Difração de Raios X

Conforme citado anteriormente, Ikeya (1993) diz que a aragonita é instável a altas temperaturas e pressões, nesse caso, esse material não pode ser analisado através da técnica de Termoluminescência. Nesse caso, para identificar a estrutura cristalina das conchas coletadas no Sambaqui Santa Marta II, foi realizada análise de Difração de Raios X. O resultado é observado na Figura 31.

Figura 31 – Análise de DRX das conchas coletadas no Sambaqui Santa Marta II.

Fonte: Autor.

Chateigner, Hedegaard e Wenk (2000) dizem que a porcentagem de estrutura aragonita e calcita pode variar em uma mesma concha, irá depender do molusco e o local onde foi desenvolvido. O resultado obtido da concha coletada no Sambaqui Santa Marta II, indica que aproximadamente 100% da concha possui estrutura aragonita. Para realizar a comparação entre a amostra e o padrão, o software se baseou nas referências de Kraus (1951) e Jarosch D. (1986).

5.1.2 Análise de Fluorescência de Raios X

Com o objetivo de identificar os elementos que compõem as amostras de conchas, foi escolhida 1 concha do tubo SM9 para realizar análise de Fluorescência de

Raios X. Essa análise também visa identificar a presença de Mn^{2+} , pois a presença desse elemento pode interferir na estimativa da dose acumulada, uma vez que o sinal do manganês sobrepõe os sinais de EPR produzidos por radiações ionizantes. (IKEYA, 1993)

Para a análise, foi utilizado um espectrômetro de fluorescência de raios X Bruker Artax. O tubo de raios X foi submetido a uma tensão de 50 kV e corrente de 700 μA . O tempo de irradiação para cada ponto foi de 200 s. Os espectros obtidos foram interpretados pelo software Artax presente no instrumento. Essa técnica foi utilizada apenas para identificar os elementos, portanto, nenhuma análise quantitativa foi realizada.

As medições foram realizadas em 3 pontos distintos na superfície externa da concha (pontos 1, 2 e 3 apresentados na Figura 32) e em 3 pontos dentro da concha (pontos 4, 5 e 6 da Figura 33). Além dessas análises, uma parte da concha foi quebrada e 3 pontos da estrutura interna da concha foi analisado (pontos 7, 8 e 9 da Figura 34)

Figura 32 – Pontos 1, 2 e 3 da superfície externa da concha.

Fonte: Autor.

Figura 33 – Pontos 4, 5 e 6 da superfície de dentro da concha.

Fonte: Autor.

Figura 34 – Pontos 7, 8 e 9 da estrutura interna da concha.

Fonte: Autor.

O espectro de FRX é apresentado na Figura 35.

Figura 35 – Gráfico de FRX de concha do tubo SM9 coletada no Sambaqui Santa Marta II.

Fonte: Autor.

Foi possível determinar simultaneamente a concentração dos elementos Ca, Fe, P e Sr. Foi observado também que o Mn^{2+} não está presente nesta amostra.

5.2 Teste de decaimento "anomalous fading" e reprodutibilidade dos sinais de TL dos sedimentos e EPR das conchas

Esse teste foi realizado para verificar se a intensidade dos sinais de TL e EPR dos sedimentos e das conchas são estáveis a longo prazo.

Uma amostra de sedimento e uma amostra de concha do tubo SM7 foi irradiada com dose de 30 Gy e, 30 min após a irradiação, foram feitas as leituras da TL dos sedimentos e do EPR das conchas.

Um estudo feito por (WINTLE, 1973) com 20 amostra de feldspato indica que 4 amostras apresentaram decaimento de 10 a 40% do sinal na região de 350 a 400 °C durante a noite após a irradiação artificial. Para 5 amostras, o decaimento do sinal foi menor que 5% durante 1 mês após a irradiação. O decaimento do sinal durante a noite, foi observado para amostra de zircônio e fluorapatita, mas não foi detectada para amostras de quartzo durante 2 anos e calcário durante dois meses após a irradiação.

Os resultados do decaimento do pico do quartzo extraído dos sedimentos e das conchas são apresentados na Figura 37.

Figura 36 – Teste de decaimento do sinal TL e EPR de amostras de (a) conchas e (b) sedimentos.

(a)

(b)

Fonte: Autor.

Com a análise termoluminescente das amostras de sedimentos, foi possível observar com nitidez que o pico de baixa temperatura foi diminuindo com passar do tempo.

Para verificar se os picos utilizados para datação de conchas por EPR ($g = 1,9973$) e de sedimentos por TL (pico de alta temperatura = 350 °C) são estáveis com

o passar do tempo, foi registrada a intensidade dos sinais EPR e TL de cada espectro em função do tempo, conforme apresentado na Figura 37.

Figura 37 – Decaimento do sinal utilizado para datação das amostras de conchas e sedimentos em função do tempo.

Foi observado que considerando as incertezas, as intensidades de ambas amostras permaneceram constantes em função do tempo, assim como foi afirmado nos estudos realizados por Wintle (1973) e Ikeya (1993).

5.3 Escolha dos parâmetros EPR para análise das amostras de conchas

Foram realizados testes no equipamento EPR com a finalidade de definir parâmetros os ideais de potência de micro-onda e amplitude de modulação para determinar a dose acumulada das conchas coletadas no Sambaqui Santa Marta II.

Após o preparo, uma porção da amostra foi dividida em duas alíquotas, não irradiada e irradiada com dose de 30 Gy.

É importante escolher um valor de potência de micro-onda adequado, pois,

permite encontrar uma relação entre aumentar a relação sinal-ruído e evitar a saturação e distorção do sinal.

Para escolher a potência de micro-onda ideal, foi estudado o sinal em função da potência de micro-onda da amostra não irradiada (Figura 38) e da amostra irradiada a 30 Gy (Figura 39).

A amplitude do sinal em $g = 2.0007$ (campo magnético 3505 G) foi considerada, pois, esse sinal depende da dose e pode ser usado para datar.

Figura 38 – a) Espectro EPR com vários valores de potência de micro-onda da concha não irradiada; b) intensidade do sinal indicado entre as duas linhas verticais na figura a).

(a)

(b)

Fonte: Autor.

Figura 39 – a) Espectro EPR com vários valores de potência de micro-onda da concha irradiada com 30 Gy; b) intensidade do sinal EPR.

(a)

(b)

Fonte: Autor.

A intensidade relativa do sinal aumenta com a potência de micro-onda para valores de potência até 1 mW e, em seguida, a intensidade diminui até 3 mW. A partir de 4 mW, é observado um comportamento de saturação. Como o objetivo é obter valores de potência de micro-onda para os quais a saturação de potência em mW não ocorra e, ao mesmo tempo, obter um pico bem definido, o valor da potência de micro-onda escolhido para fins de datação foi de 1 mW.

Assim como na escolha da potência de micro-onda, para definir a melhor amplitude de modulação, é preciso aumentar a sensibilidade e a relação sinal/ruído. No entanto, deve ser considerado que valores de amplitude de modulação muito altos envolvem uma distorção do espectro que não pode ser ideal para a reconstrução da dose.

No teste de amplitude de modulação também foi utilizado o sinal $g=2,0007$ (campo magnético 3505 G). As Figuras 40 e 41 apresentam o espectro e o comportamento da intensidade do sinal EPR em função da amplitude de modulação para amostra de concha não irradiada e irradiada com dose de 30 Gy.

Figura 40 – a) Espectro EPR com vários valores de amplitude de modulação da concha não irradiada; b) intensidade do sinal indicado entre as duas linhas verticais na figura a).

Fonte: Autor.

Figura 41 – a) Espectro EPR com vários valores de amplitude de modulação da concha irradiada; b) intensidade do sinal EPR.

(a)

(b)

Fonte: Autor.

Como pode ser observado nas Figuras 40 e 41, o sinal cresce com a amplitude da modulação. Os espectros tendem a se tornar maiores com o aumento da amplitude da modulação. Portanto, para melhorar a relação sinal / ruído, mas tentando evitar uma distorção excessiva do espectro, foi escolhido um valor intermediário de amplitude de modulação de 1 G (0,1 mT). Na Figura 42 é possível observar o comportamento dos espectros adquiridos com potência de micro-onda de 1 mW e amplitude de modulação de 1 G da amostra não irradiada e da amostra irradiada na dose de 50 Gy.

Figura 42 – Espectro EPR da concha com 1mW de potência de micro-onda e 1 G de amplitude de modulação de amostra não irradiada e irradiada com dose de 50 Gy.

Fonte: Autor.

Este resultado indica que as intensidades da amostra dos picos de EPR aumentam em função da dose adicionada e o sinal é sensível à radiação, como indicado na literatura (Ikeya 1993).

5.4 Caracterização do quartzo presente nos sedimentos por EPR

Os espectros de EPR do quartzo são mais complexos que os do carbonato de cálcio. A escolha dos parâmetros de amplitude de modulação e potência de micro-onda, submeter a amostra a tratamento térmico, fazer a análise sob baixa, alta ou temperatura ambiente são fatores importantes para a detecção de centros na análise EPR do quartzo. Alguns centros, como o centro Ge em $g = 1.997$, centro E' em $g = 2.001$ e o centro OHC em $g = 2.011$, exigem que a medição seja realizada à temperatura ambiente, enquanto os centros Al e Ti, devem ser realizada a temperaturas muito baixas em torno de $-173\text{ }^{\circ}\text{C}$. (IKEYA, 1993)

Foram feitas análises para identificar quais centros estão presentes na amostra e o comportamento do espectro com diferentes valores de potência de micro-onda e amplitude de modulação do quartzo extraído dos sedimentos coletados em Sambaqui Santa Marta II. A Figura 43 apresenta o espectro do comportamento da amostra não

irradiada e irradiada (com dose de 30 Gy) com diferentes valores de potência de micro-onda.

Figura 43 – Espectros EPR de sedimentos não irradiados (a) e irradiados com dose de 30 Gy (b) para diferentes valores de potência de micro-onda.

(a)

(b)

Fonte: Autor.

Pode ser observado na Figura 43 que tanto nas amostras irradiadas quanto nas não irradiadas, o formato da curva distorce à medida que o valor da potência aumenta.

As Figuras 44 e 45 apresentam o espectro com o valor de g no eixo X, com diferentes valores de potência de micro-onda, para amostra irradiada e não irradiada. O pico identificado é de aproximadamente $g = 2.001$, portanto, foi assumido que o centro estudado é o centro E' .

Grün (1989) diz que para estudar o centro E' é necessário que as medições sejam realizadas com valores muito baixos de potência de micro-onda (0,5 mW),

evitando a saturação do sinal.

Figura 44 – a) Espectros de EPR com vários valores de potência de micro-onda de sedimentos não irradiados; b) curva com valor pico a pico da intensidade do sinal indicado com o traço vermelho da figura a).

(a)

(b)

Fonte: Autor.

Figura 45 – a) Espectros de EPR com vários valores de potência de micro-onda de sedimentos irradiados; b) curva com valor pico a pico da intensidade do sinal indicado com o traço vermelho da figura a).

(a)

(b)

Fonte: Autor.

A Figura 44 apresenta o comportamento da amostra não irradiada com diferentes valores de potência de micro-onda. Foi observado que a amplitude do sinal aumenta para aproximadamente 0,04 mW, diminui para 2 mW e depois satura.

Na amostra irradiada, Figura 45, o espectro aumenta até aproximadamente 0,04 mW, apresenta saturação e, a partir de 2 mW, a amplitude aumenta novamente.

Conforme descrito na literatura, e observado nos gráficos acima, o valor de

0,02 mW não apresenta distorção de sinal e não está na área de saturação da curva.

Ao escolher o valor da modulação de amplitude, consideramos um pico que melhora a relação sinal-ruído, mas tentando evitar uma distorção excessiva do espectro.

A Figura 46 apresenta o comportamento da amostra de quartzo não irradiada com diferentes valores de modulação.

Figura 46 – Espectros EPR de sedimentos não irradiados com diferentes valores de amplitude de modulação; b) intensidade do sinal indicado entre as duas linhas verticais na figura a).

(a)

(b)

Fonte: Autor.

Neste gráfico, a amplitude do pico aumenta com o aumento do valor da mo-

dulação linearmente. Portanto, o valor intermediário, onde é possível ver o pico sem distorção é 0,1 mT ou 1 G.

5.5 Estimativa da Dose Anual (D_{AN})

Para a estimativa da dose anual é necessário conhecer os teores em ppm de ^{238}U , ^{232}Th e a porcentagem de ^{40}K presentes no ambiente em que as amostras foram coletadas (Dose externa - D_{ext} e dentro a própria amostra (Dose interna - D_{int}).

Para estimar a dose anual interna e externa, foi utilizada a técnica de espectroscopia gama.

A taxa de dose interna é calculada a partir dos teores de ^{238}U , ^{232}Th e ^{40}K dentro da concha.

O resultado da análise de espectroscopia gama das amostras de conchas mostrou que a presença de radioisótopos naturais dentro da concha é insignificante, uma vez que os valores medidos eram comparáveis à radiação natural de fundo no laboratório. Com base nesse resultado, a contribuição para a taxa de dose anual devido a radioisótopos internos (D_{int}) pode ser negligenciada.

Para obter o valor da taxa de dose anual no ambiente de onde as conchas foram coletadas, uma porção de sedimento de cada tubo coletado foi analisada.

As taxas de dose são calculadas usando as seguintes Equações 6 e 7 (IKEYA, 1993):

$$D\beta = C_U D_{U-\beta} + C_{Th} D_{Th-\beta} + C_K D_{K-\beta} \quad (6)$$

$$D\gamma = C_U D_{U-\gamma} + C_{Th} D_{Th-\gamma} + C_K D_{K-\gamma} \quad (7)$$

A presença de água no local de escavação da amostra precisa ser considerada, já que a água atenua a interação da radiação com o cristal a ser analisado. Por esse motivo, as taxas de dose para radiação alfa, beta e radiação gama para uma amostra que contém água, com w sendo a porcentagem de água na amostra, pode ser descrita pelas Equações 8, 9, 10.

$$D\alpha' = \frac{D\alpha}{\left[1 + \frac{1,49w}{100-w}\right]} \quad (8)$$

$$D\beta' = \frac{D\beta}{\left[1 + \frac{1,25w}{100-w}\right]} \quad (9)$$

$$D\gamma' = \frac{D\gamma}{\left[1 + \frac{1,14w}{100-w}\right]} \quad (10)$$

Nesse trabalho, para calcular o teor de umidade, foi colocado cerca de 40 g de material em um recipiente, foram marcados o peso e a data, 15 dias depois, foi pesado novamente e foi calculada a porcentagem de água perdida. No cálculo de dose anual, também é preciso considerar a radiação cósmica do local em que a amostra foi coletada. Nesse cálculo, é considerada a latitude, longitude e altitude do local que a amostra foi coletada. O cálculo teórico da radiação cósmica D_c , é dado pela Equação 11, onde D_{AC} é a dose anual do local, h é a altitude, e os fatores F , J e H são constantes que variam com a latitude geométrica do local, conforme Figura 47.

$$D_c = D_{AN} \left[F + J \exp\left(\frac{h}{H}\right) \right] \quad (11)$$

Figura 47 – Variação das constantes J , F , H com a latitude geométrica.

Fonte: (PRESCOTT; STEPHAN, 1982).

Portanto, para a obtenção da dose anual, foi feita análise de espectroscopia gama das amostras, para isso, 25 g dos sedimentos totalmente secos foram colocados

em um recipiente circular de plástico com tampa, que foi vedado de modo que não entrasse ar.

Com os resultados obtidos, são calculados os valores da dose de radiação beta e gama em mGy/ano, através da Tabela 2 (adaptada da Tabela 4.5 de Ikeya (1993)).

Para o cálculo da dose anual externa, foi desconsiderada a taxa de dose de radiação alfa, pois, a camada superficial da concha foi removida através de tratamento químico. (IKEYA, 1993)

Tabela 2 – Taxas de doses anuais para radiação β e γ .

Desintegração	D_{β} (mGy/ano)	D_{γ} (mGy/ano)
^{238}U (ppm)	0,14273	0,10207
^{232}Th (ppm)	0,02762	0,05092
K_2O (%)	0,67805	0,20287

Fonte: (Adaptado de Ikeya (1993)).

Os resultados da análise da taxa de dose anual são apresentados na Tabela 3.

Tabela 3 – Concentração de U, Th e K nas amostras de sedimentos utilizadas para calcular a dose anual das amostras.

Amostra	U-238 (ppm)	Th-232 (ppm)	K (%)	Água (%)	Raios Cósmicos (mGy/ano)	D_{AN} (mGy/ano)
SM0	2,29±0,12	2,54±0,12	0,19±0,01	2,39	0,27	1,17±0,02
SMS1	3,66±0,17	5,09±0,21	0,24±0,01	2,57	0,27	1,73±0,03
SMS2	3,76±0,18	5,58±0,25	0,26±0,01	2,98	0,27	1,80±0,03
SMS3	3,56±0,17	5,00±0,20	0,22±0,01	0,06	0,27	1,73±0,03
SMS4	3,45±0,17	4,21±0,18	0,21±0,01	0,99	0,27	1,61±0,03
SMS5	3,56±0,17	4,63±0,18	0,23±0,01	0,01	0,27	1,71±0,03
SMS6	3,75±0,19	5,67±0,27	0,23±0,02	0,04	0,27	1,84±0,04
SMS7	4,65±0,23	6,43±0,30	0,24±0,01	0,48	0,27	2,11±0,04
SMS8	3,86±0,19	5,37±0,25	0,25±0,02	0,61	0,27	1,84±0,04
SMS9	2,42±0,13	3,50±0,19	0,22±0,01	0,72	0,27	1,32±0,02

5.6 Estimativa da dose acumulada dos sedimentos

Para determinação da D_{AC} dos sedimentos foram feitas análises de termoluminescência. As leituras foram realizadas em uma sala iluminada com lâmpada vermelha para evitar a perda do sinal TL, devido à exposição à luz.

As leituras de termoluminescência foram feitas utilizando o equipamento Harshaw TL Reader 4500, equipado com dois tubos fotomultiplicadores, os quais poderiam registrar a luminescência de forma independente. A válvula fotomultiplicadora converte a luz em corrente elétrica, que é então registrado em função da temperatura.

O equipamento foi ligado e foi esperado cerca de 30 min para a estabilização e aquecimento.

Os acessórios (espátula e cilindro dosador) utilizados durante as leituras foram higienizados com álcool etílico para não contaminar as amostras.

Os pacotes que continham as amostras foram homogeneizados e uma pequena quantidade do cristal em pó foi colocado no cilindro dosador e posicionado no leitor do equipamento que foi aquecido a uma taxa de 4 °C/s por segundo atingindo 400 °C.

A emissão de luz foi captada pelo sensor e foi obtido um gráfico de intensidade de termoluminescência em função da temperatura. O que resulta é chamado de curva de emissão.

Após o resfriamento do equipamento foi feita uma leitura de fundo na mesma amostra, para medir a incandescência de possíveis elementos contidos na amostra que poderiam influenciar na TL. O gráfico obtido da leitura de fundo é subtraído do primeiro gráfico realizado. Esse processo foi padronizado para que não houvesse variáveis que interferissem no resultado.

Foram feitas quatro leituras para cada dose, após coletados os dados, foi calculada à média, o desvio padrão e foram feitos os gráficos para obtenção da dose acumulada.

A Figura 48 apresenta o comportamento da intensidade termoluminescente em função da temperatura de todas as amostras.

Figura 48 – Gráfico de Intensidade da resposta TL em função da Temperatura de todas as amostras coletadas no Sambaqui Santa Marta II.

Fonte: Autor.

A curva de intensidade termoluminescente em função da temperatura do quartzo apresentam 4 picos principais localizados a 110, 200, 325 e 375 °C. É comum aparecer um pico em torno de 350 °C, que é a combinação entre os picos de 325 °C e 375 °C. (AITKEN,)

Os resultados da Figura 48 apresentam 2 picos característicos do quartzo. O primeiro a aproximadamente 180 °C e o segundo a 350 °C. As amostras que foram irradiadas naturalmente até o momento da coleta, ou seja, as amostras que não receberam dose artificial adicional, apresentam altura máxima do pico à aproximadamente, 375 °C. Para propósitos de datação, são escolhidos os picos que ocorrem a partir de 300 °C, portanto, para traçar a curva de intensidade da resposta TL em função da dose, foi escolhido o segundo pico, por crescer em função da dose e ser mais estável que o primeiro.

A Figura 49 apresenta os gráficos de intensidade da resposta TL em função da dose e a dose acumulada das amostras coletadas em cada camada do Sambaqui.

Figura 49 – Gráfico de Intensidade da resposta TL em função da Dose de todas as amostras coletadas no Sambaqui Santa Marta II.

Fonte: Autor.

Em todos os gráficos, foi utilizada a Equação 12 de Ikeya (1993), a curva no eixo x foi extrapolada, e assim, foi obtido o valor de dose acumulada de cada amostra.

$$I(D) = I_S \left(1 - e^{-\frac{D+D_{AC}}{D_S}} \right) \quad (12)$$

onde I_S é a amplitude do sinal, D_S é a dose de saturação e D_{AC} é a dose acumulada correspondente à extrapolação da curva no eixo X. (IKEYA, 1993)

5.6.1 TL Residual dos sedimentos

Como mencionado anteriormente, para datação de cerâmicas, a idade é calculada através da análise termoluminescente a partir do último aquecimento a altas temperaturas. No entanto, para os sedimentos, é necessário saber a termoluminescência adquirida desde quando foi enterrada, ou seja, a última vez que foi exposta à luz, e, a termoluminescência que a amostra já possuía quando foi enterrada. Normalmente, o sinal termoluminescente de uma amostra antes de ser enterrada é alto, isso causa uma superestimação da idade. (AITKEN,)

A exposição à luz solar é suficiente para reduzir o sinal da termoluminescência natural. Contudo, existe um sinal residual termoluminescente que não é removido através da radiação solar. (MCKEEVER; MOSCOVITCH; TOWNSEND, 1995)

Para simular a iluminação solar, as amostras foram expostas à lâmpada de xenon (Xe) (fabricante: Oriel Instruments - modelo 6427 60 W), a energia utilizada foi de 800 mJ. As amostras foram dispostas a uma distância de 65 cm da lâmpada e foram expostas por variados intervalos de tempos, de 5 a 360 min. Após cada exposição foi feita a leitura da termoluminescência de cada amostra.

A comparação entre o espectro de irradiância a 0,5 m em função do comprimento de onda da lâmpada de Xe fornecida pelo fabricante e o espectro da irradiação solar é apresentado na Figura 50.

Figura 50 – (a) Espectro de referência da irradiação solar ao nível do mar, apresentando as faixas de UV (ultravioleta) (<400 nm), VIS (visível) (400 - 700 nm) e IV (infravermelho) (>700 nm). (b) Espectro padrão de Irradiância de lâmpada de Xe 150 W apresentando irradiância total nas faixas UV, VIS e IV.

(a)

(b)

Fonte: (a) (POCKETT; BELUSKO, 2010); (b) (NEWPORT,).

A radiação UV é a mais energética, ela é dividida em UVA (320 - 400 nm), UVB (280 - 320 nm) e UVC (250 - 280 nm). Entre elas a mais energética é a UVC, mas esta não atinge a superfície terrestre, pois, é filtrada pela camada de ozônio. Nessa análise, a faixa que importa é a UV (<400 nm), por possuir energia suficiente para fazer com que os elétrons se movam.

Comparando os gráficos da Figura 50 é possível observar que a faixa de maior energia, UV, é similar.

Um trabalho, ainda não publicado, realizado no laboratório LACIFID intitulado "Estudo e determinação experimental de TL residual em um cristal iônico. Aplicação em datação de sedimentos da Barreira de Paranaguá" financiado pela FAPESP (2017/25828-2), demonstrou que para uma amostra de sedimento exposta à luz solar, o resultado da TL residual foi 16,58% da intensidade termoluminescente natural do sedimento, e para a amostra exposta à lâmpada de Xe foi 15,32%.

Para comprovar que a iluminação com luz artificial é eficaz e pode ser comparada com a luz solar para fazer os testes de TL residual, a Figura 51 apresenta o gráfico de intensidade da resposta TL do sedimento do tubo SM1, que foi coletado em um local do sambaqui que foi exposto à luz solar, e a intensidade da resposta TL dos sedimentos do tubo SM9 que foram expostos à luz artificial.

Figura 51 – Gráfico de comparação da intensidade da resposta TL da amostra SM1 natural exposta à radiação solar no local da coleta e da intensidade da TL residual da amostra SM9 exposta à iluminação artificial.

Fonte: Autor.

A intensidade termoluminescente do segundo pico do sedimento exposto à luz solar no local de coleta e do sedimento exposto à luz artificial é de mesma ordem de grandeza.

A dose acumulada corrigida com o teor da TL residual é obtida conforme o esquema da Figura 52. $BO = TL_0$ ($TL_0 = TL$ natural); $AO = D_{ac}$ ($D_{ac} =$ dose acumulada); $BC = TL_r$ ($TL_r = TL$ residual). A dose acumulada com correção da TL residual é obtida através do modelo apresentado na Figura 52.

Figura 52 – Valores de D_{ac} e $D_{ac,r}$ obtidos através do método aditivo.

Fonte: Adaptado de (CANO et al., 2013).

O valor da dose acumulada corrigida é obtido através da Equação 13 :

$$D_{ac,r} = D_{ac} \frac{TL_0 - TL_r}{TL_0} = D_{ac} \left(1 - \frac{TL_r}{TL_0}\right) \quad (13)$$

A correção da dose acumulada considerando a TL residual foi obtida através do método aditivo. A Figura 53 apresenta o comportamento da curva de intensidade da resposta TL em função do tempo de exposição dos sedimentos à lâmpada artificial da amostra de sedimento do tubo SM3. Os sedimentos foram expostos de 5 a 360 min.

Figura 53 – (a) Curva de intensidade da resposta TL em função do tempo em minutos e (b) curva de intensidade da resposta TL em função da temperatura, da amostra de sedimento do tubo SM3 exposta à luz artificial de Xe.

Fonte: Autor.

Foi utilizada uma equação exponencial de decaimento (descrita no quadro inserido na Figura 53 - a) para ajustar o gráfico de intensidade da resposta TL em função do tempo.

O pico de 110 °C não está presente no gráfico de intensidade termoluminescente em função da temperatura da amostra de quartzo natural, por possuir vida curta.

Entretanto, ao submeter a amostra à radiação UV e a leitura da TL for realizada em sequência, o pico de 110 °C aparecerá, e, a altura do pico de 370 °C poderá ser um pouco menor do que para uma amostra não iluminada. Isso acontece, pois, a energia da luz ultravioleta expulsa os elétrons de armadilhas profundas e alguns deles são capturados por armadilhas rasas. Esse fenômeno é chamado de fototransferência.

As amostras naturais iluminadas com a luz UV só apresentam pico em aproximadamente 375 °C. Já nas amostras submetidas à irradiação artificial foi observado que o pico estava localizado em aproximadamente 350 °C. Como dito anteriormente, o quartzo pode apresentar pico em 325 °C, 375 °C ou a combinação dos dois picos, em 350 °C.

Os resultados da TL residual da dose acumulada corrigida e das idades com e sem a correção da TL residual estão apresentados na Tabela 4.

Tabela 4 – Valores da TL_0 e TL_r ; Fator de correção $1-(TL_r/TL_0)$; Dose acumulada com e sem correção da TL residual.

Amostra	$TL_0 \pm \sigma$ (Gy)	$TL_r \pm \sigma$ (Gy)	$1-(TL_r/TL_0)$	$D_{ac} \pm \sigma$ (Gy)	$D_{ac,r} \pm \sigma$ (Gy)
SM0	$8,66 \pm 0,36$	$3,93 \pm 0,19$	0,45	$7,76 \pm 1,28$	$4,24 \pm 0,73$
SMS1	$4,99 \pm 0,65$	$4,45 \pm 0,02$	0,89	$2,15 \pm 0,39$	$0,23 \pm 0,25$
SMS2	$7,66 \pm 0,41$	$3,42 \pm 0,09$	0,45	$8,23 \pm 0,08$	$4,56 \pm 0,23$
SMS3	$9,86 \pm 0,49$	$3,94 \pm 0,06$	0,40	$9,4 \pm 2,7$	$5,64 \pm 1,62$
SMS4	$6,96 \pm 0,35$	$3,21 \pm 0,05$	0,46	$6,27 \pm 0,45$	$3,38 \pm 0,29$
SMS5	$7,07 \pm 0,32$	$4,73 \pm 0,03$	0,67	$4,48 \pm 0,38$	$1,48 \pm 0,19$
SMS6	$8,53 \pm 0,09$	$3,76 \pm 0,10$	0,44	$6,27 \pm 0,56$	$3,51 \pm 0,32$
SMS7	$10,03 \pm 0,50$	$3,96 \pm 0,25$	0,39	$6,98 \pm 1,68$	$4,22 \pm 1,04$
SMS8	$12,03 \pm 0,50$	$4,64 \pm 0,14$	0,39	$8,13 \pm 1,09$	$4,99 \pm 0,69$
SMS9	$9,96 \pm 0,50$	$3,7 \pm 0,4$	0,37	$8,55 \pm 0,94$	$5,37 \pm 0,69$

5.7 Estimativa da dose acumulada das conchas

Para determinar a Dose Acumulada das conchas foram realizadas análises de EPR.

Essas análises foram realizadas no laboratório de EPR da Universidade de Palermo. Assim como nas análises de escolha de parâmetros EPR, as leituras para obtenção da dose acumulada também foram realizadas no espectrômetro Bruker ELEXsys E580.

Foram esperados cerca de 30 min para estabilização e aquecimento do equipamento.

O conteúdo de cada alíquota foi colocado em tubo de vidro com dimensões específicas para o equipamento. O tubo foi posicionado na cavidade cilíndrica do equipamento de tal maneira que a amostra coincida com o máximo do campo magnético da onda estacionária.

A Figura 54 apresenta o espectro EPR de uma amostra de concha aragonita após o tratamento químico e irradiada com dose de 100 Gy. Nessa figura, os radicais característicos da estrutura aragonita são identificados. O sinal $g = 2,0057$ está relacionado ao SO_2^- de livre rotação, $g = 2,0031$ está relacionado ao SO_3^- isotrópico, $g = 2,0007$ está relacionado ao CO_2^- de livre rotação e o $g = 1,9973$ está relacionado ao CO_2^- ortorrômbico. Normalmente, para datação, são utilizados os sinais $g = 2,0007$ e $g = 1,9973$.

Figura 54 – Espectro EPR da amostra de concha SM depois da irradiação com dose de 100 Gy.

Fonte: Autor.

Para ajustar a curva de Intensidade EPR em função da dose a Equação 12 também foi utilizada.

A partir das curvas da intensidade do sinal EPR em função da dose, os valores de D_{AC} foram estimados para todas as amostras analisadas (Figura 55). As curvas registradas da Figura 55 relatam o valor absoluto da amplitude do pico negativo do pico em $g = 1,9973$ em função da dose aditiva.

Figura 55 – Curva de calibração do sinal EPR em função da dose aditiva para as amostras de conchas: SMC1, SMC2, SMC3, SMC6, SMC7 e SMC9. A interseção das curvas de melhor ajuste com o eixo x fornece os valores da dose acumulada.

Fonte: Autor.

5.8 Determinação das idades

A idade das conchas pode ser calculada a partir dos valores acumulados de dose e taxa de dose anual. Os resultados são apresentados na Tabela 5, que apresenta a dose acumulada, a taxa anual de dose corrigida para contribuição dos raios cósmicos e da água e a idade obtida pela Equação 5.

As incertezas das idades foram calculadas por propagação de erro considerando as incertezas de todas as variáveis descritas nesse trabalho para calcular a idade de uma amostra.

Tabela 5 – Idades das conchas obtidas usando a técnica EPR.

Amostra	$D_{AN} \pm \sigma$ (mGy/a)	$D_{AC} \pm \sigma$ (Gy)	Idade $\pm \sigma$ (ka)
SMC1	$1,73 \pm 0,03$	$5,0 \pm 1,2$	$2,9 \pm 0,7$
SMC2	$1,80 \pm 0,03$	$6,4 \pm 1,4$	$3,6 \pm 0,8$
SMC3	$1,73 \pm 0,03$	$5,1 \pm 1,4$	$3,0 \pm 0,8$
SMC6	$1,84 \pm 0,04$	$4,0 \pm 1,2$	$2,2 \pm 0,7$
SMC7	$2,11 \pm 0,04$	$8,0 \pm 2,0$	$3,8 \pm 1,0$
SMC9	$1,32 \pm 0,02$	$5,0 \pm 1,6$	$3,8 \pm 1,2$

Para comparar com os resultados de EPR, duas amostras de conchas foram datadas por radiocarbono, através da técnica de espectrometria de massa com aceleradores (AMS), no laboratório Beta Analytic. Os valores de idade, conforme apresentado na Tabela 6 são semelhantes se usarmos $g = 1,9973$ para a amostra SMC2 e SMC6.

Tabela 6 – Comparação entre idades através da técnica de Radiocarbono e EPR.

Amostra	Idade por Radiocarbono (anos - AP)	Idade por EPR (anos)
SMC2	3300 ± 30	3550 ± 780
SMC6	3310 ± 30	2200 ± 700

Os resultados de dose acumulada (D_{AC}) dos sedimentos através da técnica de termoluminescência, dose anual (d_{AN}) com a correção da porcentagem de água e taxa de radiação cósmica no cálculo da dose de radiação beta e gama, e as idades com suas respectivas incertezas, estão apresentados na Tabela 7.

Tabela 7 – Resultados da taxa de dose anual, dose acumulada e idade com suas respectivas incertezas para todas as amostras de sedimentos analisadas por termoluminescência.

Amostra	$D_{AN} \pm \sigma$ (mGy/a)	$D_{AC} \pm \sigma$ (Gy)	Idade $\pm \sigma$ (ka)
SM0	$1,17 \pm 0,02$	$7,76 \pm 1,28$	$3,62 \pm 0,63$
SMS1	$1,73 \pm 0,03$	$2,15 \pm 0,39$	$0,13 \pm 0,15$
SMS2	$1,80 \pm 0,03$	$8,23 \pm 0,08$	$2,53 \pm 0,13$
SMS3	$1,73 \pm 0,03$	$9,40 \pm 2,68$	$3,27 \pm 0,94$
SMS4	$1,61 \pm 0,03$	$6,27 \pm 0,45$	$2,09 \pm 0,18$
SMS5	$1,71 \pm 0,03$	$4,48 \pm 0,38$	$0,87 \pm 0,11$
SMS6	$1,84 \pm 0,04$	$6,27 \pm 0,56$	$1,91 \pm 0,18$
SMS7	$2,11 \pm 0,04$	$6,98 \pm 1,68$	$2,00 \pm 0,49$
SMS8	$1,84 \pm 0,04$	$8,13 \pm 1,09$	$2,71 \pm 0,38$
SMS9	$1,32 \pm 0,02$	$8,55 \pm 0,94$	$4,07 \pm 0,53$

Nesse trabalho foram obtidas idades de conchas através da análise de EPR e de Radiocarbono e idades de amostras de sedimentos através da análise de TL, apesar de serem amostras e métodos de análise diferentes, era esperado que as conchas e os sedimentos coletados da mesma camada possuísse idades compatíveis. Portanto, foi realizado um teste estatístico (teste-z) para verificar se os resultados de conchas e sedimentos coletados da mesma camada são compatíveis entre si.

Esse teste, em geral, calcula a probabilidade de uma amostra satisfazer uma determinada hipótese com base em determinado nível de significância (sigma - σ). Nesse teste foi utilizada a significância de 3σ , ou seja, a hipótese será rejeitada se o nível de significância for maior que 3σ .

A Tabela 8 mostra a compatibilidade entre as idades obtidas através das análises de EPR e Radiocarbono das conchas e a Tabela 9 entre as idades obtidas através da análise de EPR das conchas e a análise de TL dos sedimentos.

Tabela 8 – Compatibilidade entre as idades das amostras de conchas coletadas da mesma camada e analisadas por técnicas distintas, EPR e Radiocarbono.

Amostra	Idade (anos) - concha EPR	Idade (anos) - concha Radiocarbono	Nível de significância σ
SM2	3600 $\pm$ 800	3300 $\pm$ 30	1 σ
SM6	2200 $\pm$ 700	3310 $\pm$ 30	2 σ

Tabela 9 – Compatibilidade entre as idades das amostras de conchas e sedimentos de mesma camada. As amostras de conchas, analisadas por EPR e as amostras de sedimentos analisadas por TL.

Amostra	Idade (anos) - concha EPR	Idade (anos) - sedimento TL	Nível de significância σ
SM1	2900 $\pm$ 700	130 $\pm$ 150	> 3 σ
SM2	3600 $\pm$ 800	2530 $\pm$ 130	2 σ
SM3	3000 $\pm$ 800	3270 $\pm$ 940	1 σ
SM6	2200 $\pm$ 700	1910 $\pm$ 180	1 σ
SM7	3800 $\pm$ 1000	2000 $\pm$ 490	2 σ
SM9	3800 $\pm$ 1200	4070 $\pm$ 530	1 σ

6 ANÁLISE E DISCUSSÃO DOS RESULTADOS

Para caracterizar as conchas coletadas no Sambaqui foram realizadas análises de DRX e FRX. Com a análise de DRX concluímos que a estrutura cristalina da concha é aproximadamente 100% aragonita, por isso, com base na literatura, não é indicado fazer análise de TL nesse tipo de concha, pois, essa estrutura é instável a alta pressão e temperatura. Por esse motivo, foi decidido realizar análise de EPR nas conchas.

A análise de FRX, além de determinar os elementos presentes na concha (Ca, Fe, P e Sr), também não identificou a presença do elemento manganês (Mn^{2+}), pois, a presença desse elemento pode interferir nos resultados de dose acumulada, pois, o sinal do Mn^{2+} pode sobrepor o sinal causado por radiações ionizantes.

O teste de decaimento do sinal em função do tempo é importante para saber se o sinal de datação é estável e se é reprodutível, ou seja, se for feita a mesma análise após um período de tempo, os resultados continuarão sendo os mesmos. O resultado de decaimento do sinal termoluminescente dos sedimentos mostrou que com 30 min após a irradiação o sinal é maior que a partir de 1 hora. O sinal após 1h da irradiação, apresentou estabilidade. O teste de decaimento do sinal EPR das conchas não apresentou variação com o tempo após a irradiação.

Esses resultados confirmam com a literatura de Aitken (), que tanto o quartzo quanto o carbonato de cálcio possuem sinais estáveis.

Os testes para escolha dos parâmetros de amplitude de modulação e potência de micro-onda são importantes para definir uma relação entre aumentar o sinal evitando a sua saturação e distorção. E também, para identificar os defeitos e os centros que serão utilizados para datar o material.

Para calcular o teor de ^{238}U , ^{232}Th e a porcentagem de ^{40}K , os sedimentos dos tubos coletados em cada camada do sambaqui e algumas amostras de conchas, foram submetidos a análise de espectroscopia gama. O resultado da amostra de concha foi desprezado, pois, os valores medidos eram tão baixos quanto à radiação natural de fundo do laboratório.

Para calcular a dose anual com base nos dados obtidos da análise dos sedimentos, alguns fatores como a porcentagem de água nos sedimentos e a radiação cósmica

no local de coleta foram considerados. A porcentagem de água presente no local foi relativamente baixa, mas foi utilizada no cálculo de dose anual. A radiação cósmica foi calculada a partir das coordenadas geográficas do local de coleta. Com todos esses dados, a estimativa de dose anual para cada camada do sambaqui foi calculada. Os valores de dose anual variam de 1,17 a 2,11 mGy/ano.

A estimativa de dose acumulada dos sedimentos foi obtida através da análise de termoluminescência do sedimento presente em cada tubo. Foram apresentados gráficos de intensidade TL em função da temperatura, em geral, as curvas apresentam 2 picos, entre 150 e 180°C e em 350°C. O segundo pico foi utilizado para fazer os gráficos de intensidade TL em função da dose. Para registrar a curva de ajuste foi utilizada a equação de saturação de Ikeya (IKEYA, 1993). Um fator importante para determinar a dose acumulada é calcular a TL residual.

Com o teste de TL residual, foi possível identificar as amostras que já haviam sido expostas à luz solar antes da coleta. O valor da TL residual é cerca de 89 e 67% da TL natural da amostra de sedimento do tubo SM1 e SM5, respectivamente. A localização da amostra do tubo SM1 próxima da borda do sambaqui é um dos motivos do valor da dose acumulada ser baixa, é possível que parte do material topo do sambaqui tenha ido para borda, ou por ser uma camada menos profunda, a radiação solar tenha atingido essa região do sambaqui.

Para instalar os dois encanamentos encontrados cortando o sambaqui, provavelmente muita areia foi removida e, mesmo que tenha sido repostada, ainda assim essa parte sofreu muita perturbação, a ponto das idades de SM5 e SM6 e possivelmente, os tubos das camadas SM2, SM4 e SM7 sofrerem alterações visíveis nesses resultados.

Em geral, a média do valor da TL residual é cerca de 40% do valor da TL natural, exceto para os sedimentos expostos à radiação solar.

Os sedimentos do tubo SM0 foram coletados da ilha sob o sambaqui. Certamente, antes de o sambaqui ser construído essa ilha já estava lá. Dessa forma, é esperado que a idade do sedimento da ilha seja de mesma ordem de grandeza da idade da primeira camada que foi construída do sambaqui, ou seja, a idade de início de sua construção. A idade obtida do sedimento do tubo SM0 é compatível com o resultado da camada mais próxima ao centro do sambaqui, SM9.

As idades dos sedimentos dos tubos SM1 e SM5 são desconsideradas, pois,

conforme discutido anteriormente, ambos foram expostos à luz solar.

As idades dos sedimentos dos tubos SM2, SM4, SM6 e SM7 são baixas comparadas as demais e a idade não aumenta a profundidade crescente de coleta como era esperado.

Os sedimentos dos tubos SM3 e SM7 apresentam idades em torno de 3 mil anos e do tubo SM9 em torno de 4 mil anos.

A luz solar não influencia a idade das conchas, porém, durante a escavação para colocar os encanamentos encontrados ou quando o material do topo do sambaqui foi retirado para construção da estrada de laguna, como dito anteriormente, as conchas das camadas podem ter se misturado.

Os resultados das conchas também não apresentam um crescimento com a profundidade de coleta, porém, as idades das conchas concordam com as idades dos sedimentos não expostos à radiação solar e com a datação pelo método de radiocarbono.

O trabalho de (DEBLASIS et al., 2007) diz que com a diminuição do nível relativo do mar há 4 mil anos aumentou consideravelmente a construção dos sambaquis. Das datações que ele fez dos sambaquis da região da paleolaguna de Santa Marta (SC), a maioria apresentou idades entre 4 e 2 mil anos.

Com as escavações feitas no Sambaqui Santa Marta II não foi possível certificar que o mesmo tenha sido usado para rituais fúnebres e outros fins, como (DEBLASIS et al., 2007) encontrou no Sambaqui Jabuticabeira II e, com os dados aqui obtidos, não foi possível ver o modo de formação do sambaqui. Seria necessário fazer novas coletas de amostras com perfurações horizontais, 50 a 100 cm acima das primeiras perfurações feitas.

De acordo com o teste de compatibilidade realizado e apresentado na 8, as idades das amostras de conchas coletadas da camada SM2 são compatíveis com nível de significância igual a 1σ e as idades das amostras coletadas da camada SM6 são compatíveis com nível de significância igual a 2σ . Portanto, com base nos critérios adotados, as idades de amostras de conchas coletadas da mesma camada do sambaqui e obtidas por métodos distintos são compatíveis.

A Tabela 9 compara as idades de amostras de conchas e sedimentos da mesma

camada. As idades das amostras coletadas na camada SM1 apresentou nível de significância maior que 3σ , portanto, esses resultados não são compatíveis. Esse resultado era esperado, considerando que a amostra de sedimento foi exposta à luz solar, conforme explicado anteriormente, esse fato faz com que a amostra perca a propriedade termoluminescente necessária para determinação da idade.

As idades das amostras de conchas e sedimentos das camadas SM2 e SM7 são compatíveis com um nível de significância de 2σ e as idades das amostras das camadas SM3, SM6 e SM9 são compatíveis com nível de significância de 1σ .

Apesar dos fatores de destruição do formato original das camadas do sambaqui, fazendo com que as conchas do topo se misturem com as conchas da base e a exposição dos sedimentos a luz solar, os resultados das idades de conchas e sedimentos de mesma camada são compatíveis entre si.

Dois sambaquis próximos ao Sambaqui Santa Marta II foram datados por DeBlasis et al. (2007). Nesse trabalho, onde vários sambaquis da região de Laguna foram estudados, foi datada uma amostra de concha do Sambaqui Santa Marta I e uma amostra de concha do Sambaqui Santa Marta V por Radiocarbono, os resultados obtidos foram 3200 ± 60 e 4110 ± 50 , respectivamente. O Sambaqui Santa Marta II é um dos sambaquis gigantes da região de Santa Marta e não havia sido datado até o momento. Como se trata de um sambaqui gigante, é possível que seja tenha sido construído logo após a baixa do nível do mar.

Dessa forma, foi considerada a idade estimada de início de construção desse sambaqui, de acordo com os diversos parâmetros analisados nesse trabalho, é aproximadamente $4,0\pm0,5$ mil anos.

7 CONCLUSÕES

Era esperado que a idade dos sedimentos e das conchas aumentassem conforme aumentava a profundidade de coleta do sambaqui, sendo que o menos profundo teria a idade mais nova e o mais profundo, ou seja, o mais próximo do centro do sambaqui, seria o mais antigo.

No decorrer da pesquisa foi descoberto que esse sambaqui havia sido muito danificado, grande parte do material do topo do sambaqui foi retirado para construção de uma estrada em Laguna. Durante esse processo, possivelmente, parte do material do topo, pode ter ido para a base.

Encontrar dois encanamentos passando por dentro do sambaqui foi outro fator que influenciou os resultados.

Como se trata de um sambaqui gigante, a forma que o mesmo foi construído também é um fator importante para explicar o motivo das idades não crescerem com a profundidade como o esperado. Uma possível solução, seria fazer coletas no sentido vertical do sambaqui, mas além de ser difícil fazer esse tipo de escavação, teria que destruir grande parte do sambaqui.

Foi possível obter a idade de algumas amostras de conchas através do método de EPR e radiocarbono, e dos sedimentos através do método de TL.

A análise de DRX identificou que a estrutura cristalina das conchas é aragonita, portanto, foi definido que esse material seria estudado através da técnica EPR.

Por meio da análise de fluorescência de raios-X foram identificados os elementos presentes na concha e a presença de manganês, que pode ser um problema na datação de um material, não foi detectada.

Foi definido que a solução de ácido acético a 2,5% é suficiente para remover a camada externa da concha, sendo afetada pela radiação alfa.

As idades das conchas obtidas através da técnica de EPR estão entre $2,2 \pm 0,7$ e $3,8 \pm 1,2$ mil anos. A análise de radiocarbono de duas amostras de conchas dos tubos SM2 e SM6 resultou na idade de 3,3 mil anos.

As idades dos sedimentos não expostos à iluminação solar, obtidas através da

técnica de TL são entre $2,00 \pm 0,49$ e $4,07 \pm 0,53$.

Os resultados obtidos das datações de conchas e sedimentos indicam uma idade média de aproximadamente 3 mil anos.

De acordo com o teste de estatístico de hipótese aplicado, as idades das conchas e sedimentos de cada camada são compatíveis entre si, assim como as idades de conchas obtidas através do método de EPR e Radiocarbono.

Considerando que as conchas e sedimentos da amostra SM9 estavam próximos ao ponto central do sambaqui, e que os resultados de datação das conchas e sedimentos dessa amostra são de mesma ordem de grandeza, é estimado que a idade de início de construção do Sambaqui Santa Marta II está entre $3,8 \pm 1,2$ e $4,07 \pm 0,53$ mil anos passados.

REFERÊNCIAS

- AITKEN, M. *Thermoluminescence dating*. [S.l.]: Academic Press. (Studies in archaeological science). ISBN 9780120463817.
- AITKEN, M. J. *Science-based dating in archaeology*. [S.l.]: Routledge, 1990.
- AITKEN, M. J.; TITE, M. S.; REID, J. Thermoluminescent dating of ancient ceramics. *Nature*, Springer, v. 202, n. 4936, p. 1032–1033, 1964.
- ANGULO, R. J.; LESSA, G. C.; SOUZA, M. C. de. A critical review of mid-to late-holocene sea-level fluctuations on the eastern brazilian coastline. *Quaternary science reviews*, Elsevier, v. 25, n. 5-6, p. 486–506, 2006.
- ANTAO, S. The crystal structure of a biogenic aragonite from the nacre of an ammonite shell. *RSC Advances*, Royal Society of Chemistry, v. 2, n. 2, p. 526–530, 2012.
- BAFFA, O. O método de datação arqueológica por ressonância paramagnética eletrônica. *Rev. do Museu de Arqueologia e Etnologia, São Paulo*, v. 2, p. 151–160, 1997.
- BOWMAN, S. *Radiocarbon dating*. [S.l.]: Univ of California Press, 1990. v. 1.
- BOYLE, R. Experiments and considerations upon colours with observations on a diamond that shines in the dark. *Henry Herringham, London*, 1664.
- CAMPOS, L. L. Termoluminescência de materiais e sua aplicação em dosimetria da radiação. *Cerâmica*, 1998.
- CANO, N. F. et al. TL dating of sediments from ilha do mel, brazil. *Quaternary international*, Elsevier, v. 306, p. 137–145, 2013.
- CHATEIGNER, D.; HEDEGAARD, C.; WENK, H.-R. Mollusc shell microstructures and crystallographic textures. *Journal of Structural Geology*, Elsevier, v. 22, n. 11-12, p. 1723–1735, 2000.
- DEBLASIS, P. et al. Sambaquis e paisagem: dinâmica natural e arqueologia regional no litoral do sul do brasil. *Arqueologia suramericana*, v. 3, n. 1, p. 29–61, 2007.
- ENGİN, B. et al. ESR dating of soma (manisa, west anatolia–turkey) fossil gastropoda shells. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms*, Elsevier, v. 243, n. 2, p. 397–406, 2006.
- GASPAR, M. *Sambaqui: arqueologia do litoral brasileiro*. [S.l.]: Zahar, 1999.
- GOZZI, G.; TATUMI, S. H. Novo método de datação por termoluminescência. *Boletim Técnico da Faculdade de Tecnologia de São Paulo, São Paulo*, v. 8, p. 24–28, 2000.
- GRISCOM, D.; BELTRAN-LOPEZ, V. ESR spectra of limestones from the cretaceous-tertiary boundary: Traces of a catastrophe. *Adv. ESR Appl*, v. 18, p. 57–64, 2002.

- GRÜN, R. Electron spin resonance (esr) dating. *Quaternary International*, Elsevier, v. 1, p. 65–109, 1989.
- GUIMARÃES, G. M. et al. Preservação de sambaquis: Turismo como vetor em tubarão-sc, brasil/preservation of shell-mounds: Tourism as a vector in tubarão-sc, brazil. *ROSA DOS VENTOS-Turismo e Hospitalidade*, v. 10, n. 1, 2017.
- HAZEN, R. et al. High-pressure crystal chemistry and amorphization of α -quartz. *Solid State Communications*, Elsevier, v. 72, n. 5, p. 507–511, 1989.
- HENNIG, G. J.; GRÜN, R. Esr dating in quaternary geology. *Quaternary Science Reviews*, Elsevier, v. 2, n. 2-3, p. 157–238, 1983.
- HUNTLEY, D. On the zeroing of the thermoluminescence of sediments. *Physics and Chemistry of Minerals*, Springer, v. 12, n. 2, p. 122–127, 1985.
- HURT, W. R. *The interrelationships between the natural environment and four sambaquis, coast of Santa Catarina, Brazil*. [S.l.]: Indiana University Museum, 1974.
- IKEYA, M. *New applications of electron spin resonance: dating, dosimetry and microscopy*. [S.l.]: World Scientific, 1993.
- JAROSCH D., H. G. *Tschermaks mineralogische und petrographische Mitteilungen*, Springer, v. 35, p. 127, 1986.
- KRAUS, E. H. Dana's system of mineralogy. American Association for the Advancement of Science, II, n. 7th ed., p. 182, 1951.
- LIRITZIS, I. et al. *Luminescence dating in archaeology, anthropology, and geoarchaeology: an overview*. [S.l.]: Springer, 2013.
- MARTIN, L.; SUGUÍO, K.; FLEXOR, J.-M. Informações adicionais fornecidas pelos sambaquis na reconstrução de paleolinhas de praia quaternária: exemplos da costa do brasil. *Revista de Pré-História*, v. 6, p. 128–147, 1984.
- MARTINS, C. *Farol de Santa Marta: a esquina do Atlântico*. [S.l.]: Editora Garapuvu, 1997.
- MCKEEVER, S. Thermoluminescence in quartz and silica. *Radiation Protection Dosimetry*, Oxford University Press, v. 8, n. 1-2, p. 81–98, 1984.
- MCKEEVER, S. W.; MOSCOVITCH, M.; TOWNSEND, P. D. Thermoluminescence dosimetry materials: properties and uses. 1995.
- MUSILEK, L.; KUBELIK, M. Thermoluminescence dating. *DC Creagh, & DA Bradley, Radiation in Art and Archaeometry*, p. 101–128, 2000.
- NEWPORT. Oriel product training. solar, uv and layer, ozone and data, spectral irradiance.
- POCKETT, J.; BELUSKO, M. A review of heat-reflective paints. In: . [S.l.: s.n.], 2010.
- PRESCOTT, J.; STEPHAN, L. The contribution of cosmic radiation to the environmental dose for thermoluminescence dating. latitude, altitude and depth dependences. In: *Pact*. [S.l.: s.n.], 1982. v. 6, p. 17–25.

SKINNER, A. F. Dating of marine aragonite by electron spin resonance. *Quaternary Science Reviews*, Elsevier, v. 7, n. 3-4, p. 461–464, 1988.

SUGUIO, K. et al. Flutuações do nível relativo do mar durante o quaternário superior ao longo do litoral brasileiro e suas implicações na sedimentação costeira. *Revista Brasileira de Geociências*, v. 15, n. 4, p. 273–286, 1985.

VICHAIDID, T.; YOUNGCHUAY, U.; LIMSUWAN, P. Dating of aragonite fossil shell by esr for paramagnetic species assignment of mae moh basin. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms*, Elsevier, v. 262, n. 2, p. 323–328, 2007.

WATANABE, S. *Propriedades de termoluminescência do LiF: Mg*. Tese (Doutorado) — Universidade de São Paulo, 1969.

WATANABE, S.; SENGUPTA, D. Datação de cerâmicas arqueológicas com as técnicas de termoluminescência ópticamente estimulada (osl) e ressonância paramagnética eletrônica (esr). *Revista do Museu de Arqueologia e Etnologia*, p. 161–166, 1997.

WINTLE, A. G. Anomalous fading of thermo-luminescence in mineral samples. *Nature*, Springer, v. 245, n. 5421, p. 143–144, 1973.

INSTITUTO DE PESQUISAS ENERGÉTICAS E NUCLEARES
Diretoria de Pesquisa, Desenvolvimento e Ensino
Av. Prof. Lineu Prestes, 2242 – Cidade Universitária CEP: 05508-000
Fone/Fax(0XX11) 3133-8908
SÃO PAULO – São Paulo – Brasil
<http://www.ipen.br>

**O IPEN é uma Autarquia vinculada à Secretaria de Desenvolvimento, associada
à Universidade de São Paulo e gerida técnica e administrativamente pela
Comissão Nacional de Energia Nuclear, órgão do
Ministério da Ciência, Tecnologia, Inovações e Comunicações.**