UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO
INSTITUTO DE GEOCIÊNCIAS

**SENSIBILIDADE DA LUMINESCÊNCIA COMO
INDICADOR DA HISTÓRIA TÉRMICA E
DEPOSICIONAL DO QUARTZO**

André Oliveira Sawakuchi

TESE DE LIVRE-DOCÊNCIA

SÃO PAULO
2011

AGRADECIMENTOS

Em um dia de 1998 ou 1999, o meu irmão Gabriel Oliveira Sawakuchi, estudante de Física, chegou ao CRUSP dizendo que ia fazer iniciação científica com thermoluminescência do quartzo, sob orientação da Profa. Emico Okuno (IF-USP). Coincidência ou não, acabei utilizando métodos de datação por luminescência durante o meu mestrado. Em 2006, Gabriel me apresentou à Regina Kalchgruber, especialista em datação por luminescência, que estava interessada em colaborar com pesquisadores da área das Geociências. Kalchgruber supervisionou um pós-doutoramento que realizei no *Radiation Dosimetry Laboratory (Oklahoma State University)*, se tornou Regina DeWitt, mas continua sendo a Ginni, com a qual continuo aprendendo. Ao Michael W. Blair e família, agradeço toda a hospitalidade e disponibilidade durante a minha visita no *Los Alamos National Laboratory* para a realização de análises de luminescência em grãos individuais de quartzo. Meus sinceros agradecimentos ao Carlos Guedes (Sprinter), que foi facilmente convencido a visitar o *Radiation Dosimetry Laboratory*, após saber que Stillwater era um ótimo lugar para se jogar basquete. Sua eficiência e espírito colaborativo produziram as eras pré- e pós-Carlos Guedes no nosso grupo. Ao Rodolfo Carlos Mineli Pinquê por todo o trabalho realizado na Bacia de Tucano e por ter feito o esforço de estender a sua estadia no Canadá para a realização de medidas LOE na *Carleton University (Ottawa)*. Ao Gabriel e à Mary Davies, sou novamente grato por terem recebido o Rodolfo no laboratório e por hospedá-lo e alimentá-lo com *maple syrup* no lugar de jambú. Ao Renato Paes de Almeida, meu monitor do curso de Geologia Histórica e do Brasil em 1999 e agora meu vizinho junto com Lili e Henrique, obrigado pelo incentivo, entusiasmo, conselhos e por nos levar ao Tucano, que deu origem ao Capítulo 5 desta Tese. Aos colaboradores diretos dos artigos que compõem a Tese: ao Frederico Meira Faleiros, pelos dados de inclusões fluidas e apoio com a geologia das nossas rochas fontes; ao Professor Paulo César Fonseca Giannini, é tanto tempo de convivência e aprendizado que fica difícil mencionar algo específico, mas o LEGAL vem aí; ao Daniel Rodrigues do Nascimento Junior (Pegmatito), ator da epopéia da Ilha Comprida; à colega de Geologia e Judô Thais Nogueira Hyppolito, por ter ido lá do outro lado buscar a amostra de alta pressão e baixa temperatura; ao Vinícius Ribau Mendes e André Zular, pelas areias de Santa Catarina. Muitas idéias apresentadas nesta Tese surgiram de conversas sem compromisso mantidas nos corredores do IGc, laboratórios, no Café ou no CEPEGE, com Claudio Riccomini, Marlei Antônio C. Chamani (Trilô), Carlos Henrique Grohmann de Carvalho, Daniel Atencio, Thomas Fairchild, Rosa Maria da S. Bello, Ginaldo Ademar da C. Campanha, Lucas V. Warren, Ana Paula B. Tanaka, Francisco William da Cruz Junior (Chico Bill), Cristiano M. Chiessi e Ivo Karman. À Marly Babinski o meu obrigado pelo incentivo, conselhos e “modelos” para elaboração desta Tese. Ao Paulo Roberto dos Santos pelo apoio em entregar esta Tese ainda este ano. À Veridiana Teixeira de Souza Martins por me substituir nas reuniões da Comissão de Graduação durante o *sprint* final. Aos colegas de turma que continuam por perto: Paula Garcia Carvalho do Amaral (Pi), Sérgi Aracy William de O. Rodrigues, Frederico B. Meira Faleiros e Carlos Henrique Grohmann de Carvalho (Guano). Não posso deixar de citar o intenso convívio com os meus orientados de Graduação e Pós-Graduação, em ordem cronológica de aparecimento: Sheila S. do Carmo, Nikolai Ojevan Presto, Jorge Emanuel dos Santos Nóbrega, Manuela Pinheiro Ferreira, Diego Fróes e Souza, Rodolfo Carlos Mineli, Sara Ferreira Nomura, Alexandra Fernandes Oliveira, André Zular, Johanna Mendez Duque, Lina Akiko Araki, Diego Marra de Oliveira. Ao Isaac Jamil Sayeg, Vitor Ângelo Paulino Aguiar, Elaine Sinfrônio, Jordana Zampelli e Thais Rossi pelo dia-a-dia nos LabMEV, LabSed e LabPetro. Ao pessoal da Gráfica do IGc, José Charles Bronson, Henrique, Claudionor e Edimir. À minha mãe Eurides Oliveira Sawakuchi, ao meu irmão Henrique Oliveira Sawakuchi, agora companheiro de pesquisa nos rios amazônicos, e à minha querida “Vovó” Judite por compreenderem a minha constante falta de tempo. À Ilana por todo amor e paciência diários, além da comida e café nestes últimos dias. Finalizo com a palavra que melhor simboliza estes meus últimos tempos: Ohaiô!

A Nelson Eisuke Sawakuchi
In memorian

A Lucas Davies Sawakuchi
Que acabou de chegar!

ÍNDICE

5 **Apresentação**

7 **Capítulo 1**

Luminescência aplicada às Geociências: histórico e contexto atual

Conceitos fundamentais

Termoluminescência (TL) e luminescência opticamente estimulada (LOE)

TL e LOE do quartzo

Estrutura cristalina e tipos de defeitos no quartzo

Sensibilidade TL e LOE

18 **Capítulo 2** (p.261-272)

Fatores geológicos determinantes da sensibilidade de luminescência do quartzo

Sawakuchi, A.O., Blair, M.W., DeWitt, R., Faleiros, F.M., Hyppolito, T.N., Guedes, C.C.F. 2011. *Thermal history versus sedimentary history: OSL sensitivity of quartz grains extracted from rocks and sediments. Quaternary Geochronology* 6, 261-272.

19 **Capítulo 3** (p.51-58)

Sensibilidade TL como potencial geotermômetro

Sawakuchi, A.O., DeWitt, R., Faleiros, F.M. 2011. *Correlation between thermoluminescence sensitivity and crystallization temperatures of quartz: Potential application in geothermometry. Radiation Measurements* 46, 51-58.

20 **Capítulo 4**

Sensibilidade LOE de areias costeiras como indicador da atividade de tempestades na costa sudeste brasileira

Sawakuchi, A.O., Guedes, C.C.F., DeWitt, R., Giannini, P.C.F., Blair, M.W., Nascimento Jr., Faleiros, F.M. *Quartz OSL sensitivity as a proxy for Holocene storm activity in the southern Brazilian coast. Quaternary Geochronology* (submetido).

45 **Capítulo 5**

Sensibilidade LOE de arenitos das formações São Sebastião e Marizal, Bacia de Tucano Central (Cretáceo): *insights* sobre a dinâmica sedimentar de sistemas deposicionais fluviais

61 **Capítulo 6**

Definição do índice δ^sQ como medida padronizada da sensibilidade LOE

Guedes, C.C.F., Sawakuchi, A.O., DeWitt, R., Giannini, P.C.F., Mendes, V.R., Zular, A. *Quartz-to- $Al_2O_3:C$ sensitivity ratio (δ^sQ): definition and geological significance based on Brazilian sediments. Quaternary Geochronology* (submetido).

78 **Perspectivas futuras**

Apresentação

A abundância nas rochas fontes ígneas e metamórficas e sua elevada resistência química e física nas condições superficiais faz com que o quartzo seja um componente majoritário dos sedimentos terrígenos. No entanto, historicamente, o quartzo tem atraído pouco interesse dos pesquisadores da área de Geologia Sedimentar. Isto ocorre devido ao fato de este mineral ser considerado relativamente insensível aos processos geológicos em geral. Contudo, dois grandes temas ligados ao uso do quartzo no estudo de processos geológicos têm-se destacado nos últimos anos. O primeiro tema se refere ao uso de análises químicas de alta precisão e resolução espacial para medidas de impurezas do quartzo, tais como Al^{3+} e Ti^{4+} , as quais fornecem informações sobre velocidade e temperatura de cristalização. O segundo tema abrange a aplicação da luminescência opticamente estimulada (LOE ou *optically stimulated luminescence*, OSL) do quartzo para datação de sedimentos, método desenvolvido a partir da década de 1980, como desdobramento da aplicação da termoluminescência (TL) para datação de cerâmica arqueológica. A datação LOE tem promovido significativo avanço no entendimento da dinâmica de processos sedimentares. Estes dois temas relacionam-se entre si, pois as características TL e LOE do quartzo resultam de defeitos na estrutura cristalina, parte dos quais são gerados pela incorporação de impurezas como Al^{3+} e Ti^{4+} . A formação destes defeitos ou a sua ativação como centros de luminescência dependem da história térmica, representada pela temperatura de cristalização e aquecimentos posteriores, e da história de irradiação do quartzo, representada pela exposição do cristal à radiação ionizante ambiental e luz solar. A exposição de grãos de quartzo à luz solar ocorre principalmente durante o transporte sedimentar. Assim, processos geológicos associados à história térmica e deposicional do quartzo estariam registrados nas suas características de luminescência. Dentre as características de luminescência do quartzo, a sensibilidade da luminescência destaca-se como propriedade promissora para o desenvolvimento de aplicações à Geologia, pois grãos de quartzo com histórias térmica e/ou de irradiação distintas podem apresentar variações de sensibilidade de diversas ordens de magnitude. No entanto, o significado geológico desta ampla variação encontra-se ainda em debate. Assim, o entendimento dos controles naturais sobre a sensibilidade da luminescência do quartzo é a questão fundamental para a sua aplicação no estudo de processos geológicos.

Esta Tese de Livre-Docência visa contribuir para a compreensão do significado geológico da sensibilidade TL e LOE do quartzo. A partir dos resultados obtidos, são propostas aplicações da sensibilidade TL e LOE para estimativas de paleotemperaturas e grau de retrabalhamento sedimentar, as quais estão relacionadas a diversas questões da

Geologia Sedimentar. Estimativas de paleotemperaturas são importantes, por exemplo, para estudo da geração de hidrocarbonetos. Já o grau de retrabalhamento sedimentar fornece informações sobre a distância do sítio deposicional às áreas fontes e a dinâmica de sistemas deposicionais. Esta Tese é estruturada por um conjunto de artigos sobre a sensibilidade da luminescência do quartzo. Dois destes artigos foram publicados no ano de 2011 enquanto que os demais encontram-se em processo de revisão para publicação. O Capítulo 1 apresenta um breve histórico sobre as aplicações da TL e LOE às Ciências da Terra e conceitos fundamentais sobre a TL e LOE do quartzo. O Capítulo 2 inclui o artigo *“Thermal history versus sedimentary history: OSL sensitivity of quartz grains extracted from rocks and sediments”* (Sawakuchi et al., 2011, *Quaternary Geochronology*), que compara a sensibilidade da luminescência herdada do tempo de residência do quartzo nas suas rochas fontes primárias (ígneas e metamórficas) com a sensibilidade adquirida durante o transporte sedimentar. Esta questão é fundamental para o uso do sinal de luminescência como indicador de retrabalhamento sedimentar. O Capítulo 3 investiga a correlação entre a sensibilidade TL e temperaturas de cristalização do quartzo, visando ao desenvolvimento de um geotermômetro TL. Os resultados deste estudo são descritos no artigo *“Correlation between thermoluminescence sensitivity and crystallization temperatures of quartz: Potential application in geothermometry”* (Sawakuchi et al., 2011, *Radiation Measurements*). No Capítulo 4, o artigo *“Quartz OSL sensitivity as a proxy for Holocene storm activity in the southern Brazilian coast”* (Sawakuchi et al., submetido, *Quaternary Geochronology*) envolve um estudo de caso onde a sensibilidade LOE do quartzo é empregada como indicador de mudanças climáticas holocênicas registradas por meio de variações do grau de retrabalhamento de areias costeiras. O Capítulo 5 *“Sensibilidade LOE de arenitos das formações São Sebastião e Marizal, Sub-Bacia de Tucano Central (Cretáceo): insights sobre a dinâmica sedimentar de sistemas deposicionais fluviais”* abrange um estudo exploratório sobre o uso da luminescência para estudo de unidades sedimentares antigas. O artigo *“Quartz-to- $Al_2O_3:C$ sensitivity ratio (δ^sQ): definition and geological significance based on Brazilian sediments”* (Guedes et al., submetido, *Quaternary Geochronology*), que compõe o Capítulo 6, discute os diversos métodos que têm sido utilizados para o cálculo da sensibilidade LOE e propõe a adoção de um índice padrão para medida da sensibilidade LOE do quartzo. Isto é necessário para comparação de dados de sensibilidade obtidos em diferentes equipamentos e condições de medida. Este capítulo também discute o significado geológico da variação regional da sensibilidade LOE padrão (δ^sQ) de sedimentos costeiros brasileiros. Por fim, são apresentadas as perspectivas futuras da pesquisa sobre aplicações da luminescência de minerais às Geociências.

Capítulo 1

1.1. Luminescência aplicada às Geociências: histórico e contexto atual

O fenômeno da luminescência foi descrito por Sir Robert Boyle em 1664 a partir de experimento sobre o aquecimento de cristal de diamante (Yukihara & McKeever, 2011). Três séculos se passaram até que trabalhos sobre o uso da termoluminescência para estudo de processos geológicos fossem divulgados de modo mais amplo na década de 1960 (Johnson, 1963, 1966; Macdiarmid, 1963). Grandes saltos da pesquisa sobre a luminescência de minerais ocorreram em 1964, com o artigo de Aitken *et al.* (1964) sobre a datação TL de cerâmica arqueológica publicado na revista *Nature*; em 1985, com a proposta de datação de sedimentos por LOE (Hurtley *et al.*, 1985); e em 1998, com a consolidação da datação LOE pela apresentação do protocolo SAR (*Single-Aliquot Regeneration*) para estimativa de dose acumulada de radiação em quartzo (Murray *et al.*, 1997; Murray & Roberts, 1998). Sínteses sobre o desenvolvimento histórico e sobre os procedimentos da datação por luminescência são apresentadas por Aitken (1985, 1998) e Wintle (2008a,b). A datação por luminescência é o único método estabelecido capaz de fornecer idades de deposição de sedimentos terrígenos e o seu surgimento tem proporcionado grande progresso no entendimento da dinâmica de processos sedimentares. Esta exclusividade da datação por luminescência impulsionou a formação de diversos grupos de pesquisa dedicados à luminescência de materiais geológicos, com destaque para grupos de pesquisa da Dinamarca (*The Nordic Laboratory for Luminescence Dating, Aarhus University*), Estados Unidos (*Radiation Dosimetry Laboratory, Oklahoma State University*), Reino Unido (*Aberystwyth Luminescence Research Laboratory, Aberystwyth University*) e Austrália (*OSL Dating Laboratory, Australian National University*). A luminescência de minerais é uma área emergente da Ciência, que tem integrado pesquisadores das Geociências, Arqueologia e Física do Estado Sólido. O avanço recente desta área do conhecimento é demonstrado pelo crescimento acelerado da quantidade de artigos publicados em periódicos especializados (Figura 1.1).

Figura 1.1. Artigos sobre luminescência do quartzo publicados entre 1993 e 2011 em periódicos indexados na base de dados ScienceDirect (www.sciencedirect.com). Os gráficos representam artigos cujos títulos contêm as palavras “*luminescence and quartz*” (A) e “*OSL (optically stimulated luminescence) and quartz*” (B). Tendência de crescimento acelerado inicia-se a partir da publicação do protocolo SAR de datação LOE em quartzo (Murray & Roberts, 1998).

A pesquisa para o aperfeiçoamento da datação por luminescência proporcionou a busca de novas aplicações da luminescência às Geociências. As aplicações aventadas são baseadas na relação entre processos geológicos e fenômenos térmicos e de radiação que afetam a luminescência de minerais. Dentre as propostas de novas aplicações da luminescência às Geociências, podem ser citadas termocronologia de baixas temperaturas (Grün *et al.*, 1999; Herman *et al.*, 2010; Herman *et al.*, 2011), correlação estratigráfica (Hardy & Lamothe, 1997) e análise de proveniência sedimentar (Tokuyasu *et al.*, 2010; Lü & Sun, 2011). Os avanços no campo da geocronologia envolvem a datação de eventos magmáticos (Tsukamoto *et al.*, 2011), de movimento de falhas (Spencer *et al.*, 2011) e exposição de superfícies (Habermann *et al.*, 2000; Laskaris *et al.*, 2011). A possibilidade de medidas *in situ*, que não requerem a preparação de amostras, e a relativa portabilidade dos instrumentos de medida tornam a luminescência vantajosa em relação a outros métodos analíticos. Assim, grupos de pesquisa têm buscado o desenvolvimento de equipamentos para medidas *in situ*, visando, por exemplo, à datação da superfície do planeta Marte (Jain *et al.*, 2006; Kalchgruber *et al.*, 2007).

1.2. Conceitos fundamentais

1.2.1. Termoluminescência e luminescência opticamente estimulada

A luminescência ocorre quando certos materiais que foram previamente submetidos à radiação ionizante (ex. radiação alfa, beta, gama, raios-X) são expostos a um agente excitante. A termoluminescência (TL) e a luminescência opticamente estimulada (LOE) têm como agentes excitantes, respectivamente, calor ou luz. A teoria de banda dos sólidos é a base para elaboração de modelos que explicam a TL/LOE (Figura 1.2). A radiação ionizante cria pares elétron-buraco que se movem nas bandas de condução e valência e podem ser capturados em defeitos na rede cristalina do material. Esses defeitos são, em geral, níveis localizados de energia na banda proibida e são chamados de armadilhas de elétrons e centros de recombinação. O fornecimento de energia térmica ou óptica ao sistema, de forma controlada, aumenta a probabilidade dos portadores de cargas (elétron ou buracos) escaparem de suas respectivas armadilhas. Dessa forma, as cargas promovidas à banda de condução ou valência transitam livremente pelo cristal podendo ser recapturadas ou recombinarem-se com sua parte contrária. Dessa recombinação resulta a liberação de energia através da emissão de luz, proporcionando o fenômeno da luminescência. A luz emitida pode ser detectada e amplificada através de uma fotomultiplicadora. Apesar da intensidade da emissão de luz ser em geral proporcional à quantidade ou dose absorvida de radiação ionizante a que o material foi previamente exposto, a intensidade de luz também está relacionada aos defeitos no retículo cristalino do material. Os defeitos no retículo cristalino responsáveis pela TL e LOE são formados pela incorporação de íons estranhos (impurezas) a determinado cristal ou pela ausência dos íons principais (vacâncias).

Figura 1.2. Representação esquemática da teoria de banda dos sólidos e do fenômeno da luminescência. A) Exposição à radiação ionizante e geração de elétrons livres e buracos, os quais são aprisionados em armadilhas na banda proibida. B) Estado metaestável com elétrons e buracos aprisionados em armadilhas. C) Elétrons liberados

de suas armadilhas por estímulo se recombinam com buracos e promovem emissão de luz. Adaptado de Yukihiro & McKeever (2011).

Na TL, a luz emitida é representada em termos da temperatura de estimulação enquanto que, na LOE, utiliza-se a representação em função do tempo de estimulação (Figura 1.3). No caso da LOE, a amostra é estimulada por feixe de luz com comprimento de onda distinto daquele da luz emitida pelo material e que será registrada na fotomultiplicadora.

Figura 1.3. Configuração básica de um sistema para medidas TL e LOE. Após ser exposta à radiação ionizante, a amostra pode ser estimulada por calor ou LEDs (*Light-emitting Diode*) com emissão em determinada faixa do espectro de luz, usualmente, na faixa do verde, azul ou infravermelho. A luz emitida pela amostra é registrada por uma fotomultiplicadora, em função da temperatura (TL) ou do tempo de estimulação pelos LEDs (LOE). O uso de um filtro impede que a luz dos LEDs seja registrada pela fotomultiplicadora.

1.2.2. TL e LOE do quartzo

A TL do quartzo apresenta uma curva de emissão de luz com picos (Figura 1.4). A maior emissão de luz em intervalos restritos de temperatura indica a concentração de armadilhas com determinados níveis de energia de excitação. As temperaturas correspondentes aos picos de emissão de luz são proporcionais à energia necessária (energia de ativação) para liberação de elétrons das suas respectivas armadilhas. Picos

TL com temperaturas de aproximadamente 110°C e 325°C, obtidos sob taxas de aquecimento de 5°C/s, são característicos do quartzo, apesar de diversos outros picos serem relatados (Preusser *et al.*, 2009). A curva LOE do quartzo, obtida sob estímulo constante, apresenta decaimento exponencial da intensidade da luz emitida (Figura 1.4). Sob estímulo crescente, a LOE do quartzo também exhibe picos de emissão de luz, de modo análogo ao exibido pela curva TL. Isto indica que a LOE resulta de armadilhas com tempos distintos de resposta ao estímulo, podendo indicar energias de ativação variáveis. Deste modo, a curva LOE também equivale à sobreposição das curvas de emissão de luz de armadilhas diferentes, as quais têm sido denominadas de componentes rápida (e/ou ultra-rápida), média e lenta, de acordo com a duração do estímulo necessário para sensibilização das armadilhas (Bulur *et al.*, 2000). Não há consenso sobre o número de componentes LOE do quartzo, de modo que 3 a 5 componentes têm sido descritas (Jain *et al.*, 2003). A TL e LOE são fenômenos relacionados entre si. No caso do quartzo, a componente LOE rápida estaria associada ao pico TL de 325°C (Wintle & Murray, 1999), e ambos representariam o mesmo grupo de defeitos cristalinos.

Figura 1.4. Curvas TL (F45), obtida sob taxa de aquecimento de 5°C/s, e LOE (ICL7B), obtida a 125°C, sob estímulo por LED azul (470nm) com 31mW/cm² de potência. Amostras de quartzo extraídas de veio hidrotermal (F45) e de areias costeiras (ICL7B).

1.2.3. Estrutura e tipos de defeitos no quartzo

O quartzo (SiO₂) abrange duas variedades cristalográficas, sendo uma de baixa temperatura (quartzo-α) e outra de alta temperatura (quartzo-β). O quartzo-β é estável somente em temperaturas acima de 573°C (a 105 MPa), de modo que todo quartzo sob condições de temperatura e pressão atmosférica equivale a quartzo-α. Um cristal ideal de

quartzo é formado exclusivamente por tetraedros de SiO_4 interligados, formando estruturas de prisma hexagonal ou romboédrico, com a inclinação do eixo cristalográfico c em relação à posição vertical (Deer *et al.*, 2004). No entanto, o excesso ou ausência (vacâncias) dos seus constituintes fundamentais (Si e O) em posições específicas do retículo cristalino ou a incorporação de elementos estranhos (impurezas) produzem grande quantidade de defeitos na estrutura do quartzo. Vacâncias de oxigênio são os defeitos intrínsecos mais comuns no quartzo. Defeitos extrínsecos envolvem a incorporação de impurezas pela substituição de íons Si^{4+} por íons como Al^{3+} , Fe^{3+} , Ge^{4+} , Ti^{4+} e P^{5+} . Esta substituição pode gerar desequilíbrio de cargas e permitir a captura de elétrons ou cátions, tais como Li^+ , Na^+ , H^+ , K^+ , Ag^+ e Cu^+ , para compensação de cargas. Cátions monovalentes com ligações fracas aos seus sítios podem mover-se, principalmente ao longo do eixo cristalográfico c , e serem aprisionados em espaços do retículo cristalino, formando defeitos intersticiais. Tanto os defeitos intrínsecos quanto os extrínsecos formam as armadilhas responsáveis pela TL e LOE do quartzo.

A formação e destruição de defeitos no quartzo dependem das condições térmicas e de irradiação a que o cristal foi submetido. A incorporação de impurezas como Al^{3+} e Ti^{4+} (Dennen *et al.*, 1970; Wark & Watson, 2006) e a formação de vacâncias de oxigênio (Preusser *et al.*, 2009) são favorecidas pelo aumento da temperatura de cristalização do quartzo. Aquecimento e exposição do cristal à radiação ionizante podem provocar ainda a redistribuição de impurezas no retículo cristalino ou a produção de vacâncias de oxigênio, modificando a quantidade e os tipos de defeitos. Apesar da dinâmica de formação dos defeitos responsáveis pelos centros de luminescência ser complexa e apresentar diversas questões em aberto, a configuração dos defeitos de determinado cristal de quartzo relaciona-se à sua história térmica e de irradiação. Uma revisão sobre os defeitos cristalográficos relacionados à luminescência do quartzo é apresentada por Preusser *et al.* (2009).

1.2.4. Sensibilidade TL e LOE

A sensibilidade LOE corresponde à capacidade de determinado material em absorver a energia da radiação ionizante incidente e convertê-la em luz emitida mediante o fenômeno da luminescência. Ou seja, corresponde à intensidade de luz emitida para determinada dose de radiação absorvida. A dose de radiação absorvida é uma medida que quantifica a energia depositada no material, sendo representada pela unidade Gray ($1\text{Gy} = 1\text{Joule/kg}$).

A sensibilidade LOE do quartzo pode variar em mais de quatro ordens de magnitude (Sawakuchi *et al.*, 2011), que indica elevada variabilidade da quantidade e

eficiência dos defeitos no retículo cristalino responsáveis pela luminescência. A Figura 1.5 apresenta as curvas TL e LOE de amostras de quartzo com sensibilidades distintas. Ambas as amostras apresentam a mesma massa e receberam igual dose de radiação ionizante. Nota-se que a sensibilidade TL da amostra F45 e a sensibilidade LOE da amostra ICL7B são mais altas, pois apresentam maior emissão de luz em termos da dose de radiação recebida. A quantidade de luz emitida pode ser representada pela integral total ou de parte das curvas TL e LOE. Diversos modos de cálculo da sensibilidade TL ou LOE têm sido propostos. Os métodos de cálculo e a proposição de um índice padrão de sensibilidade LOE são discutidos no Capítulo 6.

Figura 1.5. Amostras de quartzo com sensibilidades TL e LOE distintas. TL medida sob taxa de aquecimento de 5°C/s e LOE medida a 125°C, com LED azul (470nm, 31mW/cm²).

O aquecimento (Bøtter-Jensen *et al.*, 1995) ou a exposição do quartzo à radiação ionizante, em laboratório (Yang & McKeever, 1990) ou na natureza (Pietsch *et al.*, 2008), alteram a sensibilidade de luminescência do quartzo. A alteração mais comum é o incremento de sensibilidade. A variação de sensibilidade devido aos procedimentos laboratoriais de medida da TL e LOE afeta a estimativa de dose de radiação acumulada, sendo a principal barreira para o desenvolvimento de protocolos robustos de datação por luminescência (Wintle & Murray, 1999; Wintle & Murray, 2006). A estimativa de dose acumulada constitui a medida fundamental da datação por luminescência. Por este motivo, a variação de sensibilidade do quartzo devido ao aquecimento ou irradiação tem sido intensamente estudada nas últimas décadas.

A influência da temperatura de cristalização sobre a formação dos defeitos que geram a luminescência do quartzo e o incremento da sensibilidade devido a eventos naturais de aquecimento ou irradiação são as relações fundamentais para o uso da luminescência como indicador de paleotemperaturas e grau de retrabalhamento sedimentar. A sensibilidade LOE do quartzo é significativamente incrementada por ciclos sucessivos de irradiação e fotoesvaziamento (Pietsch *et al.*, 2008). Na natureza, estes ciclos são representados pela alternância entre períodos de soterramento e de erosão. Durante o soterramento, a energia da radiação cósmica e da radiação ionizante proveniente de radionuclídeos naturais (U, Th e K) é depositada no quartzo. Em fase seguinte, a erosão provoca a exposição solar e a liberação da energia depositada (Figura 1.6).

Figura 1.6. Representação esquemática do incremento da intensidade do sinal da luminescência do quartzo por ciclos de irradiação e fotoesvaziamento. A) A energia derivada da radiação ionizante (α , β , γ e cósmica) é depositada em grãos protegidos da luz solar. B) A erosão provoca exposição solar de grãos com dose acumulada de radiação, gerando o seu fotoesvaziamento (LOE). C) Incremento do sinal LOE por ciclos sucessivos de soterramento (irradiação) – erosão (fotoesvaziamento). A luz emitida pelos grãos aumenta a cada ciclo.

A deposição de energia por exposição do quartzo à radiação ionizante natural é significativa para intervalo de tempo supranual enquanto que o fotoesvaziamento por exposição solar ocorre em segundos a minutos. Deste modo, a sensibilidade da luminescência relaciona-se tanto à sua história térmica (temperatura de cristalização e aquecimentos posteriores) quanto à sua história sedimentar, representada por ciclos de erosão e deposição. A influência da história térmica e sedimentar sobre a sensibilidade da luminescência do quartzo é discutida nos capítulos 2 e 3.

1.3. Referências

- Aitken, M. J., 1985. Thermoluminescence Dating. Academic Press, London, 359 pp.
- Aitken, M. J., 1998. An Introduction to Optical Dating. Oxford University Press, Oxford, 267 pp.
- Aitken, M.J., Tite, M.S., Reid, J., 1964. Thermoluminescence dating of ancient ceramics. *Nature* 202, 1032-1033.
- Bøtter-Jensen, L., Agersnap Larsen, N., Mejdahl, V., Poolton, N.R.J., Morris, M.F., McKeever, S.W.S., 1995. Luminescence sensitivity changes in quartz as a result of annealing. *Radiation Measurements* 24 (4), 535-541.
- Bulur, E., Bøtter-Jensen, L., Murray, A.S., 2000. Optically stimulated luminescence from quartz measured using the linear modulation technique. *Radiation Measurements* 32, 407-411.
- Deer, W.A., Howie, R.A., Wise, W.S., Zussman, J., 2004. Rock-Forming Minerals, (2nd edition), Framework Silicates: Silica Minerals, Feldspathoids and the Zeolites, The Geological Society, London, 4B.
- Dennen, W.H., Blackburn, W.H., Quesada, A., 1970. Aluminum in quartz as a geothermometer. *Contributions to Mineralogy and Petrology* 27, 332-342.
- Grün, R., Tani, A., Gurbanov, A., Koshchug, D., Williams, I., Braun, J., 1999. A new method for the estimation of cooling and denudation rates using paramagnetic centers in quartz: A case study on the Eldzhurtinskiy Granite, Caucasus. *Journal of Geophysical Research* 104, 17531-17549.
- Habermann, J., Schilles, T., Kalchgruber, R., Wagner, G.A., 2000. Steps towards surface dating using luminescence. *Radiation Measurements* 32(5-6), 847-851.
- Hardy, F., Lamothe, M., 1997. Quaternary basin analysis using infrared stimulated luminescence on borehole cores and cuttings. *Quaternary Science Reviews* 16, 417-426.
- Herman, F., Rhodes, E.J., Braun, J., Heiniger, L., 2010. Uniform erosion rates and relief amplitude during glacial cycles in the Southern Alps of New Zealand, as revealed from OSL-thermochronology. *Earth and Planetary Science Letters* 297(1-2), 183-189.
- Herman, F., Guralnik, B., Ankjaergaard, C., Murray, A., Jain, M., Preusser, F., Lowick, S., Rhodes, E., 2011. OSL as a new tool in low-temperature thermochronometry. 13th International Conference on Luminescence and Electron Spin Resonance Dating. Torun, Poland. Book of Abstracts, 81.

- Hurtley, D.J., Godfrey-Smith, D.I., Thewalt, M.L.W., 1985. Optical dating of sediments. *Nature* 313, 105-107.
- Jain, M., Murray, A.S., Bøtter-Jensen, L., 2003. Characterisation of blue-light stimulated luminescence components in different quartz samples: implications for dose measurements. *Radiation Measurements* 37, 441-449.
- Jain, M., Andersen, C.E., Bøtter-Jensen, L., Murray, A.S., Haack, H., Bridges, J.C., 2006. Luminescence dating on Mars: OSL characteristics of Martian analogue materials and GCR Dosimetry. *Radiation Measurements*, 41 (7-8), 755-761.
- Johnson, N.M., 1963. Thermoluminescence in contact metamorphosed limestone. *Journal of Geology*, 71:596-616.
- Johnson, N.M., 1966. Determination of magma temperatures from natural thermoluminescence. In: *Thermoluminescence of geological materials*. NATO Advanced Research Inst., Spoleto, 545-546.
- Kalchgruber, R., Blair, M.W., McKeever, S.W.S., Benton, E.R., Reust, D.K., 2007. Progress towards robotic in-situ dating of martian sediments using optically stimulated luminescence. *Planetary and Space Science* 55(14), 2203-2217.
- Laskaris, N., Liritzis, I., 2011. A new mathematical approximation of sunlight attenuation in rocks for surface luminescence dating. *Journal of Luminescence* 131(9), 1874-1884.
- Lü, T., Sun, J., 2011. Luminescence sensitivities of quartz grains from eolian deposits in northern China and their implications for provenance. *Quaternary Research* 76, 181-189.
- Macdiarmid, R.A., 1963. The application of thermoluminescence to geothermometry. *Economic Geology* 58, 1218-1228.
- Murray, A.S., Roberts, R.G., 1998. Measurement of the equivalent dose in quartz using a regenerative-dose single-aliquot protocol. *Radiation Measurements* 29, 503-515.
- Murray, A.S., Roberts, R.G., Wintle, A.G., 1997. Equivalent dose measurement using a single aliquot of quartz. *Radiation Measurements* 27, 171-184.
- Pietsch, T.J., Olley, J.M., Nanson, G.C., 2008. Fluvial transport as a natural luminescence sensitiser of quartz. *Quaternary Geochronology* 3(4), 365-376.
- Preusser, F., Chithambo, M.L., Götze, T., Martini, M., Ramseier, K., Sendezera, E.J., Susino, G.J., Wintle, A.G., 2009. Quartz as a natural luminescence dosimeter. *Earth-Science Reviews* 97(1-4), 184-214.
- Sawakuchi, A.O., Blair, M.W., DeWitt, R., Faleiros, F.M., Hyppolito, T.N., Guedes, C.C.F. 2011. *Thermal history versus sedimentary history: OSL sensitivity of quartz grains extracted from rocks and sediments*. *Quaternary Geochronology* 6, 261-272.
- Spencer, J., Hadizadeh, J., Gratier, J.-P., Doan, M.-L., 2011. Dating deep? Luminescence studies of fault gouge from the San Andreas Fault Zone 2.6 km beneath Earth's surface. 13th International Conference on Luminescence and Electron Spin Resonance Dating. Torun, Poland. Book of Abstracts, 190.
- Tokuyasu, K., Tanaka, K., Tsukamoto, S., Murray, A., 2010. The characteristics of OSL signal from quartz grains extracted from modern sediments in Japan. *Geochronometria* 37, 13-19.
- Tsukamoto, S., Duller, G.A.T., Wintle, A.G., Muhs, D., 2011. Assessing the potential for luminescence dating of basalts. *Quaternary Geochronology* 6(1), 61-70.
- Wark, D.A., Watson, E.B., 2006. TitanQ: a titanium-in-quartz geothermometer. *Contributions to Mineralogy and Petrology* 152, 743-754.

- Wintle, A.G., Murray, A.S., 1999. Luminescence sensitivity changes in quartz. *Radiation Measurements* 30(1), 107-118.
- Wintle, A.G., Murray, A.S., 2006. A review of quartz optically stimulated luminescence characteristics and their relevance in single-aliquot regeneration dating protocols. *Radiation Measurements* 41, 369–391.
- Wintle, A.G., 2008a. Luminescence dating: where it has been and where it is going. *Boreas* 37, 471-482.
- Wintle, A.G., 2008b. Fifty years of luminescence dating. *Archaeometry* 50(2), 276-312.
- Yang, X.H., McKeever, S.W.S., 1990. Point defects and the pre-dose effect in quartz. *Radiation Protection Dosimetry* 33 (1/4), 27-30.
- Yukihara, E.G., McKeever, S.W.S., 2011. *Optically Stimulated Luminescence: Fundamentals and Applications*. Wiley, 378p.

Capítulo 2

Fatores geológicos determinantes da sensibilidade de luminescência do quartzo

Sawakuchi, A.O., Blair, M.W., DeWitt, R., Faleiros, F.M., Hyppolito, T.N., Guedes, C.C.F. 2011. *Thermal history versus sedimentary history: OSL sensitivity of quartz grains extracted from rocks and sediments. Quaternary Geochronology* 6, 261-272.

Capítulo 3

Sensibiliade TL como potencial geotermômetro

Sawakuchi, A.O., DeWitt, R., Faleiros, F.M. 2011. *Correlation between thermoluminescence sensitivity and crystallization temperatures of quartz: Potential application in geothermometry. Radiation Measurements* 46, 51-58.

ISSN 1350-4487

Radiation Measurements

Editors-in-Chief

F. d'Errico, Yale University, U.S.A.

I.K. Bailiff, University of Durham, U.K.

Volume 46 Issue 1
January 2011

Associate Editors

ERIC BENTON
PAWEŁ OLKO
REUVEN CHEN
ADRIE BOS
LLUIS FONT

Consulting Editor

Stephen McKeever
Eugene Benton

JOURNAL COVERAGE

Nuclear Tracks

Thermoluminescence

Optically Stimulated Luminescence

Electron Spin Resonance

Space Radiation: Effects and Measurements

Radiation Detectors

Dating

Dosimetry, including Radon

Track Physics

Basic Physical Processes

<http://www.elsevier.com/locate/radmeas>

Capítulo 4

Sensibilidade LOE de areias costeiras como indicador da atividade de tempestades na costa sudeste brasileira

Quartz OSL sensitivity as a proxy for Holocene storm activity in the southern Brazilian coast

Sawakuchi¹, A.O., Guedes¹, C.C.F., DeWitt², R., Giannini¹, P.C.F.; Blair³, M.W.; Nascimento Jr¹, D.R., Faleiros⁴, F.M.

1-Departamento de Geologia Sedimentar e Ambiental, Instituto de Geociências, Universidade de São Paulo, Rua do Lago, 562, São Paulo-SP, Brazil - 05508-080 (andreas@usp.br).

2- Department of Physics, East Carolina University, Howell Science Complex, Rm C-209, 1000 E. 5th Street, Greenville, NC 27858, USA.

3 - Earth and Environmental Sciences Division, Los Alamos National Laboratory, EES-2, MS J495, Los Alamos, NM 8754, USA.

4- CPRM - Serviço Geológico do Brasil, Rua Costa, 55, São Paulo-SP, Brazil – 01304-010.

Abstract

Natural cycles of irradiation (burial) and bleaching (solar exposure during transport) increase the OSL (Optically Stimulated Luminescence) sensitivity of quartz sand grains. The relation between the OSL sensitivity and sediment transport allows discriminate quartz sand grains with different depositional histories. In this paper, we evaluate the variation of OSL sensitivity in quartz grains from the Ilha Comprida barrier, Southern Brazil. Changes in sensitivity during the barrier growth are controlled by the variation in the proportion of sands with contrasting depositional histories. The supply of high reworked bright sands increases during storm periods, as indicated by the positive correlation between sensitivity and heavy minerals concentration. In the Ilha Comprida barrier, the OSL sensitivity is a proxy for storm activity, indicating a striking increase in storm activity at 2 ka. This shift agrees with the northward expansion of the westerlies wind belt since the Middle Holocene, which favors the northward advance of Polar air masses, stimulating storm conditions in subtropical Brazil.

4.1. Introduction

Prograded coastal barriers formed by well sorted fine sands dominated by quartz are common features in tropical and subtropical zones such as that from Brazil and Australia. Finding paleoclimate proxies for these sedimentary deposits has been challenging due to its monotonous mineralogical composition and absence of organic materials. This is the case of the southern Brazilian coast that presents large Holocene prograded barriers with well preserved sets of sand ridges. Paleoclimate records for onshore (Behling *et al.*, 2004; Cruz *et al.*, 2006) and offshore (Chiessi *et al.*, 2008) regions of Southern Brazil have been obtained in the last couple of years. Paleoclimate proxies for coastal sands would fill a gap, allowing a more complete reconstruction of past climates in Southern Brazil. Essentially, paleoclimate proxies correspond to geological materials able to record changes in climate sensitive geological systems such as lakes, forests and caves. Currently, the intensity and direction of alongshore currents in the southern Brazilian barriers have a pronounced change when climate conditions shift from fair weather (southward currents) to storm weather (northward currents). Therefore, the sand provenance in these barriers would be climate sensitive and suitable to be used as a paleoclimate proxy.

The thermoluminescence (TL) and optically stimulated luminescence (OSL) are promising quartz provenance indicators. A provenance indicator based on quartz luminescence combined with sediment OSL dating would transform coastal barriers in paleoclimate records. Efforts to find a relationship between the TL/OSL characteristics and the provenance of quartz have been made during the last decades (Hashimoto *et al.*, 1989; Rink *et al.*, 1993; Rink, 1999; Rink, 2003; Preusser *et al.*, 2006; Choi *et al.*, 2006; Chithambo *et al.*, 2007; Keisars *et al.*, 2008; Pietsch *et al.*, 2008; Westaway, 2009; Tokuyasu *et al.*, 2010; Sawakuchi *et al.*, 2011; Fitzsimmons *et al.*, 2011; Tsukamoto *et al.*, 2011; Lü and Sun, 2011). However, the development of reliable TL/OSL provenance proxies has been difficulted by ambiguity in the geological significance of the luminescence properties of quartz.

Pioneer studies by Rink (1999; 2003) attempted to use the residual TL signal decay as a tracer for sediment transport in coastal systems. The gradual decay of the natural TL signal of quartz along transport routes allows to determine the direction of coastal currents as well as the source of sediment grains since their last burial episode (Rink, 1999; Rink, 2003). Keisars *et al.* (2008) estimated the residence time of sand grains in the swash zone through the calibration of the residual TL signal decay using laboratory bleaching experiments. In spite of this method is suitable to identify the source of sediments with a natural TL signal acquired during temporary burial, it is limited by the

depletion of the TL signal. In the coastal zone, this depletion would occur in timescales from hours to centuries (Rink, 2003). The residual TL signal is useful to outline the direction and source of sediments under transport in active depositional systems but it is not suitable for sediments that are not under transport or with completely depleted TL signal. Another approach is based on the increase of the quartz OSL sensitivity during sediment transport (Pietsch *et al.*, 2008). The OSL sensitivity is the light intensity emitted for a given radiation dose. As demonstrated by laboratory experiments, cycles of irradiation and bleaching enhance the OSL sensitivity of quartz (McKeever *et al.*, 1996; Li, 2002; Moska and Murray, 2006; Koul and Chougankar, 2007). During the sedimentary transport of quartz grains, these cycles correspond to periods of irradiation under burial after deposition followed by bleaching due to solar exposure by erosion. This sensitivity increase is supposed to be accumulative and irreversible in sedimentary systems, being able to record the sedimentary history of quartz grains.

Independently of the effect of other process on quartz OSL sensitivity, we hypothesize that in depositional environments with a dominant mode of transport and mixing between sediments with contrasting degree of reworking, the quartz OSL sensitivity could be a provenance indicator able to differentiate sediments with distinct depositional histories. The Ilha Comprida barrier, southeastern Brazilian coast, comprises relatively bright sands as demonstrated in dating studies by Sawakuchi *et al.*, (2008) and Guedes *et al.*, (2011a). The huge variation in the OSL sensitivity of these sands is attributed to the mixture of grains with different depositional histories regardless of the source rock for the quartz grains (Sawakuchi *et al.*, 2011). This would allow the discrimination between sediments with short and long depositional histories. In this paper, we evaluate the quartz OSL sensitivity in sands from the Ilha Comprida barrier. Its well defined depositional chronology (Sawakuchi *et al.*, 2008; Guedes *et al.*, 2011a) and sands with known source rocks (Guedes *et al.*, 2011b) make the Ilha Comprida barrier suitable to use the quartz OSL sensitivity as a proxy for provenance. The connection between sediment provenance and shifts in the coastal currents provoked by the swap from fair to storm weather would allow deduce past climate changes through the variation of quartz OSL sensitivity during the development of the Ilha Comprida barrier.

4.2. Study setting

According to Giannini *et al.* (2009), the Ilha Comprida is a Holocene sand barrier developed in a microtidal setting (Figures 4.1 and 4.2). It corresponds to a prograded barrier formed by beach and dune ridge alignments deposited since the Middle Holocene (Suguio and Martin, 1978; Sawakuchi *et al.*, 2008; Giannini *et al.*, 2009; Guedes *et al.*,

2011a). The climate in the Ilha Comprida barrier region is wet subtropical, with a mean annual precipitation of 1583 mm and a mean annual temperature of 21.1°C (IBGE, 1992; Geobrás, 1966; IPCC-DCC, 2000). The barrier is located in region of the South Atlantic Convergence Zone (SACZ) where Tropical air masses meet with Polar air masses, forming cold fronts that advance northward (Satyamurti *et al.*, 1998). Trade winds from east and northeast and associated swell wave systems prevail during the action of Tropical air masses. The northward migration of cold fronts takes bad weather conditions throughout the southern Brazilian coast, turning to south and southeast winds and swell wave systems (Seluchi and Marengo, 2000; Rodrigues *et al.*, 2004). These two swell wave systems generate alongshore currents with opposite directions. Yet, northeastward littoral drift dominated the barrier growth during the Holocene (Tessler, 1988; Nascimento *et al.*, 2008; Guedes *et al.*, 2011a). Wind conditions able to aeolian dunes building appeared only in the late stage of barrier progradation, at around 575±47 years ago (Sawakuchi *et al.*, 2008). The main eolian forms comprise foredunes and associated blowouts with lobes to NNW. Both forms developed in the seaward backshore zone, with short eolian transport of sands from the foreshore. A small dunefield with irregular barchanoid chains migrating to NNW evolved in the northern portion of the barrier. OSL ages indicate that the development of aeolian dunes by winds from south was episodic and followed an event of coastal erosion as indicated by beach ridges truncation. This points out to a transient morphodynamic shift of the barrier, which is attributed to the intensification of cold fronts since the Little Ice Age (Sawakuchi *et al.*, 2008).

The area inland the Ilha Comprida barrier is part of the Ribeira Belt (Campanha and Sadowski, 1999; Faleiros *et al.*, 2011), the major geological province of the onshore zone bordering the southeastern Brazilian coast. The Ribeira Belt comprises low- to high-grade metamorphic rocks, such as schists, mylonites, orthogneisses, paragneisses and granulites, and subordinate granites. Hydrothermal quartz veins occur within all these rocks. The Ribeira de Iguape River is the major watershed inland the Ilha Comprida barrier. It has an area of approximately 25,400 km² and an annual average water flow of 375 m³/s at its mouth (DAEE, 1998). The sediments derived from the Ribeira Belt reach the northern end of the Ilha Comprida barrier through the Ribeira de Iguape River. The Ilha Comprida sediments are very fine to fine well sorted sands with a high content of quartz (>90%). These sands have a heavy mineral assemblage with elevated proportions of amphibole, pyroxene, epidote, sillimanite, kyanite, staurolite, garnet, zircon and rutile (Nascimento Jr., 2008; Guedes *et al.*, 2011b), pointing to a primary provenance compatible with the rock assemblage outcropping in the adjacent onshore zone. Although, variations in the RZi (rutile to zircon ratio) index imply changes in sand provenance during the Ilha Comprida barrier evolution (Guedes *et al.*, 2011b). The Itajaí-Açu River and its

tributaries are the major watershed southward the Ilha Comprida barrier. This watershed has an area of approximately 15,500 km² (Schettini, 2002) and drains rocks of the Luís Alves Terrane, which is a small cratonic remnant that occurs south of the Ribeira Belt (Faleiros *et al.*, 2011). It is composed of Archaean-Paleoproterozoic orthopyroxene-bearing mafic to leucocratic orthogneisses, dominantly of intermediate composition (metaenderbite, metaopdalite, metaleuconorite), metamorphosed under granulite facies conditions (Basei *et al.*, 1998; Hartmann *et al.*, 2000). Minor quartzite and banded iron formation lenses are also present. The Itajaí-Açu River discharges in the Atlantic Ocean at around 230 km southward the Ilha Comprida barrier. The coastal zone between the Itajaí and Ribeira de Iguape rivers comprises only minor watersheds and the Babitonga, Guaratuba and Paranaguá bays, which act as hydraulic obstacles for the alongshore bedload transport.

Figure 4.1. The Ilha Comprida barrier and the Ribeira de Iguape River catchment, southeastern coast of Brazil.

Figure 4.2. Geomorphology of the Ilha Comprida barrier showed by aerial photographs from 1962, with the sampling sites for OSL sensitivity measurements. The geographical coordinates refer to the aerial photographs mosaic. The barrier is formed by alignments of eolian- and wave-deposited sandy ridges. OSL sensitivities of quartz single-grains were measured in samples identified in the map by ICL1, ICL1E, ICL3A, ICL3D and ICL9A.

4.3. Material and methods

4.3.1. Samples description and preparation

Five sediment samples (ICL1, ICL1E, ICL3A, ICL3D and ICL9A) and seven samples from source rocks that outcrop inland the barrier were prepared for OSL sensitivity measurements in quartz single-grains. The analyzed source rocks comprised hydrothermal quartz vein (VR3V), granite (VR12R), orthogneiss (VR5RO), paragneiss (VR4R), kyanite-garnet-muscovite-quartz schist (VR7R), migmatitic schist (VR5RP) and sericite-chlorite schist (VR13RF). A detailed description of these source rocks is presented in Sawakuchi *et al.* (2011). Thirty seven sediment samples collected from twenty two pits or natural outcrops in the Ilha Comprida barrier were prepared for OSL sensitivity measurements in multigrain aliquots. All sediment samples represent well sorted fine sands from beach and stabilized or active dune ridges. These samples were previously described and dated using the Single-Aliquot Regenerative protocol (Murray and Wintle, 2000; Wintle and Murray, 2006), with the results presented in Sawakuchi *et al.* (2008) and Guedes *et al.* (2011a).

Firstly, crushed rock samples and sediment samples were wet sieved. Quartz separates with 180-250 μm grain size for single grains and 120-150 μm grain size for multigrain aliquots were prepared by treatment with H_2O_2 27%, HCl 3.75%, HF 48-51% for

40 min, and subsequent density separation in sodium polytungstate solution with densities of 2.75 g/cm³ and 2.62 g/cm³.

4.3.2. Single-grain measurements

For this study, single-grain data were especially valuable to investigate the variability of OSL sensitivity within and between sediments and source rocks. Single-grain measurements were carried out on a Risø TL/OSL DA-15 system with single-grain attachment in the Los Alamos National Laboratory. A preliminary assessment of the OSL sensitivity of quartz single-grains from these samples is discussed in Sawakuchi *et al.* (2011). Single grains of quartz were deposited in aluminium discs with a 10 x 10 grid of pits that were 300 µm deep with a 300 µm diameter. Three single-grain discs per sample were prepared. The grains within each pit were checked under a stereoscopic microscope and only pits with pure quartz grains were used in the analysis. Empty pits and pits with non-quartz grains were excluded from the data analysis. This procedure ensured that all analyzed OSL signals were provided by single grains of quartz. The Risø reader used for single-grain analysis is equipped with a 532 nm green laser, nominally 50 W/cm² at the sample position, for optical stimulation of grains and a built-in beta source with a dose rate of 0.0139 Gy/s. The OSL signal was detected using a Hoya U-340 filter with transmission wavelength between 290 and 370 nm. The single-grain measurement sequence is described in Table 4.1. Linear Modulated OSL (LM-OSL) curves were acquired with a resolution of 0.2 s per data point after 100 Gy of beta radiation. A relatively high radiation dose was applied to facilitate the discrimination among grains with different sensitivities.

Step	Treatment
1	Bleach at 125°C (5°C/s) for 1s (90% power)
2	100Gy β irradiation
3	LM-OSL for 10s at 125°C (5°C/s) (ramp from 0 to 100% power)

Table 4.1. Measurement sequence used to evaluate the OSL sensitivity of single grains of quartz.

The OSL sensitivity of each quartz grain was obtained by integrating the total LM-OSL curve. LM-OSL measurements were helpful to ease the identification of components controlling the luminescence signal of the studied quartz grains. The background was

obtained from the LM-OSL curves of empty disc positions, which presented mean integral of 564 counts and standard deviation of 41 counts. The value of 687 counts that corresponds to the mean background plus three standard deviations was used to correct the LM-OSL curves and to identify dim grains. Grains with OSL signals smaller than 687 counts were considered as dim grains since they cannot be discriminated from the background.

4.3.3. Multigrain aliquots measurements

For the multigrain aliquots, subsamples of the same volume comprising about 400 grains were measured with a micro spoon and fixed to stainless steel cups using Silkospray. Four quartz aliquots were used to determine the OSL sensitivity of each sample. The aliquots were measured using an automated Risø TL/OSL DA-15 system equipped with a bialkali PM tube (Thorn EMI 9635QB) and Hoya U-340 filters (290-370nm) in the Radiation Dosimetry Laboratory at Oklahoma State University. The built-in $^{90}\text{Sr}/^{90}\text{Y}$ beta source gives a dose rate of $99.6 \pm 4.1 \text{ mGy/s}$. Continuous wave (CW) optical stimulation was carried out at 125°C during 100s, with blue LEDs (470nm), delivering 31 mW/cm^2 to the sample. The heating rate used was 5°C/s . CW-OSL was measured instead of LM-OSL focusing to use fast sensitivity measurements obtained through test dose of routine dating protocols. Table 4.2 presents the sequence of measurements used to determine the OSL sensitivity of the quartz multigrain aliquots. A feldspar test with infrared stimulation performed in all samples ensuring the effectiveness of quartz separation. The OSL sensitivity was obtained by integrating the first two seconds of the OSL decay curve while the background was determined by integrating the last ten seconds. The mean OSL sensitivities of each sample were used to build interpolation maps using the inverse distance weighted method (Shepard, 1968) as well as plotted against sample age. The OSL sensitivity errors were calculated through the Gaussian law of error propagation.

Step	Treatment
1	Bleach with CW-OSL at 125°C for 1000s with blue LEDs
2	3.98 Gy β irradiation ($99.6 \pm 4.1 \text{ mGy/s}$ for 40s)
3	Measurement of CW-OSL for 100s at 125°C with blue LEDs

Table 4.2. Steps used to measure the OSL sensitivity of multigrain aliquots.

4.4. Results

4.4.1. Sensitivity of quartz single-grains

The OSL sensitivities of quartz single grains extracted from the Ilha Comprida sands and inland source rocks have frequency distributions with positive asymmetry that vary by five orders of magnitude, ranging from 10^{-2} to 10^3 counts/sGy. Despite the high variability within samples, the percentiles of quartz sensitivity from the Ilha Comprida barrier sediments are approximately one order of magnitude higher than the percentiles of source rocks (Figure 4.3A). Orthogneiss (VR5RO) is the only source rock with high sensitivity similar to the sensitivity of sediments. However, this relatively high sensitivity source rock is diluted among all other low sensitivity source rocks. Thus, the comparison between quartz single-grains from source rocks and sediments shows that the sensitivity of sediments is significantly higher than the sensitivity of source rocks (Figure 4.3B). Regarding the sediment samples, no significant difference was observed in the OSL sensitivity of wave and wind-deposited sands.

Figure 4.3. A) Boxplots of OSL sensitivity of quartz single-grains from the Ilha Comprida barrier sediments and their main source rocks types. Source rock types are represented by hydrothermal quartz vein (VR3V), granite (VR12R), orthogneiss (VR5RO), paragneiss (VR4R), kyanite-garnet-muscovite-quartz schist (VR7R), migmatitic schist (VR5RP) and sericite-chlorite schist (VR13RF). Samples ICL1 and ICL3A correspond to wave-deposited sands (beach ridges) and samples ICL1E, ICL3D and ICL9A are from wind-deposited sediments (foredunes and blowouts). B) Boxplots of OSL sensitivity of quartz from source rocks and sediment samples grouped. The number of quartz grains of each sample is indicated above the upper whiskers.

Despite the higher sensitivity, the Ilha Comprida sands comprise a mixture of relatively dark and bright grains. Bright grains with sensitivity higher than 100 counts/sGy

represent less than three percent of the grains but can have a significant contribution to the sensitivity of multigrain aliquots. Figure 4.4 shows the distributions of light output among quartz single-grains from source rocks and sediments. Around 10% of the quartz grains from the Ilha Comprida sands contribute approximately 50-60% of the total luminescence while 10% of the grains extracted directly from the source rocks produce 55-65% of the total light output. Thus, a small proportion of quartz grains is responsible for a significant part of the luminescence signal of the studied sands and rocks, being in agreement with observations of other studies (Duller *et al.*, 2000; Murray and Wintle, 2002; Rhodes, 2007). Duller *et al.* (2000) demonstrated that only 5% of quartz grains in sands from coastal dunes in southern Africa provide 95% of the total light sum. In the studied sediment samples, 50% or the grains give approximately 85 to 90% of the luminescence. For the source rocks, 50% of the grains generate around 90 to 100% of the luminescence, indicating a higher proportion of relatively dim grains. This is a remarkable difference regarding the light emitted throughout quartz grains from the Ilha Comprida sediments and their source rocks.

Figure 4.4. Percentage of light sum originated from the proportion of decreasing bright grains from sediments and source rocks.

4.4.2 Sensitivity of quartz multigrain aliquots

The mean OSL sensitivities of the multigrain aliquots have a relatively high variation within the barrier, ranging from 7676 to 20130 counts/s/Gy, with errors from 2 to 10% of the mean. The OSL sensitivities of aeolian and wave deposited sands are similar (Figure 4.5), suggesting no significant influence of depositional processes on sensitivity. This agrees with the short sediment transport from the foreshore (wave deposited sands) to foredunes and blowouts (aeolian deposited sands). The standard deviation of the OSL sensitivities of each sediment sample varies from 1119 to 8536 counts/sGy, representing 10 to 54% of the mean sensitivity. Samples with higher mean sensitivities display a

tendency of increase in heavy mineral concentration as well as higher variation between aliquots sensitivities as demonstrated by standard deviation values (Figure 4.6). Despite the significant variation of OSL sensitivity within samples, we observe a decrease in sensitivity toward the northern portion of the barrier (Figure 4.7). The Ilha Comprida barrier grows across shore as well as alongshore (Guedes *et al.*, 2011a). The alongshore growth is dictated by the northward litoral drift as indicated by curved sand ridges pointing to northeast (Guedes *et al.*, 2011a). Thus, the age of sediment deposition decreases seaward and northward. As a consequence, the spatial variation in sensitivity is also temporal. The evaluation of sensitivity regarding the age of sediment deposition shows a remarkable shift at 2 ka from a pattern of relatively stable to high varied sensitivity. Cyclic and high amplitude changes in the mean sensitivity are observed from 2 ka to present. An abrupt change in sensitivity is observed during the transition between the Medieval Warm Period (MWP) and Little Ice Age (LIA) at around AD 1450. Both changes are also observed in the concentration of heavy minerals (Figure 4.8).

Figure 4.5. OSL sensitivities measured in aliquots of quartz from the Ilha Comprida barrier sands (A). There is no significant difference between the OSL sensitivities measured in eolian and wave deposited sands (B). M=mean, SD=standard deviation, N=number of samples.

Figure 4.6. Plots of the mean OSL sensitivity *versus* heavy minerals concentration (A) and mean sensitivity *versus* sensitivity standard deviation (B).

Figure 4.7. Spatial variation in OSL sensitivity within the Ilha Comprida barrier.

Figure 4.8. Temporal variation in OSL sensitivity and heavy minerals concentration in the Ilha Comprida barrier sands. OSL ages by Sawakuchi *et al.* (2008) and Guedes *et al.* (2011a). Heavy minerals concentrations by Guedes *et al.* (2011b). The time intervals of the Little Ice Age (LIA) and Medieval Warm Period (MWP) are shaded. U1, U2 and U3 represent periods with significant oscillation in sensitivity while S indicates a period with relatively stable sensitivity.

4.5. Discussion

4.5.1. Natural controls on quartz OSL sensitivity

The quartz luminescence depends on the type and content of point defects formed by vacancies of oxygen or silicon ions and by the incorporation of impurities such as aluminum and titanium (Preusser *et al.*, 2009). The formation of point defects and their effectiveness as luminescence centers is regulated by many geological factors. There is no consensus regarding the most important factor controlling the OSL sensitivity of quartz in nature. Studies attempting to interpret a provenance signal through quartz TL or OSL have been attributed the observed luminescence to three main factors: 1) the composition of fluids and melts from which quartz crystallizes (Rink *et al.*, 1993), which defines the

availability of impurities to be incorporated by quartz during crystallization; 2) the temperature of quartz formation and posterior heating events (Bøtter-Jensen *et al.*, 1995; Polymeris *et al.*, 2007; Sawakuchi *et al.*, 2011b) because higher temperatures favor the incorporation of impurities as well as the formation of intrinsic defects such as oxygen vacancies; 3) the irradiation history, including the irradiation during the lifetime of quartz in the parent rocks (Tsukamoto *et al.*, 2011) and cycles of irradiation and bleaching during the sediment transport (Pietsch *et al.*, 2008), both processes would activate non-luminescent centers and/or generate new ones. In summary, the OSL sensitivity depends on factors acting in the primary parent rocks (igneous and metamorphic rocks), before rock weathering and release of quartz grains to surface systems, and on factors acting in quartz grains during their transport in sedimentary systems. The key point to use the OSL sensitivity as an indicator of depositional history of quartz is to evaluate if the sensitivity increase during the sediment transport can be discriminated from the sensitivity inherited from primary parent rocks.

The primary origin of quartz has been evoked to explain the variability of quartz OSL sensitivity observed in sediments from New Zealand (Preusser *et al.*, 2006) and China (Zheng *et al.*, 2009). According to Westaway (2009), the OSL emissions relate with the quartz origin, which would influence the OSL sensitivity detected in specific wavelengths. The number of cycles of irradiation during temporary burial and subsequent bleaching by solar exposure when sediment is transported increases the OSL sensitivity of quartz. This conclusion was attained by Pietsch *et al.* (2008) through the study of the OSL sensitivity of quartz grains from the Castlereagh River that drains an area dominated only by volcanic and sedimentary rocks, minimizing the effect of quartz origin on the OSL sensitivity. In this setting, dim grains represented 75% of these grains while grains with initial detectable luminescent signal comprised 25% of the grains. The downstream increase in sensitivity in the Castlereagh River is represented by the conversion of dim to bright grains as well as by an increase in the sensitivity of grains with initial detectable luminescent signal. Only 10% of the grains do not increase their luminescence sensitivity while the sensitivity of 62% of the initial luminescent grains or around 15% of all grains increased linearly by two orders of magnitude until reaching a limit and becoming the brightest grains.

The igneous and metamorphic rocks rich in quartz crystallize from melts with high contents of elements such as Al and Ti, which are the main impurities substituting Si in quartz crystal lattice to form extrinsic point defects. Thus, the increase in quartz crystallization temperature that favors the incorporation of impurities would be the most important factor acting on parent rocks. It has been demonstrated that the increase in sensitivity due to sedimentary cycles can exceed the sensitivity inherited from parent

rocks (Pietsch *et al.*, 2008) even in sediments derived from multiple lithology types (Sawakuchi *et al.*, 2011). Exceptions should be made to sedimentary parent rocks, whose quartz grains will have a sensitivity inherited from previous sedimentary cycles (Fitzsimmons *et al.*, 2011), and to sediments eventually heated by contact with lava flows or by fault movement. These possibilities should be addressed before the interpretation of the OSL sensitivity signal of quartz as an indicator of sedimentary transport.

The mode of sediment transport, which determines the extent of sunlight exposure and possibly influences the increase in the OSL sensitivity of quartz, also has been evoked to explain the OSL sensitivity of quartz grains (Li and Wintle, 1992). However, Fitzsimmons *et al.* (2011) concluded that the nature of sunlight exposure during sediment transport is less important than source lithology for the OSL sensitization of quartz. Nevertheless, in this case the source lithology is represented by sandstones whose quartz grains were submitted to previous sedimentary cycles before their return to active sedimentary systems. Regarding the Ilha Comprida barrier, our data indicate that the type of sediment deposition does not affect significantly the OSL sensitivity of quartz. There is no significant difference between the sensitivities of wind- and wave-deposited sands, which is compatible with the short transport from the foreshore zone to the foredunes and blowouts in the backshore zone.

For provenance purposes, the quartz grains can be classified in two end members: 1. grains with a short depositional history whose sensitivity is still dominated by sensitivity inherited from parent rocks; 2. Grains with long depositional history with sensitivity surpassing that inherited from parent rocks. The “short” and “long” sedimentary histories are relative definitions that will depend on the sensitivity inherited from parent rocks and capacity of the sedimentary system to increase the sensitivity. The Ilha Comprida barrier is supplied by sands with contrasting depositional histories, which are suitable for discrimination using the quartz OSL sensitivity. Our single-grain data indicate that the top 30% of the grains in terms of brightness are responsible for more than 70% of the total luminescence of the Ilha Comprida sands. The proportion of these brightest grains controls the observed variation of OSL sensitivity of the Ilha Comprida barrier through time and therefore should more reliably record the relative contributions of the distal and proximal sediment sources.

4.5.2. *The provenance signal of quartz OSL sensitivity in the Ilha Comprida barrier and its use as a proxy for storming*

Dating studies demonstrated that the Ilha Comprida barrier sands are significantly bright being suitable to recover even small equivalent doses around $40 \pm 5 \text{ mGy}$ (Sawakuchi *et al.*, 2008). As it has been interpreted for the bright Australian sands (Fitzsimmons *et al.*, 2010), the high sensitivity of the Ilha Comprida barrier sands is due to their long sedimentary history. However, the sensitivity of quartz multigrain aliquots within the barrier differs by a factor of 3, with a variability of four orders of magnitude in the sensitivity of quartz single-grains. Thus, the Ilha Comprida sands would comprise a mixture of grains with different sedimentary histories and their high sensitivity is due to the presence of a significant content of bright grains. The sum sensitivity of quartz single-grains from these sands is significantly higher than the sensitivity of quartz from their primary source rocks, as would be expected due to the presence of grains with long depositional history. Our data show that the sensitivity distributions of quartz single-grains from sediments and source rocks are positive skewed, suggesting a power law relationship similar to that observed by Rhodes (2007) in aeolian and fluvial sands from Australia. This points out that the sedimentary reworking increases the sensitivity but keep the luminescence distribution inherited from source rocks.

In summary, single-grain data indicate that the Ilha Comprida barrier sands are made of a mixture of grains with contrasting depositional histories. The sediment dispersal in the Ilha Comprida barrier is controlled by a drift system alternating alongshore currents to southwest during fair weather times that shift to northeast during storm events. Geomorphological features indicate that the storm drift to northeast is more effective for sediment remobilization and deposition (Suguio and Martin, 1978; Giannini *et al.*, 2009; Guedes *et al.*, 2011a). The Holocene barriers of Southern Brazil comprise distal sediments with high coastal sedimentary reworking in addition to proximal sediments with short sedimentary history delivered to the coastal barriers directly by river catchments (Sawakuchi *et al.*, 2009). Sands with long sedimentary history can also derive from offshore zones from the outer shelf (Viana *et al.*, 1998a). Storm waves on the Brazilian shelf can rework sediments in water depth around 100m (Viana *et al.*, 1998b), making possible the transport of sands from the outer shelf to the shoreface or foreshore zones. For the Ilha Comprida barrier, proximal sediments are supplied by the Ribeira de Iguape River, the greatest drainage basin in the hinterland of the studied coast. The Ribeira de Iguape river mouth reaches the South Atlantic at the northern end of the Ilha Comprida barrier. Its sands are delivered to the Ilha Comprida barrier by the alongshore fair weather

drift to southwest. These fluvial sands have a relatively short depositional history because they are derived mainly from the weathering of igneous and metamorphic rocks. On the other hand, storm currents to northeast allows that distal sediments from southern coastal sectors and/or from the outer shelf reach the barrier. Sediments from the south can be transported for hundreds of kilometers of coastal segments, suffering multiple cycles of transport and temporary storage in the shelf and coastal plains until reach the Ilha Comprida barrier (Figure 4.9). This northward long distance sediment transport in the southern Brazilian coast is supported by stratigraphical (Lessa *et al.*, 2000), isotope (Mahiques *et al.*, 2008) and mineralogical (Sawakuchi *et al.*, 2009) data. Thus, sediments from south are transported for longer distances in wave-dominated coastal systems until their deposition in the Ilha Comprida barrier. Sediments from north are transported for shorter distances, with this transport being dominated by fluvial processes until their deposition in the barrier. The mixture of these sands with different depositional histories dictates the variability of the OSL sensitivity in the barrier. The multigrain aliquots in the Ilha Comprida barrier show a tendency of increasing OSL sensitivity with the elevation of heavy minerals concentration. Heavy mineral concentration in coastal sand barriers has been related to storm events (Woosley *et al.*, 1975; Roy, 1999; Buynevich *et al.*, 2004; Dougherty *et al.*, 2004). Thus, the correlation between heavy mineral concentration and OSL sensitivity in the Ilha Comprida sands support that the supply of brighter sands is related to storm currents. As a result, the OSL sensitivity of the Ilha Comprida barrier sands would be a proxy for storming in the southern Brazilian coast.

An abrupt shift in barrier morphodynamics during the onset from the Medieval Warm Period (MWP) to the Little Ice Age at around AD1450 had been recognized by Sawakuchi *et al.* (2008). This shift is characterized by dune development due to the strengthening of winds to northeast, indicating the intensification of cold fronts activity, which the authors correlated with the northward expansion of the westerlies wind belt. However, the variation of OSL sensitivity through time suggests a striking change in provenance at around 2 ka ago. This provenance change corresponds to an increase in sediment supply from south, which also indicates an intensification of sediment transport to northeast linked with more intense and/or frequent cold fronts. This provenance change coincides with an abrupt increase in barrier progradation rate (Guedes *et al.*, 2011a). Thus, this shift in coastal dynamics started at 2 ka before the LIA. The time from 6 to 2 ka is characterized by the input of sands with mean sensitivity from 10.000 to 12.000 counts/sGy, which is followed by a period with high variation in sand provenance as indicated by sensitivity varying from 7.500 to 20.000 counts/sGy. This shift in sand provenance would represent a transient change from a relatively stable dynamics to a condition of submillennial high variability in the frequency and/or intensity of storms.

Currently, storming in the southern Brazilian coast is influenced by the northward advance of Polar air masses. Increased activity of Polar air masses since 2 ka ago correlates with the strengthening and/or northward expansion of the westerlies wind belt in Southern South America (Gilli *et al.*, 2005; Lamy *et al.*, 2010), suggesting that the provenance variation in the Ilha Comprida barrier results from regional paleoclimate changes.

Figure 4.9. OSL sensitivity of the Ilha Comprida barrier sands in the context of the current climate and major sources and transport pathways of sediments in the southern Brazilian coast. The numbers indicate the major rivers delivering sediment to the coastal system: 1. La Plata River; 2. Guaíba River; 3. Tubarão River; 4. Itajaí River; 5. Ribeira de Iguape River. “IC” marks the position of the Ilha Comprida barrier.

4.6. Conclusions

The high variation in quartz OSL sensitivity of the Ilha Comprida barrier sands results from the mixture of sediments with different depositional histories. Low sensitivity

sediments would be supplied by the Ribeira de Iguape River. These sediments are transported to the barrier by fair weather alongshore currents to southwest. The high sensitivity sands come from distal southern coastal sectors and/or from the offshore zones. These sands are supplied to the barrier by storm currents to northeast. Thus, the OSL sensitivity is a proxy for storm activity in the Ilha Comprida barrier.

The OSL sensitivity of the Ilha Comprida barrier displays a relatively short variation from 6 ka to 2 ka. Huge variation in the sensitivity occurs from 2 ka to present. This shift in the OSL sensitivity records the onset from a relative coastal stability to an unstable condition characterized by more frequent and/or intense storms. The increase in storming at 2ka is consistent with other regional paleoclimate changes in South America such as the strengthening of the westerly wind belt since the Middle Holocene. In the South Atlantic, the westerlies drive the activity of the Polar air mass whose migration northward and encounter with tropical air masses generate storm conditions in the Brazilian coastal zone.

The relationship between OSL sensitivity and the sedimentary history of quartz is a promising tool for the provenance analysis of sediments, especially in contexts comprising the mixing between sediments with short and long depositional histories. The connection among provenance, coastal dynamics and climate would make the quartz OSL sensitivity combined with OSL dating of beach ridges a new paleoclimate proxy.

Acknowledgments

We are grateful to Jack Rink and an anonymous reviewer for the thoughtful comments on the first version of the manuscript. This work was funded by Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado de São Paulo (FAPESP).

4.7. References

- Basei, M.A.S., McReath, I., Siga Jr., O., 1998. The Santa Catarina Granulite Complex of Southern Brazil: A Review. *Gondwana Research* 1, 383-391.
- Behling, H., Pillar, V.D., Ci, L.O., Bauermann, S.G., 2004. Late Quaternary Araucaria forest, grassland (campos), fire and climate dynamics, studied by high-resolution pollen, charcoal and multivariate analysis of the Cambara do Sul core in southern Brazil. *Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology* 203, 277–297.

- Bøtter-Jensen, L., Agersnap Larsen, N., Mejdahl, V., Poolton, N.R.J., Morris, M.F., McKeever, S.W.S., 1995. Luminescence sensitivity changes in quartz as a result of annealing. *Radiation Measurements* 24 (4), 535-541.
- Buynevich, I.V., FitzGerald, D.M., van Heteren, S., 2004. Sedimentary records of intense storms in Holocene barrier sequences, Maine, USA. *Marine Geology* 210, 135-148.
- Campanha G.A.C., Sadowski G.R., 1999. Tectonics of the Southern Portion of the Ribeira Belt (Apiaí Domain). *Precambrian Research* 98(1), 31-51.
- Chiessi, C.M., Mulitza, S., Paul, A., Pätzold, J., Groeneveld, J., Wefer, G., 2008. South Atlantic interocean exchange as the trigger for the Bølling warm event. *Geology* 36(12), 919-922.
- Chithambo, M.L., Preusser, F., Ramseyer, K., Ogundare, F.O., 2007. Time-resolved luminescence of low sensitivity quartz from crystalline rocks. *Radiation Measurements* 42, 205-212.
- Choi, J.H., Duller, G.A.T., Wintle, A.G., Cheong, C.S., 2006. Luminescence characteristics of quartz from the Southern Kenyan Rift Valley: dose estimation using LM-OSL SAR. *Radiation Measurements* 41, 847-854.
- Cruz Jr., F.W., Burns, S.J., Karmann, I., Sharp, W.D., Vuille, M., Ferrari, J.A., 2006. A stalagmite record of changes in atmospheric circulation and soil processes in the Brazilian subtropics during the Late Pleistocene. *Quaternary Science Reviews* 25, 2749–2761.
- DAEE - Departamento de Águas e Energia Elétrica do Estado de São Paulo, 1998. Bacia Hidrográfica do Ribeira de Iguape – Plano de Ação para o Controle das Inundações e Diretrizes para o Desenvolvimento do Vale. Technical Report. DAEE, São Paulo, Brazil.
- Dougherty, A.J., FitzGerald, D.M., Buynevich, I.V., 2004. Evidence of storm-dominated early progradation of Castle Neck barrier, Massachusetts, USA. *Marine Geology* 210(1-4), 123-134.
- Duller, G.A.T., Botter-Jensen, L., Murray, A.S., 2000. Optical dating of single-sized grains of quartz: sources of variability. *Radiation Measurements* 32, 453-457.
- Faleiros, F.M., Campanha, G.A.C., Martins, L., Vlach, S.R.F., Vasconcelos, P.M., 2011. Ediacaran high-pressure collision metamorphism and tectonics of the southern Ribeira Belt (SE Brazil): Evidence for terrane accretion and dispersion during Gondwana assembly. *Precambrian Research* 189, 263-291.

- Fitzsimmons, K.E., Rhodes, E.J., Barrows, T.T., 2010. OSL dating of southeast Australian quartz: A preliminary assessment of the luminescence characteristics and behaviour. *Quaternary Geochronology* 5, 91-95.
- Fitzsimmons, K.E. 2011. Na assessment of the luminescence sensitivity of Australian quartz with respect to sediment history. *Geochronometria* 38(3), 199-208.
- Giannini, P.C.F., Guedes, C.C.F., Nascimento Jr, D.R., Tanaka, A.P.B., Angulo, R.J., Assine, M.L., Souza, M.C., 2009. Sedimentology and morphologic evolution of the Ilha Comprida Barrier System, southern São Paulo coast. In: Dillengurg, S.R., Hesp, P. (eds.). *Geology of the Brazilian coastal barriers: Lecture Notes in Earth Sciences* 6, pp. 177-224.
- Gilli, A., Ariztegui, D., Anselmetti, F.S., McKenzie, J.A., Markgraf, V., Hajdas, I., McCulloch, R.D., 2005. Mid-Holocene strengthening of the Southern Westerlies in South America — Sedimentological evidences from Lago Cardiel, Argentina. *Global and Planetary Change*, 49, 75-93.
- Guedes, C.C.F., Giannini, P.C.F., Sawakuchi, A.O., DeWitt, R., Nascimento Jr., D.R., Aguiar, V.A.P., Rossi, M.G. 2011a. Determination of controls on Holocene barrier progradation through application of OSL dating: The Ilha Comprida Barrier example, Southeastern Brazil. *Marine Geology* 285 (1-4), 1-16.
- Guedes, C.C.F., Giannini, P.C.F., Nascimento Jr., D.R., Sawakuchi, A.O., Tanaka, A.P.B., Rossi, M.G., 2011b. Controls of heavy minerals and grain size in a regressive barrier (Ilha Comprida, southeastern Brazil). *Journal of South American Earth Sciences* 31, 110-123.
- Hartmann, L.A., Santos, J.O.S., McNaughton, N.J., Vasconcellos, M.A.Z., daSilva, L.C., 2000. Ion microprobe (SHRIMP) dates complex granulite from Santa Catarina, southern Brazil. *Anais da Academia Brasileira de Ciências* 72, 559-572.
- Hashimoto, T., Yokosaka, K., Habuki, H., Hayashi, Y., 1989. Provenance search of dune sands using thermoluminescence colour images (TLCIs) from quartz grains. *Nuclear Tracks and Radiation Measurements* 16(1), 3-10.
- IBGE (Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística), 1992. *Atlas Nacional do Brasil*. IBGE, Rio de Janeiro.
- IPCC-DCC, 2000. ipcc-dcc.cptec.inpe.br/ipccddcbr/hlml/asres/secario_home.html.
- Keizars, K.Z., Beth M. Forrest, B.M., Rink, W.J., 2008. Natural Residual Thermoluminescence as a method of analysis of sand transport along the coast of the St. Joseph peninsula, Florida. *Journal of Coastal Research* 24, 500-507.

- Koul, D.K., Chougaonkar, M.P., 2007. The pre-dose phenomenon in the OSL signal of quartz. *Radiation Measurements* 42, 1265-1272.
- Lamy, F., Kilian, R., Arz, H.W., François, J., Kaisers, J., Prange, M., Steinke, T., 2010. Holocene changes in the position and intensity of the southern westerly wind belt. *Nature Geoscience* 3, 695-699.
- Lessa, G.C., Angulo, R.J., Giannini, P.C., Araújo, A.D., 2000. Stratigraphy and Holocene evolution of a regressive barrier in south Brazil. *Marine Geology* 187, 87–108.
- Li, S.H., 2002. Luminescence sensitivity changes of quartz by bleaching, annealing and UV exposure. *Radiation Effects and Defects in Solids*, 157, 357-364.
- Li, S.H., Wintle, A.G. 1992. Luminescence sensitivity change due to bleaching of sediments. *Nuclear Tracks and Radiation Measurements* 20(4), 567-573.
- Lü, T. and Sun, J. 2011. Luminescence sensitivities of quartz grains from eolian deposits in northern China and their implications for provenance. *Quaternary Research* 76, 181-189.
- Mahiques, M.M., Tassinari, C.C.G., Marcolini, S., Violante, R.A., Figueira, R.C.L., Silveira, I.C.A., Burone, L., Mello e Sousa, S.H., 2008. Nd and Pb isotope signatures on the Southeastern South American upper margin: implications for sediment transport and source rocks. *Marine Geology* 250, 51-63.
- McKeever, S.W.S., Botter-Jensen, L., Agersnap Larsen, N., Mejdah, V., Poolton, N.R.J., 1996. Optically stimulated luminescence sensitivity changes in quartz due to repeated use in single aliquot readout: experiments and computer simulations. *Radiation Protection Dosimetry* 65(1-4), 49-54.
- Moska, P., Murray, A.S., 2006. Stability of the quartz fast-component in insensitive samples. *Radiation Measurements* 41, 878-885.
- Murray, A.S., Wintle, A.G., 2000. Luminescence dating of quartz using an improved single-aliquot regenerative-dose protocol. *Radiation Measurement* 32, 57–73.
- Murray, A.S., Wintle, A., 2002. Retrospective dose assessment: the measurement of the dose in quartz in dating and accident dosimetry. *Radiation Protection Dosimetry* 101(1-4), 301-308.
- Nascimento Jr, D.R., Giannini, P.C.F., Tanaka, A.P.B., Guedes, C.C.F., 2008. Evidências diretas de mais de 130 anos de mudanças morfológicas e sedimentológicas no entorno da extremidade NE da barreira de Ilha Comprida, SP. *Geologia-USP - Série Científica* 8(1), 25-39.

- Pietsch, T.J., Olley, J.M., Nanson, G.C., 2008. Fluvial transport as a natural luminescence sensitizer of quartz. *Quaternary Geochronology* 3, 365-376.
- Polymeris, G.S., Sakalis, A., Papadopoulou, D., Dallas, G., Kitis, G., Tsirliganis, N.C., 2007. Firing temperature of pottery using TL and OSL techniques. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research A* 580, 747-750.
- Poolton, N.R.J., Smith, G.M., Riedi, P.C., Bulur, E., Bøtter-Jensen, L., Murray, A.S., Adrian, M., 2000. Luminescence sensitivity changes in natural quartz induced by high temperature annealing: a high frequency EPR and OSL study. *Journal of Physics D: Applied Physics* 33, 1007-1017.
- Preusser, F., Ramseyer, K., Schlüchter, C., 2006. Characterization of low OSL intensity quartz from the New Zealand Alps. *Radiation Measurements* 41, 871-877.
- Preusser, F., Chithambo, M.L., Götze, T., Martini, M., Ramseyer, K., Sendezera, E.J., Susino, G.J., Wintle, A.G., 2009. Quartz as a natural luminescence dosimeter. *Earth-Science Reviews* 97, 184-214.
- Rhodes, E.J., 2007. Quartz single grain OSL sensitivity distributions: implications for multiple grain single aliquot dating. *Geochronometria* 26, 19-29.
- Rink, W.J., Rendell, H., Marseglia, E.A., Luff, B.J., Townsend, P.D., 1993. Thermoluminescence spectra of igneous quartz and hydrothermal vein quartz. *Physics and Chemistry of Minerals* 20, 353-361.
- Rink, W.J., 1999. Quartz as a light-sensitive indicator of sediment transport in coastal processes. *Journal of Coastal Research* 15, 148-154.
- Rink, W.J., 2003. Thermoluminescence of quartz and feldspar sand grains as a tracer of nearshore environmental processes in the Southeastern Mediterranean Sea. *Journal of Coastal Research* 19, 723-730.
- Rodrigues, M.L.G., Franco, D., Sugahara, S., 2004. Climatologia de frentes frias no litoral de Santa Catarina. *Revista Brasileira de Geofísica* 22 (2), 135–151.
- Roy, P.S., 1999. Heavy mineral beach placers in southeastern Austrália; their nature and gênese. *Economic Geology* 94(4), 567-588.
- Satyamurti, P., Nobre, C., Dias, P.L.S., 1998. South America. In: Karoly, D.J., Vicent, D.J. (Eds.), *Meteorology of the Southern Hemisphere*. American Meteorological Society, Boston, pp. 119–139.
- Sawakuchi, A.O., Kalchgruber, R., Giannini, P.C.F., Nascimento Jr., D.R., Guedes, C.C.F., Umisedo, N., 2008. The development of blowouts and foredunes in the Ilha

- Comprida barrier (Southeastern Brazil): the influence of Late Holocene climate changes on coastal sedimentation. *Quaternary Science Reviews* 27, 2076-2090.
- Sawakuchi, A.O., Giannini, P.C.F., Martinho, C.T., Tanaka, A.P.B., 2009. Grain size and heavy minerals of the Late Quaternary eolian sediments from the Imbituba–Jaguaruna coast, Southern Brazil: Depositional controls linked to relative sea-level changes. *Sedimentary Geology* 222, 226-240.
- Sawakuchi, A.O., Blair, M.W., DeWitt, R., Faleiros, F.M., Hyppolito, T.N., Guedes, C.C.F., 2011. Thermal history versus sedimentary history: OSL sensitivity of quartz grains extracted from rocks and sediments. *Quaternary Geochronology* 6, 261-272.
- Schettini, C.A.F., 2002. Caracterização física do estuário do Rio Itajaí-Açu, SC. *Revista Brasileira de Recursos Hídricos* 7(1), 123-142.
- Seluchi, M.E., Marengo, J.A., 2000. Tropical-midlatitude exchange of air masses during summer and winter in South America: climatic aspects and examples of intense events. *International Journal of Climatology* 20, 1167–1190.
- Shepard, D., 1968. A Two-Dimensional Interpolation Function for Irregularly Spaced Data. *Proc. 23rd Nat. Conf. ACM*, 517-523.
- Suguio, K., Martin, L., 1978. Mapas Geológicos da Planície Costeira do Estado de São Paulo e Sul do Rio de Janeiro (1:100.000). São Paulo, DAEE / Secretaria de Obras e Meio Ambiente. Governo do Estado de São Paulo.
- Tokuyasu, K., Tanaka, K., Tsukamoto, S., Murray, A., 2010. The characteristics of OSL signal from quartz grains extracted from modern sediments in Japan. *Geochronometria* 37, 13-19.
- Tessler, M.G., 1988. Dinâmica Sedimentar Quaternária no Litoral Sul Paulista. PhD Thesis, Instituto de Geociências, Universidade de São Paulo, São Paulo, Brazil.
- Tsukamoto, S., Nagashima, K., Murray, A.S., Tada, R., 2011. Variations in OSL components from quartz from Japan sea sediments and the possibility of reconstructing provenance. *Quaternary International* 234, 182-189.
- Viana, A.R., Faugères, J.C., Stow, D.A.V., 1998a. Bottom-current-controlled sand deposits – a review of modern shallow- to deep-water environments. *Sedimentary Geology* 115(1-4), 53-80.
- Viana, A.R., Faugères, J.C., Kowsmann, R.O., Lima, J.A.M., Caddah, L.F.G., Rizzo, J.G., 1998. Hydrology, morphology and sedimentology of the Campos continental margin, offshore Brazil. *Sedimentary Geology* 115, 133-157.

- Wintle, A.G., Murray, A.S., 2006. A review of quartz optically stimulated luminescence characteristics and their relevance in single-aliquot regeneration dating protocols. *Radiation Measurements* 41, 369–391.
- Woolsey, J.R., Henry, V.J., Hunt, J.L., 1975. Backshore heavy-mineral concentration on Sapelo Island, Georgia. *Journal of Sedimentary Research* 45, 280-284.
- Zheng, C.X., Zhou, L.P., Qin, J.T., 2009. Difference in luminescence sensitivity of coarse-grained quartz from deserts of northern China. *Radiation Measurements* 44, 534-537.

Capítulo 5

Sensibilidade LOE de arenitos das formações São Sebastião e Marizal, Sub-Bacia de Tucano Central (Cretáceo): *insights* sobre a dinâmica sedimentar de sistemas deposicionais fluviais

Resumo

A descoberta de que ciclos de soterramento e erosão ocorridos durante o transporte fluvial incrementam a sensibilidade da luminescência do quartzo abre caminho para a utilização da luminescência no estudo da dinâmica de sistemas deposicionais fluviais. Os estudos já realizados sobre este tema utilizaram sedimentos de sistemas fluviais ativos, de modo que pouco se sabe sobre a ocorrência e preservação deste efeito em sedimentos de sistemas deposicionais antigos. Este estudo trata da caracterização da sensibilidade da luminescência opticamente estimulada (LOE) do quartzo extraído de arenitos das formações São Sebastião e Marizal (Cretáceo, *Rift* Recôncavo-Tucano-Jatobá). Estas duas unidades representam sistemas fluviais com assembléias de fácies distintas e desenvolvidos em contextos tectônicos contrastantes, respectivamente, sin- e pós-*rift*. A Formação Marizal apresenta arenitos com sensibilidade LOE mais elevada e mais variada que a observada nos arenitos da Formação Sebastião. Isto é compatível com a maior área de captação de sedimentos e maior capacidade de transporte do sistema fluvial interpretado para a Formação Marizal a partir da análise de fácies e elementos arquiteturais. Já a sensibilidade relativamente baixa e homogênea das areias da Formação Sebastião resultaria do predomínio de estilos fluviais efêmeros de planície, com área de captação mais restrita. Os resultados obtidos neste estudo indicam que o incremento de sensibilidade devido ao transporte sedimentar é estável na escala do tempo geológico e nas condições térmicas de bacias sedimentares. Assim, a sensibilidade LOE do quartzo apresenta grande potencial para o estudo de sistemas deposicionais antigos, especialmente em contextos com limitação de rochas aflorantes.

5.1. Introdução

Sistemas fluviais constituem parte importante do registro sedimentar continental. A dinâmica e morfologia de sistemas fluviais são sensíveis a variações climáticas e tectônicas, as quais podem influenciar as características composicionais e texturais dos seus sedimentos. Os sistemas fluviais são os responsáveis diretos pela transferência de

sedimentos entre áreas fontes, onde há geração e captação de sedimentos, e bacias sedimentares, onde há acumulação continuada de sedimentos no tempo. Deste modo, o registro sedimentar fluvial guarda não apenas informações sobre a evolução de bacias sedimentares continentais, mas também sobre as suas áreas fontes. O registro sedimentar fluvial tem sido estudado principalmente por meio de abordagem baseada na análise de fácies e arquitetura deposicional (Walker, 1992; Miall, 1996; Bridge, 2006). Esta abordagem requer grandes exposições para análise de estruturas sedimentares e feições geométricas de escala compatível com elementos do sistema fluvial, tais como barras e canais. A análise de elementos arquiteturais é limitada aos depósitos superficiais enquanto que a interpretação de estruturas sedimentares restringe-se à afloramentos ou testemunhos de poço. A obtenção de informações sobre a dinâmica fluvial e a reconstituição de sistemas deposicionais por meio da análise de amostras de sedimentos desagregados, como por exemplo, amostras de calha comumente obtidas em poços, é desafiadora. Recentemente, foi demonstrado que o transporte fluvial produz incremento da sensibilidade da luminescência opticamente estimulada (LOE) do quartzo (Piestch *et al.*, 2008). Este incremento ocorre devido à sensibilização de centros de luminescência produzida por ciclos de irradiação e exposição solar dos grãos de quartzo. Estes ciclos ocorrem durante a deposição momentânea (irradiação) seguida de erosão e transporte (exposição solar) dos grãos de quartzo. O número de ciclos de deposição e erosão aumenta com a distância de transporte, mas pode variar também em função da dinâmica fluvial. Rios temporários regidos por fluxos episódicos podem promover maior número de ciclos de erosão e deposição se comparados a rios perenes, cujo fluxo de sedimentos pode ser mais regular. Assim, a sensibilidade de luminescência também estaria relacionada à dinâmica fluvial (Sawakuchi *et al.*, 2011).

Em síntese, a sensibilidade da luminescência do quartzo seria um indicador do grau de retrabalhamento sedimentar, o que possibilitaria obter informações, por exemplo, sobre o tamanho de bacias de drenagem, distância entre bacia e área fonte e sobre a dinâmica sedimentar de sistemas fluviais, tanto em depósitos recentes quanto antigos. Esta é a hipótese de trabalho que orienta este estudo, o qual tem por objetivo caracterizar a sensibilidade LOE de grãos de quartzo extraídos de sedimentos fluviais antigos gerados sob contextos deposicionais distintos. Para isto, foram escolhidas as formações São Sebastião e Marizal, Eocretáceo da Sub-Bacia de Tucano (Costa *et al.* 2007). Estas duas unidades possuem características sedimentológicas diferentes e representam sistemas fluviais desenvolvidos em contextos tectônicos contrastantes, respectivamente, durante as fases sin- e pós-*rift* da Sub-Bacia de Tucano. A sensibilidade LOE do quartzo destas duas unidades é comparada com a sensibilidade de areias recentes com histórias deposicionais curta e longa. Este trabalho é considerado pioneiro

no sentido de que os estudos sobre a influência do transporte fluvial sobre a sensibilidade LOE do quartzo envolveram somente sedimentos recentes (Pietsch *et al.*, 2008; Sawakuchi *et al.*, 2011).

5.2. Contexto geológico regional

O *rift* Recôncavo-Tucano-Jatobá está localizado no Estado da Bahia e em parte dos estados de Sergipe e Alagoas. Apresenta orientação principal N-S e área de aproximadamente 30.500 km². Nele está contida a Bacia de Tucano, que é dividida pelos rios Vaza Barris e Itapicuru em sub-bacias de Tucano Norte, Tucano Central e Tucano Sul (Figura 5.1). Estas bacias representam porção abortada do sistema de *riffs* que atuou do Neojurássico ao Eocretáceo durante a abertura do Oceano Atlântico Sul (Milani & Davison, 1988).

Figura 5.1. Localização do *rift* Recôncavo-Tucano-Jatobá e subdivisão da Bacia de Tucano (Tucano Sul, Tucano Central e Tucano Norte). Extraído de Magnavita *et al.* (2003).

A área de estudo compreende a Sub-Bacia de Tucano Central, que possui cerca de 14.700 km². Dentre as suas principais estruturas tectônicas, destacam-se falhas em estilo dominó de direção, em geral, N-S com mergulho para oeste e falha antitética com

mergulho para leste, de encontro à borda da bacia. Este arranjo entre falhas define o Baixo de Cícero Dantas, depocentro da bacia onde o embasamento atinge mais de 10.000 m de profundidade (Magnavita *et al.*, 2003).

A Sub-Bacia de Tucano Central abrange sedimentos depositados entre o Neojurássico e o Eocretáceo (Figura 5.2), sendo que a sua sucessão estratigráfica representa três estágios evolutivos (Viana *et al.*, 1971): pré-*rift* (formações Aliança e Sergi), sin-*rift* (grupos Santo Amaro, Ilhas e Massacaré) e pós-*rift* (Formação Marizal).

Figura 5.2. Carta estratigráfica simplificada das sub-bacias de Tucano Central e Sul. Adaptado de Costa *et al.* (2007).

A Formação São Sebastião faz parte do Grupo Massacaré, sendo composta por sedimentos arenosos depositados durante o Neocomiano e Barremiano (Costa *et al.*, 2007). Na Sub-Bacia de Tucano Central, esta unidade demonstra diminuição de espessura em direção à borda leste da bacia, sugerindo geometria gerada por progradação de oeste para leste. A Formação Marizal também é formada por sedimentos

arenosos, porém com maior proporção de fácies conglomeráticas. Sua idade seria neoaptiana (Caixeta *et al.*, 1994). As formações São Sebastião e Marizal são separadas por discordância formada durante a transição entre as fases sin- e pós-*rift*. Deste modo, estas duas unidades sedimentares compreendem sistemas deposicionais fluviais desenvolvidos em contextos tectônicos diferentes.

5.3. Características deposicionais das formações São Sebastião e Marizal na área de estudo

5.3.1. Formação São Sebastião

Na área de estudo, a Formação São Sebastião é formada principalmente por camadas de arenitos com geometria tabular ou pouco canalizadas, com espessura entre 0,2 e 1,5 m. Feições de corte e preenchimento são frequentes. Seis fácies sedimentares foram reconhecidas em afloramentos da Formação Sebastião na área de estudo (Figura 5.3): 1) siltito arenoso vermelho, maciço ou com laminação plano-paralela e ocorrência de marcas de raízes (SApm); 2) arenito fino vermelho, com estratificação plano-paralela convoluta (AFpc); 3) arenito fino a médio cinza, bem selecionado, com séries decimétricas a métricas de estratificação cruzada acanalada ou tabular (AFMc); 4) arenito médio a grosso, feldspático, com séries centimétricas a decimétricas de estratificação cruzada acanalada convoluta (AMGc); 5) arenito médio a grosso conglomerático, com seixos e grânulos, principalmente de quartzo de veio (quartzo leitoso), com séries decimétricas de estratificação cruzada acanalada ou tabular (ACc); 6) arenito grosso, mal selecionado, com seixos e grânulos esparsos ou concentrados na base, principalmente de quartzo de veio, formando séries decimétricas de estratificação cruzada tabular ou acanalada (AGc). A fácies com estratificações cruzadas indicam paleocorrentes entre SE e SW.

Figura 5.3. Fácies sedimentares reconhecidas na Formação São Sebastião: SAPm (1), AFpc (2), AFMc (3), AMGc (4), ACc (5) e AGc (6). Estratificação convoluta marcada em 2 (AFpc).

O predomínio de sedimentos arenosos em camadas com geometria tabular, indicativas de fluxo pouco canalizado, baixa proporção de pelitos e paleocorrentes com dispersão reduzida (SE a SW) sugerem que a Formação Sebastião representa sistema fluvial entrelaçado. A associação frequente entre camadas tabulares de arenitos com estratificação cruzada e de arenitos com laminação plano-paralela indica a transição entre regime de fluxo inferior e superior, sugerindo grande variação de vazão, tal como

ocorre em rios efêmeros atuais (Miall, 1996; Fielding, 2006). Apesar de restrita, a ocorrência de pelitos com marcas de raízes indica ainda a presença de planícies de inundação. Assim, a Formação São Sebastião contemplaria sistema fluvial com estilo variável, mas dominado por elementos de sistema fluvial entrelaçado. A fração cascalho é representada principalmente por grânulos e seixos de quartzo de veio, que ocorrem de modo disperso ou formando *lags* nas fácies arenosas. O domínio da fração cascalho por grânulos e seixos de quartzo indica maturidade composicional relativamente elevada. No entanto, o caráter subanguloso a anguloso dos seixos indica baixo retrabalhamento sedimentar, sugerindo área fonte relativamente próxima.

5.3.2. Formação Marizal

A Formação Marizal apresenta associação de fácies mais homogênea que a observada na Formação São Sebastião, contemplando somente duas fácies sedimentares (Figura 5.4): 1) arenito médio a grosso branco-acinzentado, feldspático, com grânulos esparsos, formando séries decimétricas a métricas de estratificação cruzada acanalada (AMGc); e 2) ortoconglomerado polimítico de grânulos a calhaus, matriz arenosa, maciço ou com séries decimétricas de estratificação cruzada (Cc). Seixos e calhaus imbricados são frequentes. Os seixos e calhaus são representados, principalmente, por arenito, granito, xisto e quartzo de veio e, subordinadamente, por filito, calcário e rochas vulcânicas ácidas e básicas. As paleocorrentes indicam transporte principalmente para SW e W.

Figura 5.4. Fácies sedimentares da Formação Marizal: fácies AMGc (1) e fácies Cc (2).

A ocorrência quase exclusiva de sedimentos arenosos e cascalhosos indica que a Formação Marizal representa sistema fluvial dominado por carga de fundo. A preservação de séries métricas de arenitos e conglomerados com estratificação cruzada

indica canais com elevada capacidade de transporte e lâmina d'água espessa para formação de dunas subaquosas de grande porte. O caráter polimítico do seu cascalho sugere ampla área de captação de sedimentos, sendo compatível com a elevada descarga e capacidade de transporte interpretadas a partir da análise de fácies sedimentares. Apesar do domínio de sedimentos grossos mal selecionados indicar baixo retrabalhamento sedimentar, a elevada maturidade textural e o caráter polimítico do cascalho apontam transporte significativo.

5.3. Materiais e métodos

5.3.1. Amostras analisadas

Foram analisadas 23 amostras de fácies da Formação São Sebastião (*sin-rift*) e oito amostras de fácies da Formação Marizal (*pós-rift*). Estas amostras foram coletadas em afloramentos destas unidades distribuídos ao longo da Sub-Bacia de Tucano Central, entre os rios Itapicuru e Vaza Barris (Figura 5.5). Adicionalmente, foram analisadas quatro amostras de areias do Rio Jacupiranguinha (Bacia Hidrográfica do Rio Ribeira de Iguape) e quatro amostras de areias costeiras da Ilha Comprida (SP). As areias do Rio Jacupiranguinha foram transportadas por distâncias reduzidas (entre 1 e 40 km) e serviram como referência de areias com baixo retrabalhamento sedimentar. As areias da Ilha Comprida apresentam história deposicional policíclica, representando sedimentos de elevado grau de retrabalhamento, os quais podem ter sido transportados por distâncias de até milhares de quilômetros. A descrição mais detalhada do contexto geológico e das características de luminescência destas amostras foi apresentada por Sawakuchi *et al.* (2011). As areias do Rio Jacupiranguinha e da Ilha Comprida serviram de padrões para avaliação da sensibilidade LOE medida nas areias das formações São Sebastião e Marizal.

Figura 5.5. Pontos de coleta das amostras analisadas e configuração litológica do embasamento no entorno do *Rift* Recôncavo-Tucano-Jatobá. Unidades litológicas - Assembléia sedimentar: D (arenitos, argilitos, calcarenitos, calcilutitos e conglomerados), G (arenitos, conglomerados, argilitos e siltitos), I (“grauvacas” e conglomerados) e K (arenitos, conglomerados, folhelhos, silexitos, dolomitos silicificados, siltitos e calcários). Assembléia metamórfica de baixo grau: E (metarenitos, filitos, margas, calcários e metamáficas). Assembléia metamórfica com rochas ígneas associadas: A (metabasalto, formações ferríferas, filitos, granodioritos, granitos, monzogranitos, gnaisses e tonalitos), F (gnaisses e granodioritos), H (gnaisses, granodioritos e granitos) e J (metabasaltos, gnaisses, granitos, granodioritos, sienitos e quartzo-monzonitos). Assembléia ígnea: B (granodiorito, granito e monzogranito) e C (granodiorito, granito e monzogranito). Mapa geológico modificado de Rocha Neto (2004).

5.3.2. Preparação de amostras

A separação de grãos de quartzo para análises de luminescência envolveu as seguintes etapas:

1. Desagregação das amostras (100 g) em almofariz e dispersão em solução de pirofosfato de sódio.
2. Elutriação para eliminação das frações silte e argila.
3. Secagem das frações areia e cascalho em estufa.
4. Peneiramento ao vibrador mecânico para separação da fração areia muito fina (0,063mm – 0,125mm).
5. Separação densimétrica, com auxílio de líquido denso (bromofórmio), para obtenção das minerais pesados ($>2,85 \text{ g/cm}^3$) e leves ($<2,85 \text{ g/cm}^3$).
6. Ataque químico da fração leve com HF 40% por 40 minutos para eliminação de feldspatos e outros silicatos leves.
7. Avaliação da pureza das alíquotas de quartzo em lupa.

5.3.3. Medidas de sensibilidade LOE

Inicialmente, as amostras foram expostas à luz solar para eliminação do sinal LOE natural. Em seguida, as amostras foram divididas em dois lotes para irradiação com doses de 0,5 e 50 Gy por Raios-X (300 MV/min). As leituras de LOE foram realizadas em um leitor de luminescência, que consiste em uma fotomultiplicadora, filtro *Kopp Blue 5113* (650-750 nm) e quatro LEDs (*Light Emitting Diode*) verdes (520- 550 nm). A aquisição de dados ocorreu por interface desenvolvida no software LABview. Estes procedimentos foram realizados no *Carleton Laboratory for Radiotherapy Physics, Carleton University* (Ottawa, Canadá). As etapas envolvidas nas medidas LOE foram:

1. Exposição das amostras à luz natural por 24 horas para eliminação do sinal da luminescência natural (fotoesvaziamento) e posterior acondicionamento ao abrigo da luz.
2. Leitura CW-LOE (*continuous wave*, estímulo constante) em algumas alíquotas para confirmação da eficácia do tratamento para eliminação do sinal LOE natural.
3. Separação das amostras em dois lotes e irradiação com Raios-X para administração de doses de 0,5 e 50 Gy.
4. Medidas CW-LOE (50s) em cinco alíquotas de mesmo volume para cada amostra.

A sensibilidade LOE foi calculada por meio da integral da curva LOE total (entre 0 e 50s), após extração do *background* medido em amostras fotoesvaziadas. O decaimento natural de eventuais componentes instáveis do sinal LOE foi avaliado pela repetição de medidas realizadas em intervalos de tempo crescentes desde a irradiação.

5.4. Resultados

Não foi notado decaimento espontâneo significativo do sinal LOE nas condições laboratoriais. A Tabela 5.1 e a Figura 5.6 fornecem dados estatísticos das medidas LOE para as alíquotas que receberam dose 0,5 Gy.

Sensibilidade LOE para dose de 0,5 Gy						
Undidade	N	Média	Desvio padrão	Mínimo	Mediana	Máximo
Areias costeiras (ICL)	4	113118	14253	95909	113086	130393
Areias fluviais (VR)	4	92211	11711	82316	88701	109126
Fm. São Sebastião	22	110250	22641	78195	109402	167023
Fm. Marizal	8	154366	99834	95654	109213	390016

Tabela 5.1. Estatísticas descritivas da sensibilidade LOE (dose de **0,5 Gy**). ICL e VR referem-se a areias com histórias deposicionais longa e curta, respectivamente. Sensibilidade LOE em contagens de fótons.

Figura 5.6. *Boxplots* da sensibilidade LOE (dose de **0,5 Gy**). As areias costeiras (ICL) e fluviais (VR) referem-se a sedimentos com histórias deposicionais longa e curta, respectivamente. Sensibilidade LOE expressa em contagens de fótons.

Os dados obtidos para doses de 0,5 Gy indicam que a Formação Marizal apresenta arenitos com sensibilidade mais elevada e mais variável que os arenitos da

Formação São Sebastião. A sensibilidade dos arenitos da Formação São Sebastião é similar à sensibilidade das areias costeiras de história deposicional longa (amostras ICL). Já a Formação Marizal apresentou amostras com sensibilidade LOE ainda maior que a observada nas areias costeiras.

Os dados de sensibilidade LOE obtidos em amostras que receberam doses de radiação de 50 Gy são apresentados na Tabela 5.2 e na Figura 5.7. O padrão de sensibilidade mais elevada e mais variável da Formação Marizal em relação à Formação São Sebastião se mantém nas amostras irradiadas com 50 Gy. No entanto, nota-se mudança na relação entre as areias das formações São Sebastião e Marizal e as areias de referência (ICL e VR). A Formação São Sebastião apresenta areias com sensibilidade mais similar à apresentada pelas areias fluviais de transporte curto (VR). Já a Formação Marizal apresenta desde areias com sensibilidade equivalente às areias de transporte curto (VR) até areias com sensibilidade mais elevada que a sensibilidade das areias de transporte longo (ICL).

Sensibilidade LOE para dose de 50 Gy						
Unidade	N	Média	Desvio padrão	Mínimo	Mediana	Máximo
Areias costeiras (ICL)	4	181875	13501	162415	186477	192131
Areias fluviais (VR)	4	92956	9721	79585	94677	102887
Fm. São Sebastião	22	102926	23309	83116	92497	161662
Fm. Marizal	8	244741	311024	81520	108191	996418

Tabela 5.2. Estatísticas descritivas da sensibilidade LOE calculada para doses de radiação de **50 Gy**. As areias costeiras (ICL) e fluviais (VR) referem-se a sedimentos com histórias deposicionais longa e curta, respectivamente. Sensibilidade LOE em contagens de fótons.

Figura 5.7. *Boxplots* da sensibilidade LOE medida em amostras irradiadas com **50 Gy**. As areias costeiras (ICL) e fluviais (VR) referem-se a sedimentos com histórias deposicionais longa e curta, respectivamente. Sensibilidade LOE expressa em contagens de fótons.

5.5. Discussão

A sensibilidade LOE das areias da Formação Marizal é significativamente mais elevada e variada que a sensibilidade das areias da Formação São Sebastião. A diferença de sensibilidade entre as unidades Marizal e São Sebastião torna-se mais acentuada com o aumento da dose de radiação de 0,5 para 50 Gy. Isto indica tendência de saturação do quartzo da Formação São Sebastião, o que confirmaria a sua menor quantidade de defeitos e, portanto, história deposicional mais curta (Pietsch *et al.*, Sawakuchi *et al.*, 2011).

A sensibilidade mais elevada e mais variada das areias da Formação Marizal é compatível com a maior área de captação interpretada para o sistema fluvial desta unidade, que proporcionaria mistura de sedimentos distais, com retrabalhamento sedimentar elevado, e sedimentos proximais, com retrabalhamento reduzido. A elevada variabilidade da sensibilidade LOE da Formação Marizal indica ainda um sistema fluvial com baixa capacidade de mistura de sedimentos, sugerindo sistema de canais mais confinados e com menor capacidade de comunicação. A restrição à migração de canais pode indicar condições favoráveis à incisão devido a espaço de acomodação restrito, indicando baixa taxa de subsidência ou soerguimento. A presença de areias com

sensibilidade LOE elevada na Formação Marizal poderia ser atribuída também às rochas fontes sedimentares. Neste caso, parte da sensibilidade seria herdada de sistemas deposicionais anteriores e não estaria diretamente associada à dinâmica dos sistemas fluvial Marizal. No entanto, rochas sedimentares ou metassedimentares estão presentes nas áreas fontes primárias de ambas as unidades. Apesar das areias da Formação Sebastião apresentarem sensibilidade mais baixa, indicativa de transporte mais curto, o seu caráter relativamente homogêneo aponta para estilo fluvial com elevada capacidade de mistura de sedimentos. Isto apontaria condições propícias à migração lateral de canais, sugerindo sistema fluvial de planície, desenvolvido sob taxas de subsidência mais elevadas. Estas características seriam compatíveis com a menor competência de transporte sedimentar e contexto *sin-rift* dos estilos fluviais da Formação São Sebastião.

Considerando a correlação entre a sensibilidade LOE e o tamanho da bacia de drenagem (Pietsch *et al.*, 2008; Capítulo 6 - Guedes *et al.*, submetido), o sistema fluvial São Sebastião apresentaria bacia de drenagem maior que a bacia do Rio Jacupiranguinha, cujo curso principal tem comprimento da ordem de 40 km, porém menor que o sistema de captação dos sedimentos costeiros de referência (amostras ICL), os quais incluiriam sedimentos transportados por centenas a milhares de quilômetros (Capítulo 4 – Sawakuchi *et al.*, submetido e Capítulo 6 - Guedes *et al.*, submetido). Deste modo, os sedimentos da Formação São Sebastião seriam fornecidos por bacia de drenagem da ordem de dezenas a poucas centenas de quilômetros de extensão, o que seria similar às dimensões do *rift* Recôncavo-Tucano-Jatobá e sugeriria um sistema fluvial restrito aos limites do *rift*. Já a Formação Marizal apresenta areias com sensibilidade superior às das areias costeiras de referência, o que pode indicar sistema de drenagem com dimensões da ordem de milhares de quilômetros. No entanto, deve ser considerado o efeito da diferença entre a dinâmica sedimentar dos sistemas fluviais São Sebastião e Marizal e a dinâmica dos sistemas responsáveis pelas areias de referência.

5.6. Conclusões

Apesar do caráter exploratório deste estudo, a interpretação da sensibilidade LOE do quartzo extraído das areias das formações São Sebastião e Marizal é condizente com as conclusões obtidas a partir da análise de fácies e elementos arquiteturais. O incremento da sensibilidade LOE do quartzo devido a ciclos de soterramento e erosão seria estável na escala do tempo geológico, o que permitiria a sua aplicação sem restrição temporal. Deste modo, a sensibilidade LOE do quartzo constitui método promissor para a reconstituição da dinâmica de sistemas deposicionais siliciclásticos e para integração de dados obtidos em afloramentos com dados obtidos em poços. Para

isto, são recomendados novos estudos sobre a sensibilidade LOE tanto de sistemas deposicionais recentes com dinâmica sedimentar observável quanto de sistemas antigos desenvolvidos sob diferentes contextos tectônicos e climáticos.

Agradecimentos

Este trabalho teve o apoio financeiro da Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado de São Paulo (FAPESP Processo: 2009/53363-8).

6. Referências

- Bridge, J.S., 2006. Fluvial facies models: recent developments. In: Walker, R.G. & Posamentier, H.W. (Eds.). *Facies Models*. SEPM (Society for Sedimentary Geology) Special Publication 84, pp. 85-170.
- Caixeta, J.M., Bueno, G.V., Magnavita, L.P., Feijó, F.J., 1994. Bacias do Recôncavo, Tucano e Jatobá. *Boletim de Geociências da Petrobras* 8(1), 163-172.
- Costa I.P., Milhomem P.S., Bueno G.V., Silva H.S.R.L., Kosin M.D., 2007. Sub-bacias de Tucano Sul e Central. *Boletim de Geociências da Petrobras*, **15**: 433-443.
- Fielding, C.R., 2006. Upper flow regime sheets, lenses and scour fills: Extending the range of architectural elements for fluvial sediment bodies. *Sedimentary Geology* 190, 227-240.
- Guedes, C.C.F., Sawakuchi, A.O., DeWitt, R., Giannini, P.C.F., Mendes, V.R., Zular, A., Quartz-to-Al₂O₃:C sensitivity ratio (δ^sQ): definition and geological significance based on Brazilian sediments. *Quaternary Geochronology* (submetido – Capítulo 6).
- Magnavita, L.P., Destro, N., Carvalho, M.S.S., Milhomem, P.S., Souza-Lima, W., 2003. Bacias sedimentares brasileiras: Bacia de Tucano. *Fundação Paleontológica Phoenix*, Ano 5, Série Bacias Sedimentares 52.
- Miall, A.D., 1996. *The Geology of Fluvial Deposits: Sedimentary Facies, Basin Analysis and Petroleum Geology*. Springer, Berlin, 852p.
- Milani, E.J. & Davison, I., 1988. Basement control and transfer tectonics in the Recôncavo-Tucano-Jatobá rift, Northeast Brazil. *Tectonophysics* 154, 41-70.
- Pietsch, T.J., Olley, J.M., Nanson, G.C., 2008. Fluvial transport as a natural luminescence sensitiser of quartz. *Quaternary Geochronology*, **3**: 365-376.

- Rocha Neto M.B. 2004. Programa Geologia do Brasil – PGB. Carta Geológica do Brasil ao milionésimo. Folha Aracajú SC.24.
- Sawakuchi A.O., Blair M.W., DeWitt R., Faleiros F.M., Hyppolito T.N., Guedes C.C.F., 2011. Thermal history versus sedimentary history: OSL sensitivity of quartz grains extracted from rocks and sediments. *Quaternary Geochronology* 6, 261-272.
- Viana, C.F., Junior, E.G.G., Simões, I.A., Moura, J.A., Fonseca, J.D.R., Alves, R.J., 1971. Revisão estratigráfica da Bacia Recôncavo/Tucano. *Boletim Técnico Petrobras* 14(3/4), 157-192.
- Walker, R.G., 1992. Facies, facies models and modern stratigraphic concepts. In: Walker, R.G. & James, N.P. (Eds.). *Facies Models and Response to Sea-level Change*. Geological Association of Canada, Geotext, pp.1-14.

Capítulo 6

Definição do índice δ^sQ como medida padronizada da sensibilidade LOE

Quartz-to- $Al_2O_3:C$ sensitivity ratio (δ^sQ): definition and geological significance based on Brazilian sediments

C.C F. Guedes^{a+}, A.O. Sawakuchi^a, R. DeWitt^{b,c}, P.C.F. Giannini^a, V.R. Mendes^a, A. Zular^a

a-Departamento de Geologia Sedimentar e Ambiental, Instituto de Geociências, Universidade de São Paulo, Rua do Lago, 562, São Paulo-SP, Brazil - 05508-080 (ccfguedes@yahoo.com.br).

b-Radiation Dosimetry Laboratory, Department of Physics, Oklahoma State University, 1110 South Innovation Way Drive, Stillwater, OK 74074, USA.

c- Department of Physics, East Carolina University, Howell Science Complex, Rm C-209, 1000 E. 5th Street, Greenville, NC 27858, USA

Abstract

In this work we present a proposal of standardization of quartz OSL sensitivity, through the Quartz-to- $Al_2O_3:C$ sensitivity ratio (δ^sQ). The standardization is a prerequisite to compare data obtained under different measurement conditions and to explore and develop geological applications of quartz OSL sensitivity. To calculate the δ^sQ , we propose the use of total OSL signal of the first test dose (normalized to 1 Gy) using a standardized volume and normalizing by the signal of $Al_2O_3:C$ grains (at 10 mGy dose) with same volume and grain size of the sediment samples. We also explore the geological significance of the OSL sensitivity variation of quartz sand aliquots from three different areas in Brazil (Santa Catarina, São Paulo and Maranhão States). We observed that the major factor controlling the OSL sensitivity is the sedimentary history of the sediment. Longer sedimentary transport increases the OSL sensitivity, despite variations in quartz provenance. For the Brazilian coastal sands, the long sedimentary transport is provided by huge drainage systems and long-distance alongshore drift.

6.1. Introduction

Early studies about the optically stimulated luminescence (OSL) sensitivity of quartz focused on improving dating procedures (McKeever *et al.*, 1996; Murray and Roberts, 1998; Murray and Wintle, 2000; Wintle and Murray, 1999, 2006). Quartz with low OSL sensitivity is usually associated with large uncertainties in dose estimates, larger scatter in ages and a high number of rejected aliquots (Preusser *et al.*, 2006; Alexanderson and Murray, 2009). However, the geological meaning of the OSL sensitivity is still under investigation, with growing number of studies (Preusser *et al.*, 2006, 2009; Li *et al.*, 2007; Pietsch *et al.*, 2008; Alexanderson and Murray, 2009; Zheng *et al.*, 2009; Fitzsimmons *et al.*, 2010; Flitzsimmons, 2011; Sawakuchi *et al.*, 2011). The OSL sensitivity of quartz is influenced by the parent rock (Li *et al.*, 2007; Alexanderson and Murray, 2009; Sawakuchi *et al.*, 2011), depositional context (Li and Wintle, 1992; Fitzsimmons *et al.*, 2010; Flitzsimmons, 2011) and is known to change during sedimentary transport (Pietsch *et al.*, 2008; Sawakuchi *et al.*, 2011). Therefore, quartz OSL sensitivity can be used for geologic studies of quartz provenance and sediment transport. However, in recent publications there is no uniform definition of the term “sensitivity.” Differences in measurement techniques (e.g. stimulation power) and signal determination (e.g. integration intervals, normalization dose) make the comparison between different studies very difficult. In this work we propose a standardization of the OSL sensitivity determination. We also explore the geological meaning of the OSL sensitivity variation of quartz sand aliquots from three different areas in Brazil.

6.2. Samples locations

The OSL sensitivity measurements were determined for thirty five samples from three locations in southern and northeastern Brazil (Figure 6.1), respectively São Francisco do Sul and Santa Catarina islands in the Santa Catarina State and Lençóis Maranhenses dunefield in the Maranhão State. To explore the geological meaning of OSL sensitivity, we also re-analyzed the OSL data of thirty seven samples from São Paulo State (Figure 6.1) previously described by Sawakuchi *et al.* (submitted).

Figure 6.1. Sample locations (black triangles). A – Maranhão State (sixteen samples), B – São Paulo State (thirty seven samples), C and D – Santa Catarina State (fifteen samples).

The Santa Catarina State coast is situated within the South Subtropical Zone (Strahler 1977) and can be divided into two large geomorphological sectors. The northern

part has a narrower coastal plain with a sinuous coastline marked by many embayments while the southern zone has larger coastal plains with straight coastline. These sectors comprise Pleistocene and Holocene coastal sediments deposited in wave, estuarine, lagoon, barrier and eolian depositional systems (Martin *et al.*, 1988; Giannini *et al.*, 2007). Four different sedimentary aeolian units corresponding to two eolian sequences separated by an unconformity generated during the relative sea-level fall of the last glacial period have been described (Giannini *et al.* 2007). Fifteen samples were collected on the northern sector and consist of fine to medium well sorted sands with well rounded grains and high quartz content (>90%). The main littoral drift carries sediments from SW to NE, in the most frequent swell wave direction (N170°) (Giannini, 2002), while the aeolian drift is represented by dunefields that migrate to southwest at the southern coast and to north-northwest at the northern coast. The fluvial input comprises coastal rivers that drain sedimentary and volcanic rocks from Paraná Basin and metamorphic and igneous rocks from the Dom Feliciano Belt (RADAMBRASIL-IBGE 1986). The Tubarão and the Itajaí-Açu rivers are the major watersheds of this region, which drain areas of approximately 4,700 and 15,500 km² respectively.

The Ilha Comprida Barrier is a regressive Holocene sandy barrier that has developed in a microtidal context at the southeastern Brazilian coast (Suguio and Martin, 1978; Sawakuchi *et al.*, 2008; Giannini *et al.*, 2008). The thirty seven samples collected from the Ilha Comprida barrier are highly reworked very fine to fine well sorted sands from stabilized coastal dunes and beach ridges with a high content of quartz (>90%) (Nascimento *et al.*, 2008; Guedes *et al.*, 2011). The climate in the Ilha Comprida barrier region is classified as wet subtropical, with a mean annual temperature of 21.1°C and a mean annual precipitation of 1583 mm (IBGE, 1992; Geobrás, 1966; IPCC-DCC, 2000). Although the barrier is under the action of E to NE and S to SE swell wave systems, which generate alongshore currents with opposite directions, the dominant littoral sediment transport is to NE (Tessler, 1988; Nascimento *et al.*, 2008). The inland area of the Ilha Comprida barrier is drained by the Ribeira de Iguape River and features mainly low to high grade metamorphic rocks and granites of the Ribeira Belt (Campanha and Sadowski, 1999).

The east Maranhão coastal setting comprises several dunefields, including the major Brazilian active dunefield Lençóis Maranhenses (Gonçalves *et al.*, 2003; Santos, 2008; Hesp *et al.*, 2009). Inland from the active dunefield, a stabilized dunefield has been observed (Hesp *et al.* 2009). Sixteen samples were collected from stabilized dunes and four samples from the basement of the dunes (fluvial deposits). The regional climate is tropical with dry season of four to six months. The annual average temperature is 27°C with a mean annual precipitation of 1500 mm (IBGE, 1992). The tidal regime ranges from

meso to macrotidal. The net littoral drift is to west related to E and NE swell waves and E to NE trade winds (Bittencourt *et al.*, 2005). The inland area is drained by the Parnaíba River, located at the east of Maranhão coast, and is composed mainly by Paleozoic sedimentary rocks from the Parnaíba Basin (Schobbenhaus *et al.*, 2004).

6.3. Sample preparation and measurements

The preparation of quartz aliquots was performed under red light and consisted of separation of 120-150 μm sand grains through wet sieving; treatment with H_2O_2 27%, HCl 3.75%, HF 48-51% for 40 minutes, in order to remove organic carbon, CaCO_3 and feldspars, respectively; density separation with lithium polytungstate solution (at densities of 2.75 g/cm^3 and 2.62 g/cm^3) to remove heavy minerals and remanant feldspars. The OSL measurements were carried out with an automated Risø DA-15 TL/OSL system in the Radiation Dosimetry Laboratory at Oklahoma State University. The built-in $^{90}\text{Sr}/^{90}\text{Y}$ beta source gives a dose rate of $95.9 \pm 4.1 \text{ mGy/s}$. Optical stimulation was carried out with blue LEDs (470 nm), delivering 31 mW/cm^2 to the sample. The heating rate used was 5°C/s . All the aliquots were prepared with a measuring spoon and were assumed to have the same volume (~400 grains).

Measurements of sample sensitivities were obtained as part of dose measurements with the OSL-SAR procedure (Murray and Wintle, 2000; Wintle and Murray, 2006). The OSL sensitivity was calculated using (1) the signal of the first test dose (TD) after measurement of the natural signal and (2) the first regenerative dose signal (FRD). $\text{Al}_2\text{O}_3\text{:C}$ (Landauer, Inc.) aliquots were heated to 450°C to reset prior signals, before application of four different doses (~100, ~200, ~300, ~400 mGy) and measurement of the resulting OSL signals at 40°C .

6.4. Results and discussion

6.4.1. Calculation of the OSL sensitivity

The variation of the OSL sensitivity of a single aliquot used in the OSL-SAR procedure can be quantified by the ratio between the first test dose and the following test doses (Murray and Wintle, 2000; Wintle and Murray, 2006). To compare the OSL sensitivity between aliquots or even samples the most common units are Counts/Gy (Pietsch *et al.*, 2008; Alexanderson and Murray, 2009) and Counts/s/Gy (Fitzsimmons *et al.*, 2010; Fitzsimmons, 2011). Using the natural OSL signal (Alexanderson and Murray,

2009, Fitzsimmons *et al.*, 2010) in the calculation helps to avoid the sensitivity variation due to the first heat or bleach performed during the sequence of measurements. However, for high natural doses, normalization by the equivalent dose tends to underestimate the OSL sensitivity (Figure 6.2). As a consequence of the saturating behavior of the dose response curve, the relative increase in intensity is smaller for high doses (above ~10 Gy) than for doses in the linear range. This is probably the reason for the differences in the OSL sensitivities calculated with the natural and the test dose signals as observed by Fitzsimmons *et al.* (2010). These authors attributed the observed differences to OSL sensitivity changes during laboratory irradiation cycles.

Figure 6.2. Comparison between the OSL sensitivity calculation by natural dose/exponential dose response curve (sample LM-25-B) and test dose/linear interpolation. OSL sensitivity tends to be underestimated for high natural doses if normalized by the equivalent dose. Calculation based on the natural dose in the saturation range of the dose response curve underestimates the sensitivity by a factor of 2.4 compared to a calculation based on the test dose in the linear range.

Using measurements obtained as part of the SAR dating procedure to determine the sensitivity allows minimizing measurement time while providing data for a larger number of aliquots per sample. We did not use the natural dose signal in order to avoid the saturation region of the dose-response curve and the resulting underestimation of the OSL sensitivity for samples with higher natural doses. To minimize sensitivity changes

due to laboratory procedures, we evaluated the natural sensitivity using the signal of the first test dose (TD) after the natural signal measurement (in all cases smaller than 20 Gy), and the first dose applied to obtain the dose-response curve (FRD, in all cases smaller than 10 Gy). Although the use of aliquots with the same volume and measurement with the same equipment allows comparison of samples intra laboratory, the comparison of results between laboratories is complicated. The OSL signal depends on the volume of quartz (number and size of grains), power of laser stimulation and efficiency of the photomultiplier. In order to eliminate the influence of equipment variables on the OSL signal, we propose normalization by measuring a standard material ($\text{Al}_2\text{O}_3\text{:C}$) with the same volume and grain-size as the sediment aliquots. However, the $\text{Al}_2\text{O}_3\text{:C}$ OSL signal has a different behavior than the quartz signal (Figure 6.3) with an overall slower decay and a higher relative signal contribution of medium and slow components. With the aim to eliminate the influence of the difference of signal behaviors, we calculated and compared the sensitivity for TD and FRD dose values in two ways: (1) using the first 2s (fast component dominated) and (2) using the total signal, totaling 4 values for each aliquot. The calculated signal was normalized to 1Gy by linear interpolation.

Figure 6.3. OSL decay curves of $\text{Al}_2\text{O}_3\text{:C}$ (black squares) and quartz aliquot from quartz extracted from sample SF-11-L (gray circles). Note the slower decay of the $\text{Al}_2\text{O}_3\text{:C}$ signal.

The OSL signal of $\text{Al}_2\text{O}_3\text{:C}$ was determined from the mean of five aliquots. By its high sensitivity the standard signal was normalized for 10 mGy. The signal of the $\text{Al}_2\text{O}_3\text{:C}$ was 57470 ± 2496 counts/s/Gy when calculated by the fast component, and 5727 ± 252 counts/s/Gy when calculated with the total OSL curve. The sample sensitivity was defined by the equation:

$$\delta^s Q = \frac{Q_s - A_s}{A_s} \cdot 100$$

Where Q_s is the signal of the quartz sample normalized to 1Gy and A_s is the signal of $Al_2O_3:C$ standard.

6.4.2. Fast component signal versus total signal

The values of OSL sensitivity calculated either with the fast component or with the total signal have a high correlation between them ($r^2=0.966$ using the TD and $r^2=0.982$ using FRD, Figure 6.4). However, the scatterplot of the FRD based sensitivity shows less dispersion than the TD based value (Figure 6.4). The high correlation of the OSL sensitivities based on the fast component and the total signal, respectively, allows us to propose the use of the total signal. This has the advantage of eliminating the influence of the laser stimulation power if the sample is bleached to background during the OSL stimulation.

Figure 6.4. Scatterplots of OSL sensitivities calculated through the fast component and total signal of the test dose (left) and first regeneration dose (right).

6.4.3. First regeneration dose versus test dose

The comparison between the characteristics of the OSL sensitivity calculated using the test dose and the first regeneration dose (Figure 6.5), for 750 aliquots, do not fit the 1:1 line (Figure 6.6). For samples with high natural doses, the test dose used during the SAR-procedure (up to 20Gy) might already exceed the linear range of the dose response curve. Consequently, the interpolation to 1Gy shows a tendency to underestimate the OSL sensitivity (Figure 6.6). The maximum values of the FRD did not exceed 10Gy, at

each point the dose-response curve is expected to be linear. However, for samples with TD and FRD below 10Gy the values calculated using the TD tend to be higher than by FRD. This difference can be related to sensitivity changes during the SAR procedure (Murray and Wintle, 2000) or to differences between the thermal treatments (Wintle and Murray, 1999) applied previous to TD and FRD, pre-heat of 160°C before TD and pre-heat of 220°C for 10 seconds before FRD.

Figure 6.5. Boxplots of the OSL sensitivities ($\delta^S Q$) calculated with the test dose and first regeneration dose using the total OSL curve. The bottom, division line and top of the box indicate the first quartile, median and third quartile. Asterisks represent outliers values.

Figure 6.6. Scatterplot of OSL sensitivity calculated using the total signal of the test dose and first regeneration dose. The values calculated with the test dose tend to be

underestimated using high test doses (above 1:1 line). Gray square – aliquots with test dose >10 Gy (83 aliquots from 4 samples); black circle – aliquots with test dose <10 Gy (667 aliquots from 29 samples).

6.4.4. Factors influencing the spatial variation of the OSL sensitivity: An example from Brazil

The following examples used the standard definition of the OSL sensitivity, based on the total signal of the first test dose normalized by the $\text{Al}_2\text{O}_3\text{:C}$ at 10mGy. The result for each sample was calculated as the mean of all aliquots measured during the SAR procedure.

The quartz OSL sensitivities of sand samples from three locations in Brazil vary significantly (Figure 6.7). The sensitivity of sands from the São Paulo area (Ilha Comprida barrier) is almost two orders of magnitude higher than the sensitivity of sands from the Maranhão area (Lençóis Maranhenses stabilized dunefield zone). The geological context (e.g. source area, climate, depositional history) of sediment production and deposition apparently has a larger influence on OSL sensitivity than the mode of sediment deposition (Figure 6.7). Sediments accumulated under different modes of deposition (eolian, marine and fluvial) from each area did not show differences in OSL sensitivity. Our data do not fit with previous observations by Fitzsimmons et al. (2010), which interpret a significant influence of the mode of deposition on OSL sensitivity for sediments from Lake George, Australia. On the other hand, the same authors observed variations on OSL sensitivity of quartz from different areas of Australia. Data obtained by Alexanderson and Murray (2009) in Swedish sediments suggest that the regional geology is more important than the depositional environment for the quartz OSL sensitivity.

Figure 6.7. OSL sensitivity ($\delta^S Q$) variation in sands from three different areas and modes of deposition. The regional geologic context is predominant over the last mode of deposition. The bottom, division line and top of the box are respectively the first quartile, median and third quartile. N = number of samples.

The intensity of the sunlight exposure previous to burial is regarded by Li and Wintle (1992) as exerting a major influence on the OSL sensitivity of sediments. However, the Maranhão samples, with supposedly high eolian reworking and high sunlight exposure, have lower OSL sensitivity than Santa Catarina and São Paulo samples. The similarity of values for samples from the same area but of distinct deposition modes indicates that the intensity of pre-burial bleaching has likely a minor influence on quartz OSL sensitivity.

The geological context here represented by type of source rocks and distance of sedimentary transport is the major control on quartz OSL sensitivity in the studied sediments. The Maranhão area (Figure 6.8) has source areas dominated by sedimentary rocks (87.5%), which are drained by the Parnaíba river and its tributaries, and areas drained by coastal N-NE rivers, placed on zones dominated by medium to high metamorphic rocks (67.4%). The total drainage area is around 505.450 km² with the sediments reaching the studied site by alongshore drift transport to west. The São Paulo and Santa Catarina coastal sediments are supplied by coastal rivers, which drain areas

dominated by igneous and metamorphic rocks (55.9%), and by the Paraná-Paraguay rivers which flow on areas covered by sedimentary rocks (69.2%) and volcanic rocks (11.3%). The total drainage area is approximately 3.627.000 km², being seven times greater than the drainage system that feed the Maranhão coast. The major sediment contribution for both areas stems from sedimentary rocks (67.4% for Santa Catarina and São Paulo and 54.5% for Maranhão) of similar geological context (Paleozoic-Mesozoic sedimentary basins). Therefore, the difference in drainage area and, consequently, the distance of sedimentary transport until the shore is the main difference between the sediments of the Maranhão and Santa Catarina-São Paulo coasts. The sedimentary reworking represented by the number of erosion-deposition cycles is known to be a quartz OSL sensitiser (Pietsch *et al.*, 2008; Sawakuchi *et al.*, 2011). This would explain the variation in the OSL sensitivity of the studied sediments, both through the distance of sedimentary transport as well as through the inherited sensitization from sedimentary source rocks. The shelf width can also play a significant role on the sensitivity of the costal sediments. Sediments under transport in a narrow shelf can be easily transported to deep sea depositional systems, moving out the shallow depositional systems during the alongshore drift. In this case, the alongshore drift can be shared in small cells, hampering the sensitivity increase during the alongshore transport. On the other hand, sediments under transport in a wide shelf can be transported through longer distances alongshore, allowing multiple sediment exchanges between the foreshore-shoreface and offshore zones. The shelf width in the area between the Paraná-Paraguai river mouth and the Ilha Comprida barrier vary from 100 to 240 km while between the Parnaíba river mouth and the Lençóis Maranhenses dunefield it is from 50 to 80 km. Therefore, the wider shelf in the Santa Catarina-São Paulo setting would allow the development of long-distance alongshore drift, favoring the sensitivity increase of the sediments deposited in coastal barriers. The sunlight exposure prior to burial in the last depositional context apparently does not have a major influence on OSL sensitivity.

Figure 6.8. Map of major river systems and source rock types of Brazilian northeast (above) and south-southeast (below). Arrows are the main sedimentary transport paths. Geological map based on Schobbenhans and Bellizzia (2001).

6.5. Conclusions

Standardization of the quartz OSL sensitivity measurement and calculation is a prerequisite for the study of its geological meaning, allowing the comparison between data obtained under different measurement conditions. This is necessary for the development of general geological applications of quartz OSL sensitivity. The use of the total signal of the OSL decay curve and its normalization to the signal from $\text{Al}_2\text{O}_3\text{:C}$ allows comparison of OSL sensitivities between laboratories with different equipment. The definition of the quartz-to- $\text{Al}_2\text{O}_3\text{:C}$ sensitivity ratio ($\delta^s\text{Q}$) is similar to that employed in isotope ratios such as $\delta^{13}\text{C}$ and $\delta^{18}\text{O}$. The sedimentary history represented by number of erosion-deposition cycles is the major control on quartz OSL sensitivity of the Brazilian coastal sediments. Longer sedimentary transport increases the OSL sensitivity. For the Brazilian coastal sands, the long sedimentary transport is provided by huge drainage systems and long-distance alongshore drift. The sensitivity inherited from sedimentary source rocks also contributes to the relatively high sensitivity of coastal Brazilian sands.

Acknowledgements

This work was funded by Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado de São Paulo (FAPESP 2009/10521-2).

6.6. References

- Alexanderson, H., Murray, A.S., 2009. Problems and potential of OSL dating Weichselian and Holocene sediments in Sweden. *Quaternary Science Reviews*, 1-14
- Bittencourt, A.C.S.P., Dominguez, J.M.L., Martin, L., Silva, I.R., 2005. Longshore transport on the northeastern Brazilian coast and implication to the location of large scale accumulative and erosive zones: An overview. *Marine Geology* 219, 219-234.
- Campanha G.A.C., Sadowski G.R., 1999. Tectonics of the Southern Portion of the Ribeira Belt (Apiaí Domain). *Precambrian Research* 98(1), 31-51.
- Fitzsimmons, K.E., 2011. An assessment of the luminescence sensitivity of Australian quartz with respect to the sediment history. *Geochronometria* 38(3), 199-208.
- Fitzsimmons, K.E., Rhodes, E.J., Barrows, T.T., 2010. OSL dating of southeast Australian quartz: A preliminary assessment of the luminescence characteristics and behavior. *Quaternary Geochronology* 5, 91-95.

- Geobrás, S./A., 1966. Complexo Valo Grande, Mar Pequeno e Rio Ribeira de Iguape. Relatório GEOBRÁS S./A., Engenharia e Fundações para o Serviço do Vale do Ribeira do Departamento de Águas e Energia Elétrica/SP, 2 volumes.
- Giannini, P.C.F., 2002. Complexo lagunar centro-sul catarinense, valioso patrimônio sedimentológico, arqueológico e histórico. In: Sítios Geológicos e Paleontológicos do Brasil, n.75, pp.213-222.
- Giannini, P.C.F., Guedes, C.C.F., Nascimento Jr, D.R., Tanaka, A.P.B., Angulo, R.J., Assine, M.L., Souza, M.C., 2008. Sedimentology and morphologic evolution of the Ilha Comprida Barrier System, southern São Paulo coast. In: Dillengurg, S.R., Hesp, P. (eds.). Geology of the Brazilian coastal barriers: Lecture Notes in Earth Sciences. Springer-Verlag.
- Giannini, P.C.F., Sawakuchi, A.O., Martinho, C.T., Tatumi, S.H., 2007. Eolian depositional episodes controlled by Late Quaternary relative sea level changes on the Imbituba-Laguna coastal zone (southern Brazil). *Marine Geology* 237, 143-168.
- Gonçalves, R.A., Lehugeur, L.G.O., Castro, J.W.A., Pedroto, A.E.S., 2003. Classificação das feições eólicas dos lençóis maranhenses – Maranhão – Brasil. *Mercator* 02(03), 99-112.
- Guedes, C.C.F., Giannini, P.C.F., Nascimento Jr., D.R., Sawakuchi, A.O., Tanaka, A.P.B., Rossi, M.G., 2011. Controls of heavy minerals and grain size in a regressive barrier (Ilha Comprida, southeastern Brazil). *Journal of South American Earth Sciences* 31, 110-123.
- Hesp, P.A., Maia, L.M., Claudino-Sales, V., 2009. The Holocene barriers of Maranhão, Piauí and Ceará States, Northeastern Brazil. In: Dillenburg, S.R. and Hesp, P. (eds.). Geology of the Brazilian Coastal Barriers. Lecture Notes in Earth Sciences. Berlin: Springer, pp.325-345
- IBGE (Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística), 1992. Atlas Nacional do Brasil. IBGE, Rio de Janeiro.
- IPCC-DCC, 2000. ipcc-dcc.cptec.inpe.br/ipccddcbr/hlml/asres/secario_home.html.
- Li, S., Chen, Y., Li, B., Sun, J., Yang, L., 2007. OSL dating of sediments from deserts in northern China. *Quaternary Geochronology* 2, 23-28.
- Li, S.-H., Wintle, A.G., 1992. Luminescence sensitivity change due to bleaching of sediments. *Nuclear Tracks and Radiation Measurements* 20, 567–573.

- Martin, L., Suguio, K., Flexor, J.N., Azevedo, A.E.G., 1988. Mapa Geológico do Quaternário costeiro dos estados do Paraná e Santa Catarina. Brasília, DNPM, 40 p., 2 mapas (Série Geologia 28, Seção Geologia Básica 18).
- McKeever, S.W.S., Bøtter-Jensen, L., Agersnap Larsen, N., Mejdah, V., Poolton, N.R.J., 1996. Optically stimulated luminescence sensitivity changes in quartz due to repeated use in single aliquot readout: experiments and computer simulations. *Radiation Protection Dosimetry* 65(1-4), 49-54.
- Murray, A.S., Roberts, R.G., 1998. Measurement of the equivalent dose in quartz using a regenerative-dose single-aliquot protocol. *Radiation Measurements* 29, 503-515.
- Murray, A., Wintle, A.G., 2000. Luminescence dating of quartz using an improved single-aliquot regenerative-dose protocol. *Radiation Measurements* 32, 57-73.
- Nascimento Jr, D.R., Giannini, P.C.F., Tanaka, A.P.B., Guedes, C.C.F., 2008. Evidências diretas de mais de 130 anos de mudanças morfológicas e sedimentológicas no entorno da extremidade NE da barreira de Ilha Comprida, SP. *Geologia-USP - Série Científica* 8(1), 25-39.
- Pietsch, T.J., Olley, J.M., Nanson, G.C., 2008. Fluvial transport as a natural luminescence sensitiser of quartz. *Quaternary Geochronology* 3, 365-376.
- Preusser, F., Ramseyer, K., Schlüchter, C., 2006. Characterization of low OSL intensity quartz from the New Zealand Alps. *Radiation Measurements* 41, 871-877.
- Preusser, F., Chithambo, M.L., Götte, T., Martini, M., Ramseyer, K., Sendezera, E.J., Susino, G.J., Wintle, A.G., 2009. Quartz as a natural luminescence dosimeter. *Earth-Science Reviews* 97, 184-214.
- Radambrasil-IBGE, 1986. Geologia. In: GAPLAN – SC. Atlas de Santa Catarina. Rio de Janeiro, pp.29-31
- Santos, J.H.S., 2008. Lençóis Maranhenses atuais e pretéritos: um tratamento espacial. PhD Thesis, Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, Brazil.
- Sawakuchi, A.O., Kalchgruber, R., Giannini, P.C.F., Nascimento Jr., D.R., Guedes, C.C.F., Umisedo, N., 2008. The development of blowouts and foredunes in the Ilha Comprida barrier (Southeastern Brazil): the influence of Late Holocene climate changes on coastal sedimentation. *Quaternary Science Reviews* 27, 2076-2090.
- Sawakuchi, A.O., Guedes, C.C.F., DeWitt, R., Giannini, P.C.F., Blair, M.W., Nascimento Jr., Faleiros, F.M. Quartz OSL sensitivity as a proxy for Holocene storm activity in the southern Brazilian coast. *Quaternary Geochronology* (submetido).

- Strahler, A.N., 1977. *Physical Geography*. Barcelona, Omega. 767p.
- Suguio, K., Martin, L., 1978. *Mapas Geológicos da Planície Costeira do Estado de São Paulo e Sul do Rio de Janeiro (1:100.000)*. São Paulo, DAEE / Secretaria de Obras e Meio Ambiente. Governo do Estado de São Paulo.
- Tessler, M.G., 1988. *Dinâmica Sedimentar Quaternária no Litoral Sul Paulista*. PhD Thesis, Universidade de São Paulo, São Paulo, Brazil.
- Schobbenhaus, C., Bellizia, A. (coord.), 2001. *Mapa Geológico da América do Sul, 1:5.000.000*, CGMW-CPRM-DNPM-UNESCO, Brasília.
- Wintle, A.G., Murray, A.S., 2006. A review of quartz optically stimulated luminescence characteristics and their relevance in single-aliquot regeneration dating protocols. *Radiation Measurements* 41, 369–391.
- Wintle, A.G., Murray, A.S., 1999. Luminescence sensitivity changes in quartz. *Radiation Measurements* 30, 107-118.
- Zheng, C.X., Zhou, L.P., Qin, J.T., 2009. Difference in luminescence sensitivity of coarse-grained quartz from deserts of northern China. *Radiation Measurements* 44, 534-537.

Perspectivas futuras

Os resultados obtidos neste trabalho incentivam estudos adicionais para o desenvolvimento de novas aplicações da TL e LOE à Geologia. Dentre estes estudos, destaca-se a caracterização de amostras com origem conhecida e contextos térmicos e sedimentares diversificados, afim de ampliar o teste do significado geológico da sensibilidade da luminescência do quartzo. Recomenda-se também a investigação da sensibilidade LOE de diferentes componentes, medida sob tipos distintos de estímulo (luz azul, verde), o que pode revelar a existência de sinal com significado geológico mais preciso. A busca de uma medida de sensibilidade padronizada, tal como a normalização pela sensibilidade do $\text{Al}_2\text{O}_3:\text{C}$, é necessária para integração de dados obtidos por laboratórios distintos e para a produção de um protocolo para determinação da sensibilidade. Esta padronização requer avaliação da homogeneidade e reprodutibilidade do sinal da luminescência do material de referência. Experimentos para simular as condições naturais de irradiação e fotoesvaziamento podem permitir inferências sobre o número absoluto de ciclos de erosão e soterramento, fornecendo informações valiosas sobre a dinâmica de sistemas deposicionais. O desenvolvimento de instrumentos portáteis para a realização de medidas *in situ* permitiria estudos sem a necessidade de coleta de amostras, possibilitando, por exemplo, a perfilagem de poços e uso do sinal de luminescência para correlação estratigráfica.

Salienta-se que este estudo trata apenas de uma característica de luminescência, a sensibilidade, medida em um mineral específico, o quartzo. Considerando as diversas propriedades que podem ser medidas a partir do sinal de luminescência (intensidade de componentes diferentes, comprimento de onda, tempo de vida, etc.) e a existência de dezenas de minerais comuns em rochas e sedimentos, as possibilidades imaginadas para o desenvolvimento de novas aplicações da luminescência à Geologia são vastas. Estas possibilidades são análogas às que têm propiciado o desenvolvimento de aplicações de isótopos à Geologia. Sendo assim, este estudo abre caminho para uma linha de pesquisa de grande relevância e potencial, que tem possibilidade de gerar progressos significativos no entendimento de diversos processos geológicos. A consolidação de grupos de pesquisa brasileiros dedicados à luminescência de minerais é necessária para que o País também seja protagonista dos avanços futuros desta área da Ciência.