



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

**IMPORTÂNCIA DAS RADIAÇÕES NUCLEARES NAS DATAÇÕES ARQUEOLÓGICAS
E GEOLÓGICAS - APLICAÇÃO À DATAÇÃO DE SEDIMENTOS DE CABO FRIO**

LUCAS SÁTIRO DO CARMO

Tese apresentada como parte dos
requisitos para obtenção do Grau de
Doutor em Ciências na Área
de Tecnologia Nuclear - Aplicações

Orientador:
Prof. Dr. SHIGUEO WATANABE

São Paulo
2020

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

**IMPORTÂNCIA DAS RADIAÇÕES NUCLEARES NAS DATAÇÕES ARQUEOLÓGICAS
E GEOLÓGICAS - APLICAÇÃO À DATAÇÃO DE SEDIMENTOS DE CABO FRIO**

Versão Corrigida

Versão Original disponível no IPEN

LUCAS SÁTIRO DO CARMO

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

**Orientador:
Prof. Dr. SHIGUEO WATANABE**

**São Paulo
2020**

Fonte de Financiamento: Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado de São Paulo (2015/21707-0)

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

Como citar:

SATIRO DO CARMO, L. **IMPORTÂNCIA DAS RADIAÇÕES NUCLEARES NAS DATAÇÕES DE ARQUEOLÓGICAS E GEOLÓGICAS - APLICAÇÃO À DATAÇÃO DE SEDIMENTOS DE CABO FRIO**. 2020. 117 p. Tese (Doutorado em Tecnologia Nuclear), Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares, IPEN-CNEN/SP, São Paulo. Disponível em: (data de consulta no formato: dd/mm/aaaa)

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

SATIRO DO CARMO, Lucas
IMPORTÂNCIA DAS RADIAÇÕES NUCLEARES NAS DATAÇÕES DE
ARQUEOLÓGICAS E GEOLÓGICAS - APLICAÇÃO À DATAÇÃO DE SEDIMENTOS
DE CABO FRIO / Lucas SATIRO DO CARMO; orientador Shiguo
Watanabe. -- São Paulo, 2020.
117 p.

Tese (Doutorado) - Programa de Pós-Graduação em Tecnologia
Nuclear (Aplicações) -- Instituto de Pesquisas Energéticas e
Nucleares, São Paulo, 2020.

1. termoluminescência. 2. luminescência opticamente
estimulada. 3. ressonância paramagnética eletrônica. 4.
datação. I. Watanabe, Shiguo, orient. II. Título.

Tabacaria
Álvaro de Campos (Fernando Pessoa)
(sobre ser pesquisador)

Que sei eu do que serei, eu que não sei o que sou
Ser o que penso? Mas penso ser tanta coisa!
E há tantos que pensam ser a mesma coisa que não pode haver tantos!
Gênio? Neste momento
Cem mil cérebros se concebem em sonho gênios como eu,
E a história não marcará, quem sabe?, nem um,
Nem haverá senão estrume de tantas conquistas futuras.
Não, não creio em mim.
Em todos os manicômios há doidos malucos com tantas certezas!
E Eu, que não tenho nenhuma certeza, sou mais certo ou menos certo?

Agradecimentos

Agradeço, primeiramente, ao Professor Dr. Shigueo Watanabe que, desde 2009, me acolheu para trabalhar em seu laboratório. Desde então, aprendi muitas coisas ao longo do caminho e tive inúmeras oportunidades, as quais, se não tivesse seguido o caminho da pesquisa e da vida acadêmica, acredito que jamais as tivesse tido.

Agradeço à Fundação de Amparo à Pesquisa no Estado de São Paulo (FAPESP) pelo financiamento do projeto através do processo 2015/21707-0 e pelo financiamento de pesquisa no exterior através do processo 2016/20384-6.

Agradeço ao IPEN por toda a sua infraestrutura, em especial, aos funcionários do acelerador (CTR) que sempre foram muito atenciosos e à Prof. Dra Linda Caldas.

Agradeço aos meus pais, Rosilângela Sátiro do Carmo e Rogê Sátiro do Carmo, pela educação e pelo amor dispensados ao longo de toda a minha vida, a quem dedico esta Tese de Doutorado.

Agradeço a minha namorada, Eng^a Lígia Vitória Real, a quem dedico todo meu amor. “Graças a Deus você existe, acho que eu teria troço se você dissesse que não tem negócio”

Agradeço aos companheiros de laboratório: Monise, Letícia, Bruna, Noemi, Rafela, Prof. Sônia, Dr^a Roseli, Edna, Juan, Luiz Felipe, Carlos, Prof. René, Edy, Prof. Chubaci, Dr. Gundu Rao; pela amizade ao longo desses anos e pelo conhecimento compartilhado.

Agradeço aos amigos de Ribeirão Pires que sempre me motivaram a seguir na carreira e inflaram meu ego ao longo de quatro anos me dando o honroso título de nerd do grupo.

Por fim, agradeço ao fato de estar vivo e de poder estar sempre aprendendo coisas novas. O que se leva dessa vida, no final de tudo, é aquilo que se aprende ao longo dela.

SATIRO DO CARMO, L. **IMPORTÂNCIA DAS RADIAÇÕES NUCLEARES NAS DATAÇÕES E ARQUEOLÓGICAS E GEOLÓGICAS - APLICAÇÃO À DATAÇÃO DE SEDIMENTOS DE CABO FRIO**. 2020. 112 p. Tese (Doutorado em Tecnologia Nuclear), Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares, IPEN-CNEN/SP, São Paulo.

Resumo

Neste trabalho, o campo de dunas conhecido como Dama Branca foi datado utilizando as técnicas de Luminescência Opticamente Estimulada (LOE), Termoluminescência (TL) e Ressonância Paramagnética Eletrônica (RPE). Os sedimentos foram coletados de diversos pontos para estudar a distribuição das idades em certas partes do campo dunas, essas idades revelam dados sobre o transporte e estabilização de sedimentos. Para o caso de Dama Branca, os fatores relacionados ao clima (vento e umidade) são tidos como os principais agentes responsáveis pela sua formação. Os resultados das datações por LOE foram obtidos empregando o protocolo SAR (Single Aliquot Regenerative), enquanto para TL e RPE, o protocolo MAAD (Multiple Aliquot Additive Dose) foi utilizado. Com relação ao RPE, o centro utilizado no estudo foi o de Ti-Li no quartzo. Este centro pode ser zerado pela luz solar, o que possibilita a datação de sedimentos por esta técnica. O centro de Ti-Li é fortemente influenciado por uma componente sensível à temperatura, exigindo um tratamento térmico antes da leitura do sinal. A estabilidade térmica do centro é estudada e a temperatura de 180 °C foi definida como a temperatura de pré-aquecimento. As idades obtidas por LOE vão de $0,05 \times 10^3$ a $2,05 \times 10^3$ anos. As idades TL, para as amostras das bases, estão de acordo com os resultados obtidos para LOE, entretanto sugere que uma das amostras, DBM2BASE, tenha passado por um processo mais rápido de soterramento. Os resultados de RPE são satisfatórios para duas amostras, 2DB10 e 2DB11 (acompanham os resultados de LOE e TL). As idades, com base em um estudo morfológico de Dama Branca e em trabalhos sobre o clima da região, mostram que as áreas datadas do campo de dunas estudado foram formadas sob influência de clima seco e água fria, fatores que favorecem o transporte de sedimentos na região.

SATIRO DO CARMO, L. **NUCLEAR RADIATION IMPORTANCE ON ARCHEOLOGICAL AND GEOLOGICAL DATING – APPLICATION TO SEDIMENTS DATING FROM CABO FRIO**. 2020. 112 p. Tese (Doutorado em Tecnologia Nuclear), Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares, IPEN-CNEN/SP, São Paulo.

Abstract

In this work, a dunefield known as Dama Branca has been dated using the following techniques: Optically Stimulated Luminescence (OSL), Thermoluminescence (TL) and Electronic Spin Resonance (ESR). Sediments have been collected from several points to study the age distribution throughout Dama Branca. These ages are related to events of sediments transportation and stabilization. For Dama Branca specifically, variables related to the weather, as rainfall and wind power are appointed to be responsible for its formation. OSL results were obtained applying the SAR protocol, TL and ESR results were obtained using the Multiple Aliquot Additive Dose protocol (MAAD). With respect to ESR measurements, the Ti-Li center had been chosen for dating, once it can be completely bleached by sun light exposition, which makes it suitable for aeolian sediments dating. The Ti-Li center is strongly dependent upon preheat, its stability has been assessed and a preheat temperature of 180 °C was defined. OSL ages is within 0.05×10^3 and 2.05×10^3 years. TL ages are in agreement with OSL ages for samples from the base, however it suggests that DBM2BASE underwent a quicker burial process. ESR results are satisfactory for two samples, 2DB10 and 2DB11 (they follow OSL and TL results). The ages were compared to a morphological study, and in recent works about the weather in the Cabo Frio region, it has been seen that the studied areas were formed under the influence of arid conditions and cold water, variables that controls the sediment transportation in the region.

Sumário

1) Introdução	1
1.1) Objetivos	2
2) Formação de dunas	3
2.1) Física do transporte sedimentar eólico	4
2.1.1 – O limiar do movimento.....	4
2.1.2 – Efeito do tamanho do grão em $V * t$	5
2.1.3 – Efeito da umidade em $V * t$	6
2.1.4 – Taxa de transporte de sedimentos (q)	7
2.1.5 – Efeito da umidade em (q)	8
2.1.6 - Considerações.....	9
2.1) Sistemas eólicos no Brasil: alguns pontos principais.....	9
2.2) Relação do avanço de campo de dunas com o clima brasileiro	10
2.3) Ressurgência e sua influência no clima local de Cabo Frio.	14
2.4) Nível Relativo do Mar (NRM) e a relação com a formação de dunas.	15
2.5) NRM em baixa ou em queda.....	17
2.6) NRM em alta ou em elevação	18
3) Datação de sedimentos por métodos físicos.	19
3.1) Datação de sedimentos por métodos físicos.....	19
3.2) Datação por Cargas Armadilhadas (Trapped Charge Dating).....	20
3.2.1 - Modelo de bandas de energia em cristais iônicos.	20
3.2.2 - Níveis de Energia criados por defeitos pontuais.	21
4) Silicatos	23
4.1) O quartzo e sua importância nas datações por cargas armadilhadas	27
4.1.1 - Composição química.....	27
4.1.2 - Defeitos pontuais no quartzo.	27
5) Termoluminescência (TL)	30
5.1) Centros de Recombinação e emissão da luz TL.....	31
5.2) Datação TL.....	33
5.2.1. - Determinação de D_{ac} e obtenção do zero.	34
5.2.2. Teste de plateau (estabilidade do pico).....	36
5.2.3. O método aditivo.	37
5.2.4. Correção de D_{ac}	38
6) Luminescência Opticamente Estimulada (LOE).	39
6.1) Dependência da LOE com a temperatura.	40
6.1.1. - Perda de sinal LOE com a temperatura (Thermal quenching).....	40

6.1.2. - <i>Competição por armadilhas rasas.</i>	41
6.2) Instrumentação básica para medidas de LOE.....	41
6.2.1. - <i>Sinal LOE de onda contínua (CW-OSL – continuous wave OSL).</i>	42
6.3) Datação LOE e o protocolo SAR.	44
6.3.1 - <i>Testes incluídos no protocolo SAR.</i>	46
7) Ressonância Paramagnética Eletrônica (RPE)	51
7.1) Instrumentação RPE básica	54
7.2) O fator g	56
7.3) Centros paramagnéticos no quartzo utilizados para datação	56
7.3.1 - <i>O centro E'1</i>	56
7.3.2 - <i>Centros associados a impurezas</i>	56
7.4) Determinação de D_{ac} por RPE	59
7.5) Dependência com a temperatura do centro $TiO_4 / M +$	61
8) Determinação da dose anual (D_{an})	62
9) Materiais, equipamentos e procedimentos experimentais	64
9.1) Coleta das amostras.....	64
9.2) Limpeza das amostras e separação do quartzo	67
9.4) Ressonância Paramagnética Eletrônica (RPE).....	70
9.5) Luminescência Opticamente Estimulada (LOE).....	71
9.6) Sistemas de irradiação	72
9.7) Determinação da dose anual (D_{an}).....	73
10) Resultados e Discussões	74
10.1) Dose Anual	74
10.2) Idades LOE.....	76
10.2.1 - <i>Tomada da intensidade do sinal LOE.</i>	77
10.2.2 - <i>Teste de pré-aquecimento</i>	77
10.2.3 - <i>Teste de regeneração de uma dose teste.</i>	80
10.2.4 - <i>Determinação da Dose Acumulada.</i>	82
10.3) Idades TL.....	87
10.3.1 - <i>Teste de Plateau e teste de equipamento</i>	87
10.3.2 - <i>Doses acumuladas</i>	88
10.4) Datação RPE.	93
10.5) Discussões	101
10.5.1 - <i>Idades LOE</i>	101
10.5.2 - <i>Idades TL</i>	106
10.5.3 - <i>Idades RPE</i>	107

11) Conclusões	108
12) Bibliografia	109

1) Introdução

A datação de sedimentos eólicos pode ter vários propósitos: avaliar o transporte de sedimentos ao longo de uma área específica, morfodinâmica de campo de dunas, avaliação da variação do nível do mar, etc. As datações, cruzadas com informações relativas ao clima, podem ajudar no entendimento das mudanças climáticas que ocorreram no passado.

O projeto temático, intitulado “Geocronologia do Quaternário da Costa Sudeste e Sul do Brasil”, com recursos cedidos pela Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado de São Paulo (2014/03085-0), se dedicou a datar, utilizando diversas técnicas de datação, diversos tipos de materiais de localidades que vão desde a costa de Santa Catarina até a costa do Rio de Janeiro.

Este trabalho, vinculado ao projeto temático descrito acima, se ocupou de datar sedimentos eólicos de um campo de dunas livres na cidade de Cabo Frio, Rio de Janeiro, conhecido, popularmente, como Dama Branca. Aqui, foram empregadas as técnicas de termoluminescência (TL), luminescência opticamente estimulada (LOE) e ressonância paramagnética eletrônica (RPE). As duas primeiras técnicas são muito conhecidas para este propósito e, ao longo de várias décadas, têm sido empregadas com sucesso na datação de diversos sítios arqueológicos e geológicos no Brasil e no mundo. Com a chegada de um novo espectrômetro RPE no Laboratório de Cristais Iônicos, Filmes Finos e Datação, do Departamento de Física Nuclear (USP), foi possível realizar a datação dos sedimentos coletados utilizando o centro de Ti no quartzo, que, no quartzo, só pode ser identificado em baixas temperaturas.

As datações deste trabalho procuram entender a dinâmica do campo de dunas ao longo do tempo; para tal, foram coletadas amostras das bases das dunas e de posições acima do ponto basal, a fim de se ter uma estimativa de como, ao longo dos anos, ocorreu o processo de formação destas partes. Tal estudo não havia sido feito pelo grupo do LACIFID e não se encontrou em literatura tal tipo de trabalho, para a região, utilizando datações baseadas em cargas armadilhadas.

Uma vez que a deposição é influenciada, no caso de Dama Branca, pela ação climática, as idades encontradas neste trabalho podem ser correlacionadas com eventos climáticos do passado e a dinâmica de deposição pode fornecer dados da influência desses agentes na formação de tal campo de dunas. Para estabelecer tal correlação, alguns trabalhos sobre o clima da região foram consultados, bem como a opinião de professores do Instituto de Geociências da USP. Os resultados obtidos neste estudo, contribuem para o estudo do Quaternário Brasileiro e para o desenvolvimento do projeto temático mencionado anteriormente.

1.1) Objetivos

Com base no Projeto Temático FAPESP (2014/03085-0), este trabalho pretende, entre outras coisas, realizar datações utilizando diferentes técnicas e comparar seus resultados bem como contribuir para o estudo do Quaternário Brasileiro. A seguir, os objetivos detalhados deste trabalho:

- Empregar diversas técnicas de datação baseadas no fenômeno de armadilhamento de cargas em cristais iônicos (TL, LOE e RPE), para datar sedimentos eólicos do campo de dunas conhecido como Dama Branca, situado no município de Cabo Frio, Rio de Janeiro.
- Aprimorar a datação de sedimentos eólicos por cargas armadilhadas pela comparação dos resultados obtidos para TL, LOE e RPE.
- Estabelecer uma metodologia para a datação de sedimentos eólicos por RPE utilizando o centro de Ti-Li no quartzo. Essa datação é inédita no Brasil.
- Avaliar a estabilidade térmica do centro de Ti-Li estudando a variação da dose acumulada em função da temperatura de tratamento térmico.
- Estudar o processo de formação de Dama Branca, datando amostras das bases das dunas e em pontos acima da base, para avaliar o processo de formação destas partes.
- Correlacionar as idades a eventos climáticos do passado com base em trabalhos desenvolvidos sobre o tema para a região de Cabo Frio.
- Com tais datas, contribuir para o estudo do Quaternário Brasileiro.
- Contribuir com o projeto temático 2014/03085-0.

2) Formação de dunas

Uma duna é, basicamente, um acumulado de areia na forma de morro ou monte formado pela ação do vento e da gravidade. Dunas são, portanto, encontradas onde a areia seca e solta é soprada pelo vento como, por exemplo, desertos e praias.

O transporte de sedimentos, para a formação de uma duna eólica, envolve interações entre o vento e a superfície do solo, as análises desses processos exigem o entendimento de características da superfície (textura do sedimento, cobertura por vegetação, grau de coesão e incrustação) e da dinâmica do fluxo de ar sobre a superfície (BAGNOLD, 1941).

De maneira geral, existem três modos distintos de transporte eólico de sedimentos que dependem, principalmente, da granulometria do sedimento. Partículas muito pequenas ($< 60 - 70 \mu\text{m}$) são transportadas por suspensão e podem atingir longas distâncias devido a fenômenos de turbilhonamento do vento; partículas nesta faixa de diâmetro não afetam de forma significativa a dinâmica das dunas. Partículas com diâmetros maiores ($60 - 500 \mu\text{m}$, faixa do tamanho dos grãos de areia) se movimentam por saltação, ou seja, realizando uma série de saltos a curta-distâncias. À medida que o grão sai do solo, atinge uma determinada altura e, por gravidade, atinge o solo novamente, este colide com grãos no solo, tal colisão causa o movimento de grãos adjacentes, criando um tipo de movimento chamado de reptação. A reptação ocorre para grãos com diâmetros acima de $500 \mu\text{m}$ ou aqueles menos suscetíveis à ação do vento. Dentre os processos mencionados, aquele que predomina é o transporte sedimentar eólico por saltação (LANCASTER, 1995).

O estudo teórico sobre movimentação de sedimentos eólicos é bastante complexo e leva em conta muito fatores; a seguir serão apresentados alguns desses fatores juntamente com alguns modelos matemáticos que ajudam a entender a complexidade do tema.

2.1) Física do transporte sedimentar eólico

Bagnold (1941), em seu livro *The Physics of Blown Sand and Desert Dunes*, compilou boa parte do conhecimento que se tem hoje sobre a física envolvida no transporte eólico sedimentar. De início, tomaremos o estudo do arrasto de grãos de areia pelo vento, na sequência, veremos como o tamanho do grão e a umidade afetam tal comportamento.

2.1.1 – O limiar do movimento.

Grãos de areia são movidos pelo vento quando algumas forças (força de levantamento, força de arrasto e momento) excederem o efeito do peso da partícula e da coesão entre as partículas adjacentes. As forças de arrasto e de levantamento, bem como o momento resultante, são causadas pelo fluxo de fluido (neste caso, o ar) ao redor e acima das partículas expostas à ação do vento. A força de levantamento é causada pela queda da pressão estática no topo do grão causada pelo escoamento do ar. O peso e as forças de coesão estão relacionadas às propriedades físicas do grão, como o seu diâmetro, densidade, grau de empacotamento, umidade do solo e presença de agentes químicos que aumentam a adesão dos grãos (Figura 2.1) (BAGNOLD, 1941).

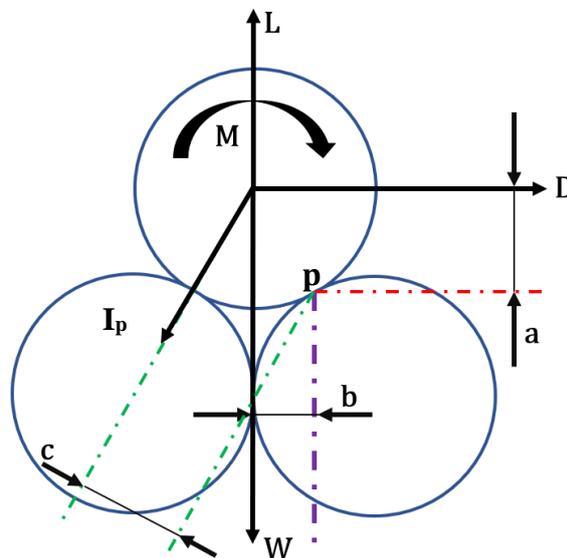


Figura 2.1 – Forças atuantes sobre partículas esféricas em repouso: D é a força de arrasto (*drag*), L a força de levantamento (*Lift*), I_p força trocada entre as partículas e W (*weight*) é o peso. Os braços de momento, com relação ao ponto p são dados por a , b , c (adaptado de BAGNOLD, 1941)

Para que o grão se mova, deve haver um aumento das forças de arrasto e de levantamento; estas são dependentes da velocidade do fluido. Há, portanto, uma velocidade limiar (V_{*t}) que é dada pela Equação 2.1:

$$V_{*t} = A \sqrt{\frac{\rho_p - \rho_a}{\rho_a} g D} \quad \text{(Equação 2.1)}$$

onde A é um coeficiente empírico que depende das características do grão (aproximadamente 0,1 para partículas de areia), D é o diâmetro da partícula, ρ_p e ρ_a são as densidades da partícula e do ar, respectivamente, e g é aceleração da gravidade (BAGNOLD, 1941).

Enquanto os grãos são levados pelo vento por saltação, sua velocidade e sua quantidade de movimento (*momentum*) aumentam antes de tocarem o solo novamente. Quando colidem com a superfície, as partículas podem quicar e, assim, voltam a ser transportadas pelo vento ou podem ficar presas entre os grãos do solo. Nos dois casos, uma certa quantidade de movimento é transferida para as partículas estacionárias da superfície. Como resultado, alguns grãos são colocados em movimento com velocidade limiar abaixo daquela necessária para mover um grão em estado estacionário. Esta nova velocidade é conhecida como velocidade limiar dinâmica e é calculada pela Equação 2.1, mas com coeficiente A por volta de 0,08 para partículas de areia (Figura 2.2) (BAGNOLD, 1941) (LANCASTER, 1995).

2.1.2 – Efeito do tamanho do grão em V_{*t}

A relação entre a velocidade limiar e o diâmetro da partícula, dado pela Equação 2.1, é mostrado no gráfico da Figura 2.2. Vemos que para grãos com diâmetro acima de 0,1 mm, V_{*t} aumenta com a raiz quadrada do diâmetro. Sobre esses grãos, o arrasto aerodinâmico é responsável por projetá-los dentro do fluxo de ar; isso ocorre pois, para grãos maiores, o fluxo de ar próximo a superfície se torna turbulento, aumentando o arrasto. Para grãos menores que 0,1 mm, o ar escoando pela superfície tem aspecto laminar, a força de arrasto é distribuída de maneira mais ou menos uniforme; como consequência, uma força de arrasto relativamente elevada é necessária para colocar os primeiros grãos em movimento. Essa mudança no estado de escoamento provoca um aumento do coeficiente A da Equação 2.1 à medida que o diâmetro do grão diminui para além de 0.1 mm. Sendo assim, a velocidade limiar (V_{*t}) deixa de variar com a raiz quadrada do diâmetro (BAGNOLD, 1941).

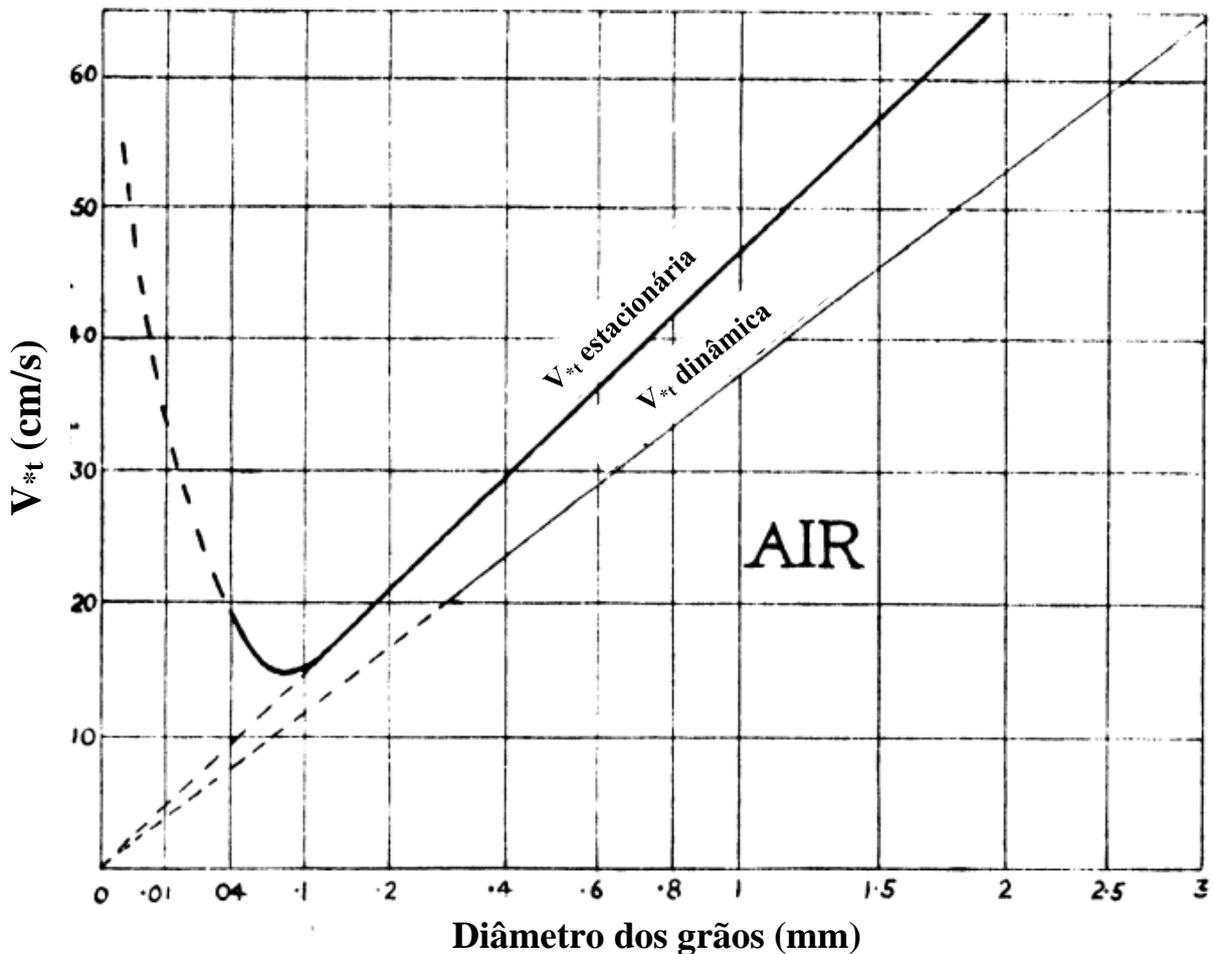


Figura 2.2 – Relação entre as velocidades limiares estacionária e dinâmica e o tamanho do grão (adaptado de BAGNOLD, 1941)

2.1.3 – Efeito da umidade em V_{*t}

A umidade da superfície é uma variável de extrema importância; esta controla tanto o arrasto quanto o fluxo de sedimentos transportados pelo vento. Forças capilares são originadas no contato entre partículas e aumentam, conseqüentemente, a coesão e a velocidade limiar. O valor de umidade gravimétrica (U_g) de aproximadamente 0,6 % pode mais que dobrar a velocidade limiar de grãos de tamanho médio (60 – 500 μm), onde U_g é dada pela razão entre a massa de água e a massa de solo seco multiplicada por 100 %. Para esta mesma faixa de tamanho de grão, valores de U_g por volta de 5 % tornam o sedimento resistente ao arrasto para a maioria dos ventos naturais (LANCASTER, 1995). Podemos entender, a partir das informações acima, que em áreas onde a pluviosidade é elevada, há uma dificuldade maior dos sedimentos se locomoverem.

2.1.4 – Taxa de transporte de sedimentos (q)

A maioria das equações sobre transporte de sedimentos contém vários coeficientes empíricos que são funções do tamanho do grão e da variedade de características do sedimento. O fluxo de sedimento (q) é dado pela Equação 2.2:

$$q = C \sqrt{\frac{d \rho}{D g}} V'^3 \quad \text{(Equação 2.2)}$$

onde q é o fluxo de areia em toneladas por metro na direção do vento, D é o diâmetro do grão de areia padrão (pois os experimentos foram feitos em túnel de vento com um tamanho padronizado de grão) de 0,25 mm, d é o diâmetro do grão de areia do local em estudo, ρ e g representam a densidade do ar e a aceleração da gravidade, respectivamente, V' é o gradiente de velocidade do vento e C é uma constante empírica com os seguintes valores (BAGNOLD, 1941):

- 1,5 para areia quase uniforme (mesmo tamanho de grão),
- 1,8 para areia natural de dunas,
- 2,8 para areias com grande diversidade de tamanho de grão.

Entretanto, a Equação 2.2 foi modificada várias vezes ao longo do tempo, pois ela não inclui a velocidade limiar de transporte de sedimentos, de maneira que Bagnold (1956) a reescreveu como a seguir (Equação 2.3) :

$$q = \frac{10^{-4}}{(\log 100 z)^3} \cdot t \cdot (v - V_{*t})^3 \quad \text{(Equação 2.3)}$$

onde z é a altura na qual a velocidade do vento foi medida (em geral, se toma a altura de 10 m), t é o tempo o qual o vento se manteve numa dada velocidade (v) e V_{*t} é a velocidade limiar para o movimento.

2.1.5 – Efeito da umidade em (q)

Como apresentado anteriormente, a umidade influencia a velocidade limiar para transporte de sedimentos, pois, com a umidade, aparecem forças capilares que aumentam a adesão do grão. Um estudo foi realizado por Hotta et al. (1984) e um modelo matemático foi criado a partir de dados experimentais para relacionar a umidade (W) com o fluxo de sedimentos (q). O modelo criado é válido para grãos com diâmetro entre 0,2 mm e 0,8 mm e porcentagem de umidade em massa entre 0 % e 8 %. A Figura 2.3 mostra a relação entre o fluxo de sedimentos em função da velocidade limiar (u_*) e a umidade (W).

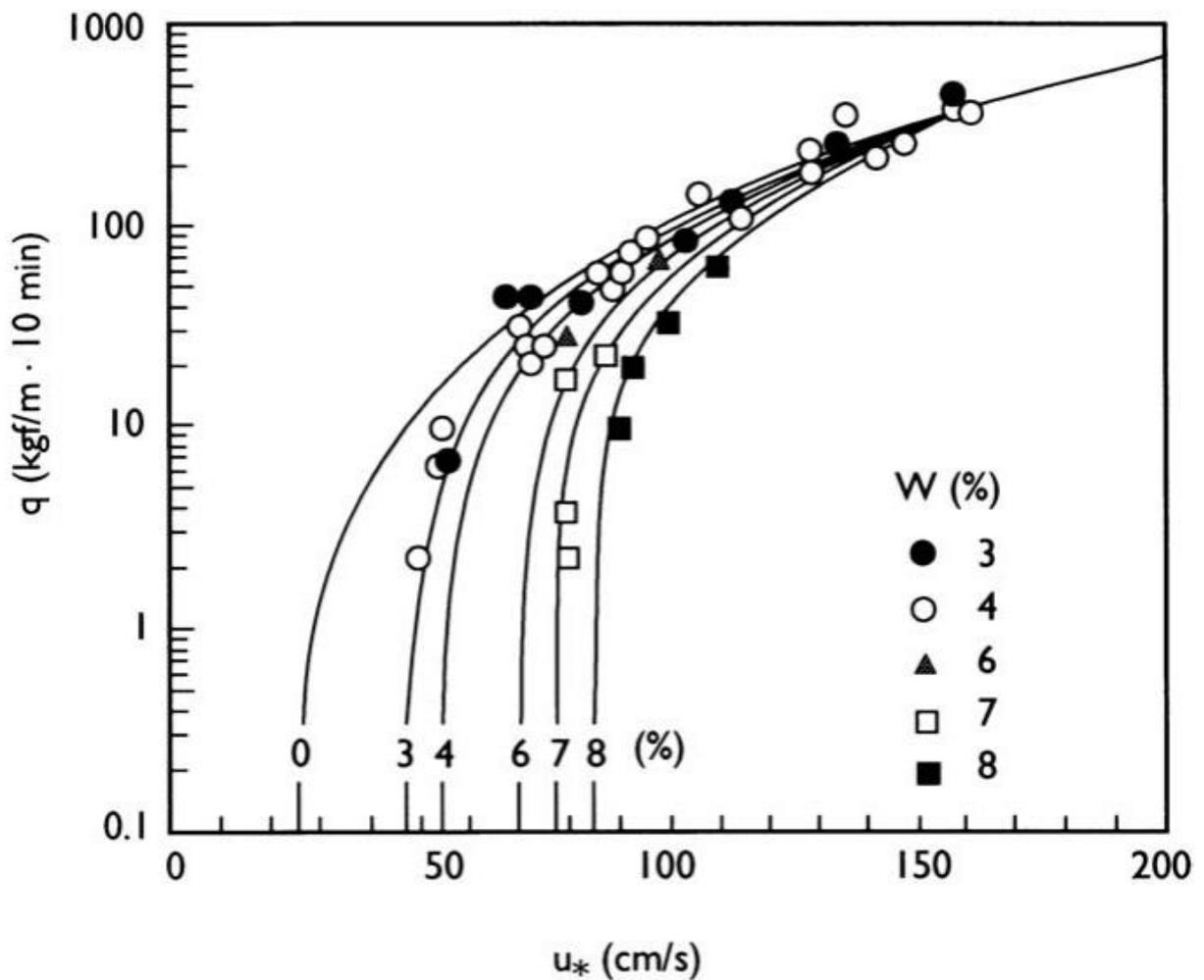


Figura 2.3 – Relação entre o fluxo de sedimento na direção do vento (q) e a umidade do solo (W). As linhas sólidas são resultado do ajuste matemático desenvolvido por Hotta et al. (1984). É possível identificar que, com o aumento da umidade, a velocidade limiar também aumenta.

2.1.6 - Considerações

A maioria das areias de dunas são transportadas próximas à superfície por fenômenos de reptação e saltação. O transporte de areia pela ação do vento, como mostrado pelos autores consultados, é algo que depende de diversos fatores como tamanho do grão, umidade, fator de empacotamento dos grãos, vegetação, etc. A influência desses fatores é melhor quantificada estudando seus efeitos na velocidade limiar. Os estudos experimentais mostram uma complexa interação entre os fatores mencionados e os modelos matemáticos ajudam a dar uma boa estimativa do fluxo de sedimento. De forma geral, vemos que a velocidade do vento e a umidade do solo são variáveis muito importantes no transporte sedimentar eólico, embora não sejam as únicas. Nas seções seguintes, uma análise do clima no Brasil e na região de Cabo Frio será feita, bem como sua influência na formação de campos de dunas na região.

2.2) Sistemas eólicos no Brasil: alguns pontos principais.

Giannini (2007) faz uma extensa análise dos sistemas eólicos encontrados no Brasil. Nas feições morfológicas que possuem vegetação, destacam-se as dunas frontais (*foredunes*) e as rupturas de deflação (*blowout*). Dentro da categoria de sistemas eólicos sem vegetação, as maiores feições encontradas são os campos de dunas livres (*dunefield*; feição morfológica encontrada em Dama Branca) (Figura 2.4). Estes se caracterizam por terem grandes massas individuais de areias em movimento, formadas por dunas simples e/ou compostas, cavalgantes (uma sobre a outra) ou coalescentes (pontos de contato entre as dunas), em contexto costeiro ou não. No caso costeiro, os campos de dunas migram para o continente (da praia para o interior) recebendo, assim, a designação de campos de dunas transgressivos. Campos de dunas livres possuem geometria e dinâmica própria, formadas por superposição e/ou fusão de dunas e dependem de um suprimento de sedimento duradouro e espaço disponível para acumulação. Há o entulhamento progressivo das superfícies interdunas, uma vez que os sedimentos estão em constante movimento (GIANNINI, 2007).



Figura 2.4 - Feições morfológicas encontradas em Dama Branca.

Os principais trechos da costa brasileira com ocorrência de campos de dunas livres são o norte-nordeste, entre a região centro-leste do litoral Maranhense (Lençóis Maranhenses) e o sul do Rio Grande do Norte, o trecho Sergipe-Alagoas nas proximidades da desembocadura do rio São Francisco, Rio de Janeiro na região de Cabo Frio e o trecho que vai da ilha de Santa Catarina até o extremo sudeste do Estado do Rio Grande do Sul (GIANNINI, 2007).

2.3) Relação do avanço de campo de dunas com o clima brasileiro

Mendes e Giannini (2015), relacionam características do clima brasileiro com o avanço de campos de dunas na região sul do Brasil. Os autores concluem que os campos de dunas apresentam fases de grande desenvolvimento (área coberta de areia maior que a área vegetada) para elevados valores de potencial de arrasto (*drift potential*) (FRYBERGER e DEAN, 1989), que está ligado à intensidade do vento, que arrasta o sedimento, e a baixa pluviosidade. As fases de estabilização estão ligadas a baixos valores de potencial de arrasto e elevada pluviosidade.

O Brasil possui um clima influenciado por vários sistemas atmosféricos, que são, entre outros fatores, responsáveis pela pluviosidade e pelo regime de ventos, importantes no entendimento da evolução dos campos de dunas como Dama Branca. Aqueles que atuam fortemente na região de Cabo Frio são os Sistema de Monções da América do Sul (SMAS), a Zona de Convergência do Atlântico Sul (ZCAS), a Zona de Convergência Intertropical (ZCIT), o Anticiclone Polar Migratório (APM) e o Anticiclone Subtropical do Atlântico Sul (ASAS) (ANDRADE, 2015; REBOITA et al., 2010)

Na região sul e sudeste do país que é cortada pela ZCAS, rumo sul-sudeste, a precipitação é, geralmente, elevada, devido à umidade trazida pela ZCIT, tipicamente no verão. No inverno e início da primavera, há a incursão de ar frio e seco trazidos pelo APM, que causam tempestades e trazem umidade do Oceano Atlântico (CRUZ et al., 2005 apud ANDRADE, 2015) (Figura 2.5).

Os deslocamentos do ASAS e do APM ajudam a explicar o regime de ventos da região de Cabo Frio. Durante o verão austral (setembro a março) o ASAS se intensifica, o que favorece os ventos vindos de NE, responsáveis pela movimentação dos campos de dunas livres em Cabo Frio. No inverno austral (abril a agosto), o avanço do APM rumo norte favorece o surgimento de frentes frias vindas do Sul e, agora, os ventos passam a ser, predominantemente, de SW (ANDRADE, 2015) (Figura 2.6).

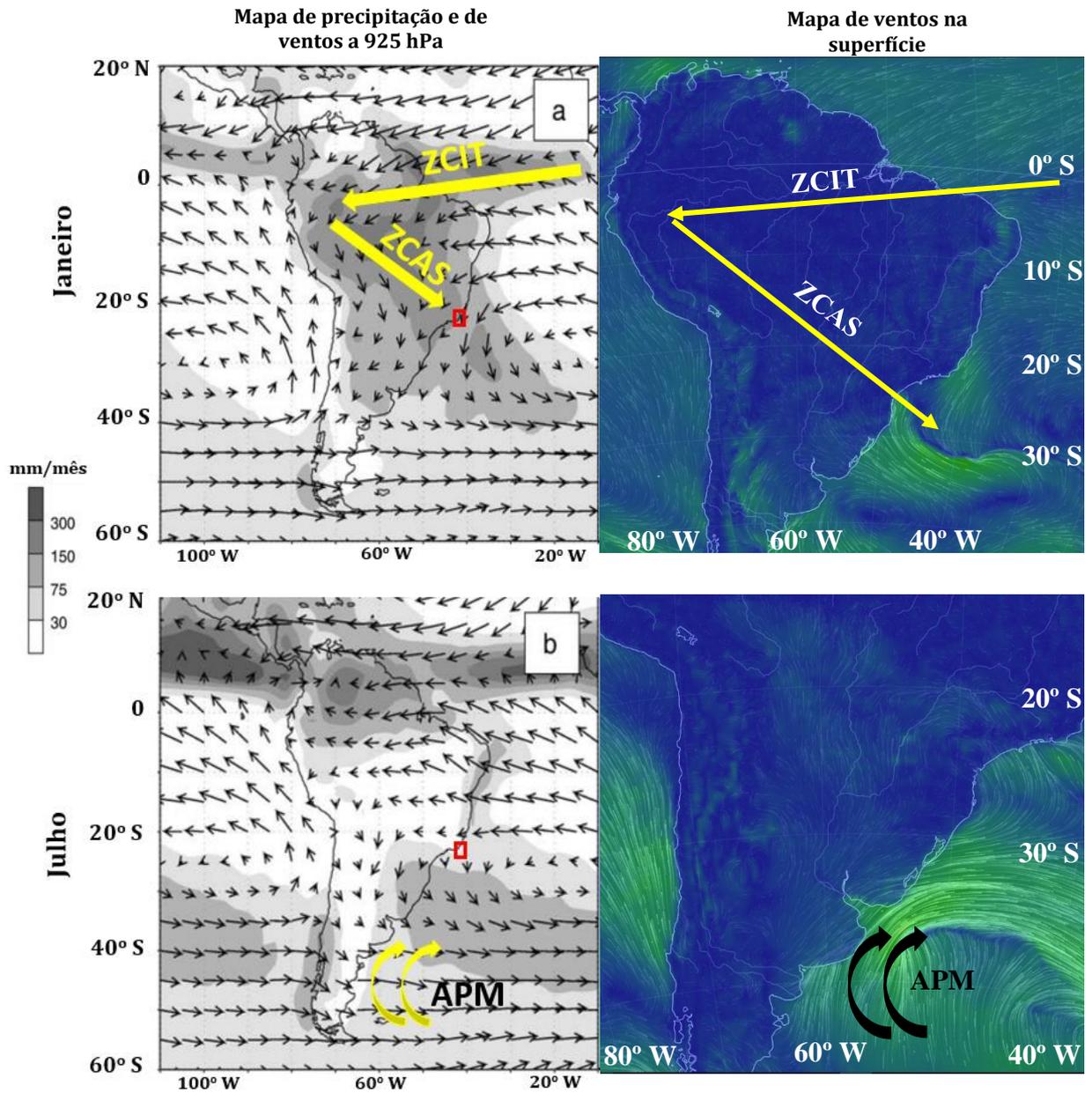


Figura 2.5 – a) Precipitação e mapa de ventos a 925 hPa e b) mapas de ventos na superfície com a localização da ZCIT, ZCAS e APM (GARREAUD et al., 2009) (MENDES e GIANNINI, 2015). O mapa de ventos da superfície foi extraído de <https://earth.nullschool.net/> (acessado em 09/09/2019)

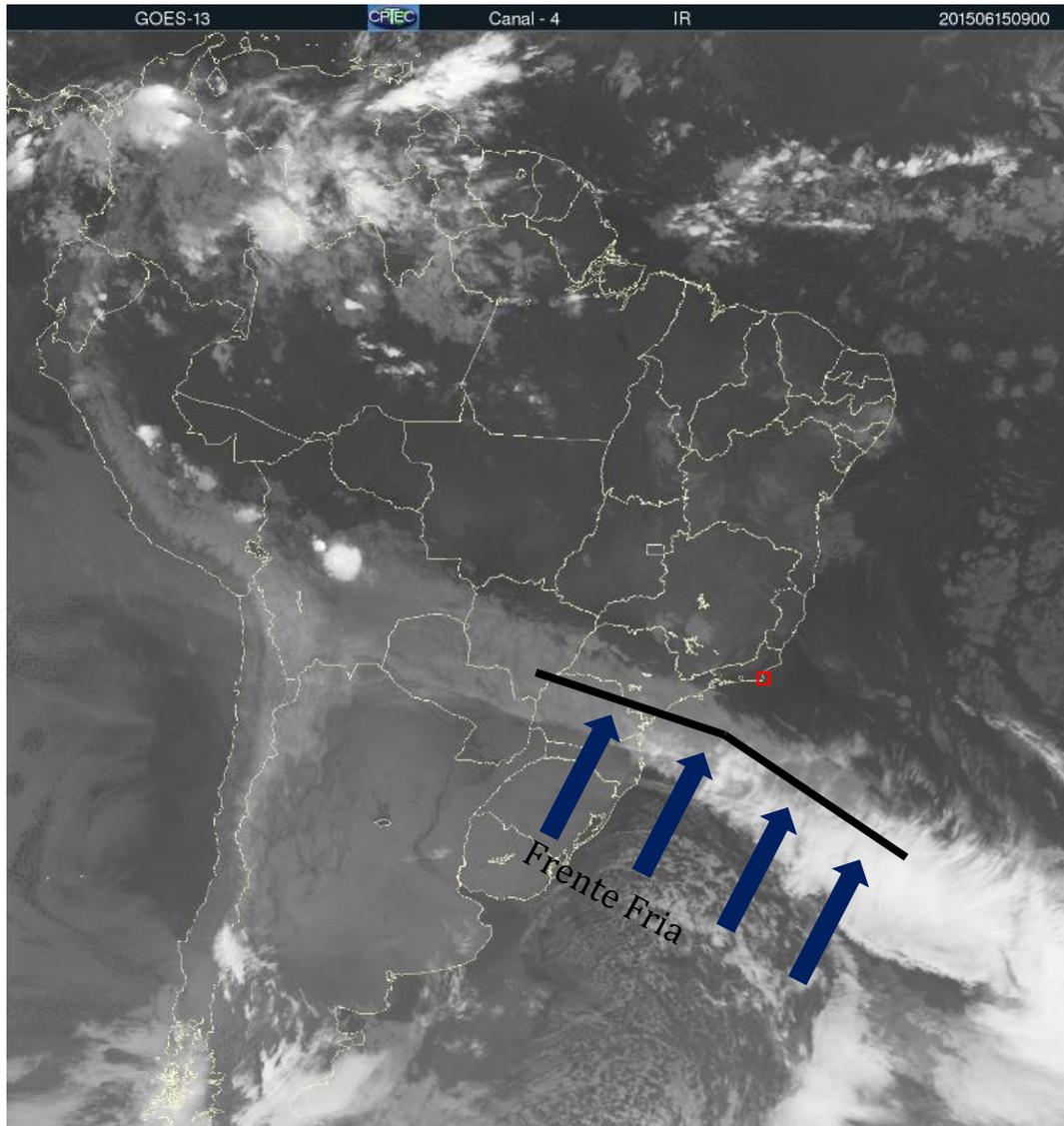


Figura 2.6 - Frente fria que vai rumo norte (REBOITA et al., 2010). O pequeno quadrado vermelho nas imagens destaca a região de Cabo Frio, RJ.

2.4) Ressurgência e sua influência no clima local de Cabo Frio.

A partir do trabalho de Castelao e Barth (2006), é possível identificar que Cabo Frio está sob influência persistente do fenômeno de ressurgência (águas frias do fundo que emergem para a superfície), especialmente durante a primavera austral e o verão. Os ventos de NE, frequentes em Cabo Frio, intensificam a ressurgência na região, empurrando a água mais quente da superfície para alto mar e, como consequência, mantendo a temperatura da água em Cabo Frio mais fria perto da costa.

A cidade de Cabo Frio possui condições semiáridas. De acordo com Giannini et al., (2014), de 1931 a 1970 a pluviosidade anual média em Cabo Frio foi abaixo de 100 mm de Janeiro a Novembro, apenas em Dezembro tal valor superou os 100 mm. Como comparação, a pluviosidade média anual na cidade de São Paulo foi de 137,6 mm em 2015.

A condição semiárida em Cabo Frio tem, portanto, forte correlação com a ressurgência. A água mais fria na superfície reduz a evaporação de água na região, o que explica a baixa pluviosidade anual. As aerofotografias de Dama Branca (Figura 2.7) nos permitem observar que a direção de migração dos sedimentos é influenciada por ventos de NE para SW, os mesmos ventos responsáveis por intensificar a ressurgência em Cabo Frio (CASTELAO e BARTH, 2006) (ANDRADE, 2015).



Figura 2.7 – Esquema da atuação da ressurgência na movimentação de dunas em Cabo Frio. A água quente é empurrada para o mar, a água fria de camadas mais profundas emerge diminuindo a evaporação e, conseqüentemente, a pluviosidade local, favorecendo o avanço de sedimentos rumo ao continente

2.5) Nível Relativo do Mar (NRM) e a relação com a formação de dunas.

O estoque de sedimentos que será levado pelo vento para formar um campo de dunas, como Dama Branca, depende de alguns fatores importantes, entre eles está o Nível Relativo do Mar (NRM).

Giannini (2007) argumenta que os três fatores principais na formação de campos de dunas são o aumento do aporte sedimentar, as mudanças de NRM e a instabilização de dunas frontais; todas essas variáveis estão ligadas à disposição de sedimentos para transporte eólico. De maneira que a formação, a morfologia e as dimensões dos depósitos eólicos costeiros dependem da influência de certos agentes sobre o estoque sedimentar disponível para transporte como o regime de ventos, o NRM e características ligadas a fisiografia da região (vegetação, relevo, etc).

O Nível Relativo do Mar é um importante fator controlador da disponibilidade de sedimentos para o transporte eólico; importantes trabalhos foram publicados a fim de medir as variações do NRM no período Quaternário no Brasil. (ANGULO e LESSA, 1997) e (ANGULO et al., 2006) fazem uma revisão crítica das curvas de NRM produzidas por diversos autores no Brasil, tais curvas foram construídas a fim de avaliar a variação do paleonível marítimo ao longo do tempo, datando diversos materiais. Mas, segundo estas duas revisões, há imprecisões e erros de interpretação dessas idades que, conseqüentemente, levam a erros na construção das curvas de paleo-nível marinho, como visto na Figura 2.8. De acordo com (ANGULO et al., 2006), 70 % dos dados obtidos são imprecisos e não podem ser utilizados como indicadores de NRM. Apenas o conjunto de dados formado por datações de ^{14}C de vermitídeos são confiáveis, e as idades mostram uma regressão progressiva do NRM desde o máximo nível do mar Holocênico (por volta de 5000 BP), como visto na Figura 2.9.

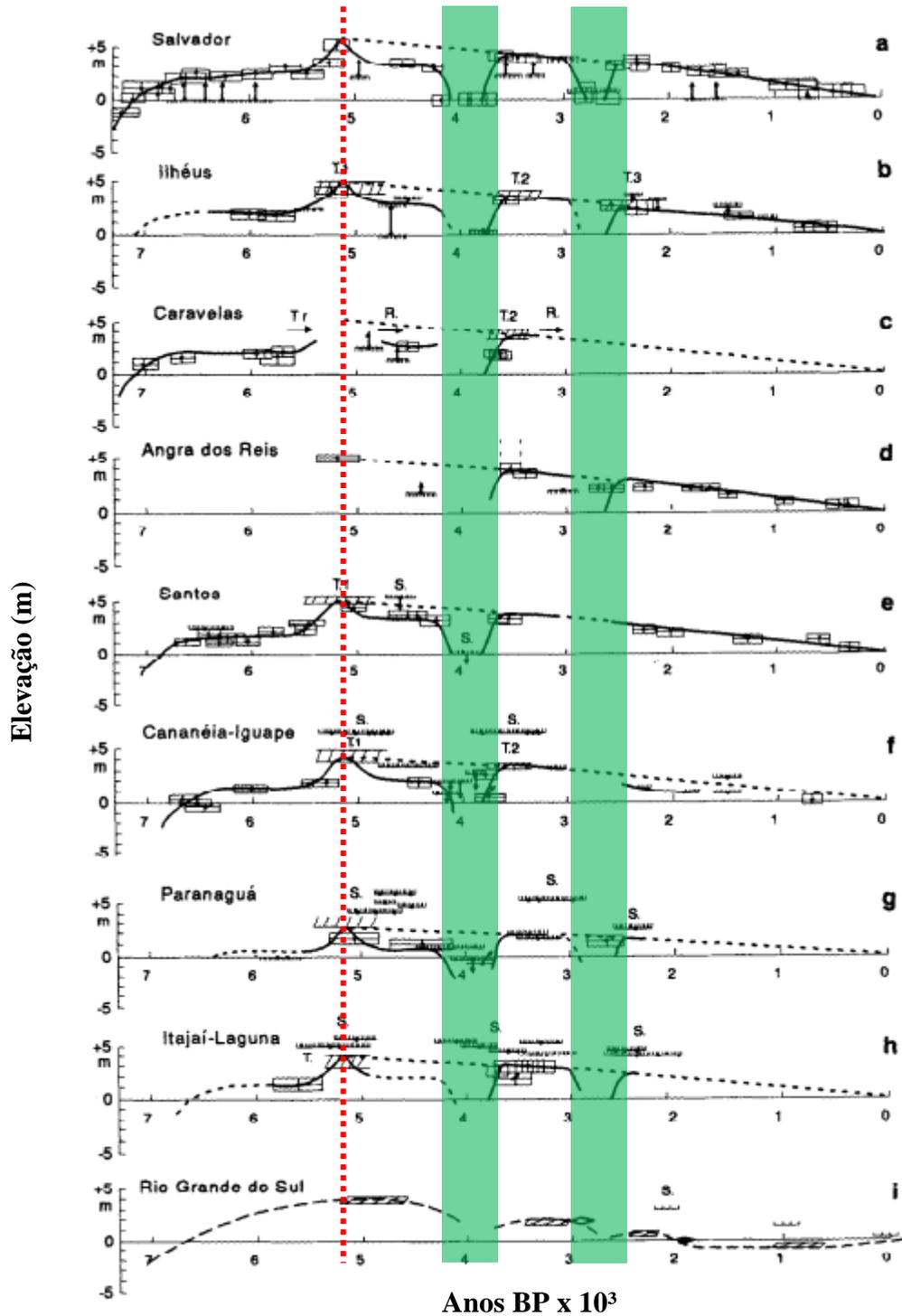


Figura 2.8 – Curvas do Nível Relativo do Mar nos últimos 7000 BP. A linha tracejada marca a coincidência de um máximo (por volta de 5 m em relação ao nível atual) por volta de 5000 BP conhecido como o máximo transgressivo pós-glacial seguido de uma tendência regressiva. É interessante notar que há duas fases de oscilação (em 4000 BP e 3500 BP, aproximadamente) - regressão seguida de rápida transgressão (ANGULO e LESSA, 1997)

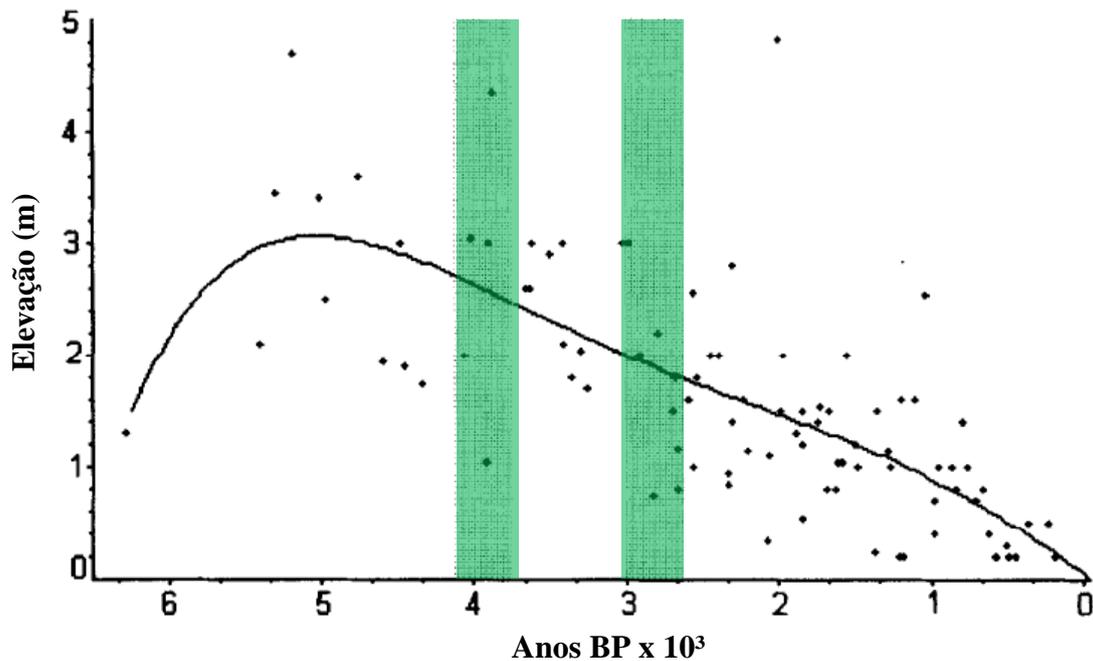


Figura 2.9 – Curvas do Nível Relativo do Mar nos últimos 7000 BP construída com idades obtidas por datações de vermitídeos utilizando a técnica de ^{14}C . As áreas hachuradas representam o intervalo de tempo onde ocorreram as possíveis oscilações (extraído de ANGULO e LESSA, 1997)

Há duas vertentes para explicar como o NRM controla a sedimentação eólica: uma associa a iniciação de campos de dunas a NRM baixo e/ou em queda e outra a NRM alto e/ou em elevação (GIANNINI, 2007).

2.6) NRM em baixa ou em queda

Durante a regressão do nível do mar, uma porção de sedimentos começa a emergir, tal porção em exposição pode, agora, ser trabalhado pelo vento para a formar um campo de dunas (Figura 2.10). Entretanto, há uma elevada probabilidade de que tais sedimentos expostos sejam afetados por agentes estabilizadores como vegetação, cimentação eodiagenética (formação de sedimentos compactos) e desenvolvimentos de solos (GIANNINI, 2007), portanto, a queda do nível do mar proporciona uma condição desfavorável para a iniciação e preservação de campos de dunas transgressivos.

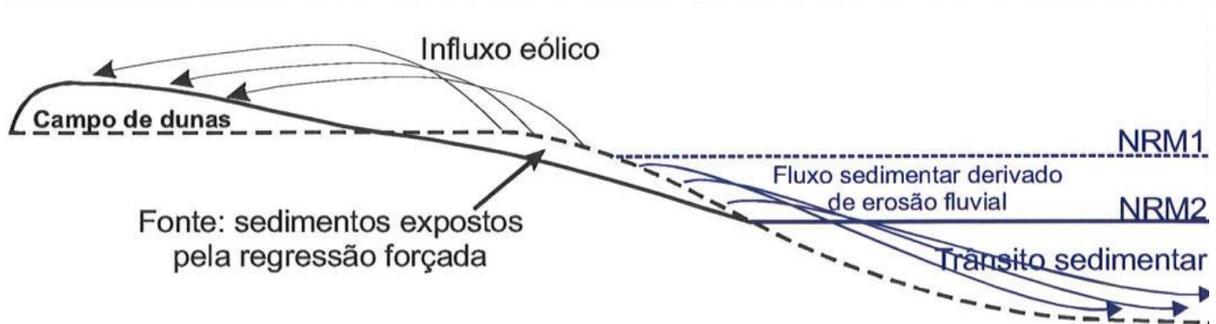


Figura 2.10 – Formação de campo de dunas com NRM descendente: NRM1 passa para NRM2 e expõe sedimentos que estavam submersos. Parte desse sedimento vai para o mar e outra parte é levada pelo vento para formar um campo de dunas (imagem adaptada de GIANNINI, 2007)

2.7) NRM em alta ou em elevação

Este modelo se baseia no Princípio de Brunn (publicado por *Per Brunn*, em 1962) que trata da erosão costeira causada pela subida do NRM (Schwartz (1967) faz uma revisão dos experimentos em pequena escala e de observações em larga escala que validam a teoria).

O sedimento, na zona intermarés, é colocado em desequilíbrio pelo NRM ascendente e, a partir daí, tal volume teria dois destinos possíveis: escorrer para o mar ou ser levado pelo vento para iniciar a formação de um campo de dunas, caso exista um regime de ventos favorável (Figura 2.11). Neste modelo, a probabilidade de agentes estabilizadores atuarem sobre o estoque sedimentar é baixa pois o sedimento está na zona intermarés (GIANNINI, 2007).

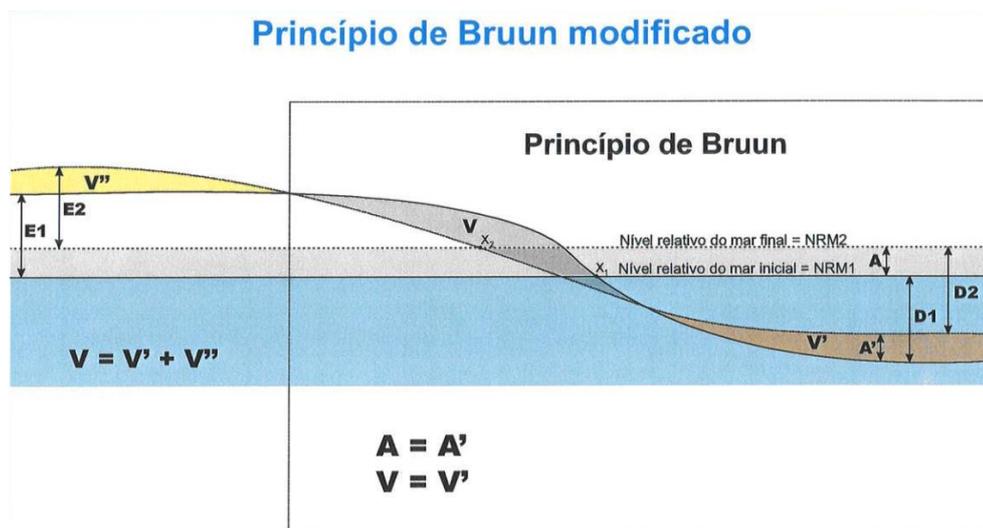


Figura 2.11 – Formação de campo de dunas com NRM ascendente: NRM1 passa para NRM2 e coloca o volume V em desequilíbrio, como consequência, parte desse sedimento vai para o mar (V') e outra parte, sob condições favoráveis, é levada pelo vento para formar um campo de dunas (V''); A = elevação do NRM; A' = elevação do fundo do mar; D = profundidade; E = altura eólica de equilíbrio (imagem extraída de GIANNINI, 2007)

3) Datação de sedimentos por métodos físicos.

O tempo passa e as civilizações humanas evoluem, deixando rastros de sua passagem no planeta e no tempo. É comum, ao entrarmos em um museu, nos depararmos com objetos confeccionados por povos antigos e, com o passar do tempo, observamos a evolução das ferramentas e o avanço tecnológico alcançado ao longo das eras. O nosso planeta também passou por mudanças ao longo do tempo e as evidências dessas mudanças podem, ainda hoje, ser estudadas por cientistas de diversos lugares a fim de se entender um pouco mais sobre o passado da Terra.

Nos estudos arqueológicos e geológicos, métodos físicos e químicos são aplicados para responder algumas questões: “por quê?”, “como?”, “onde?” e “quando?” (IKEYA, 1993). Responder a estas questões é parte do processo que busca compreender o passado, as técnicas de datação que veremos adiante se ocuparão, portanto, de responder “quando?”.

3.1) Datação de sedimentos por métodos físicos.

Há métodos de datação baseados em fenômenos biológicos, químicos e físicos, sendo estes últimos aqueles que abordaremos.

Os métodos físicos de datação podem ser divididos em:

I - Métodos baseados em radioatividade;

II - Métodos baseados em deposição de energia pela radiação numa substância;

III - Métodos baseados na imantação de partículas magnéticas no campo magnético terrestre.

Na realidade, tanto os métodos (I) como (II) dependem da radioatividade, mas enquanto em (I) o fenômeno da radioatividade, propriamente dito, é usado na datação, em (II) a radioatividade é levada em consideração junto com outros fenômenos físicos. As técnicas de datação utilizadas neste trabalho se referem ao item (II), são elas a Termoluminescência (TL), a Luminescência Opticamente Estimulada (LOE) e a Ressonância Paramagnética Eletrônica (RPE).

As três técnicas acima se baseiam no fenômeno de armadilhamento de portadores de carga em um cristal iônico. A seguir, serão apresentados os fundamentos teóricos básicos que fundamentam a datação pelo tipo (II).

3.2) Datação por Cargas Armadilhadas (Trapped Charge Dating)

3.2.1 - Modelo de bandas de energia em cristais iônicos.

A solução da Equação de Schroedinger para elétrons sujeitos a um potencial periódico revela que os níveis de energia permitidos para elétrons estão em zonas ditas “permitidas”, os outros possíveis valores de energia, os quais os elétrons não podem ocupar, são conhecidos como zonas “proibidas” ou band gaps (McKEEVER, 1985).

Para materiais isolantes e semicondutores, a última banda formada por elétrons de valência é chamada de Banda de Valência (BV). A próxima banda que pode receber elétrons é normalmente vazia, chamada de Banda de Condução (BC). Entre essas duas, está uma banda que não pode receber elétrons, chamada de Banda Proibida (BP), como visto na Figura 3.1.

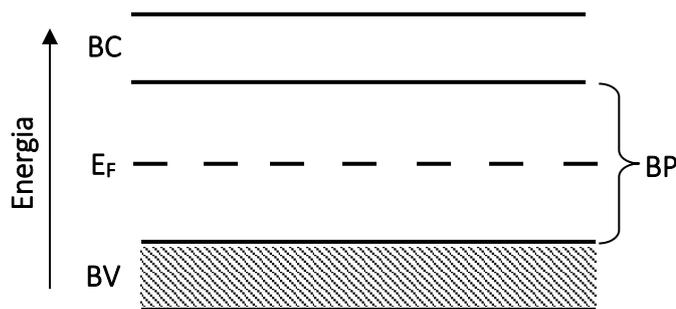


Figura 3.1 – Banda de Valência (BV): última banda de energia permitida para elétrons com vários níveis de energia; Banda Proibida (BP): não existem elétrons livres; Banda de Condução (BC): normalmente sem elétrons, mas onde estes podem se movimentar livremente, caso possuam energia suficiente para realizar a transição de BV para BC.

Quando um defeito ou uma impureza surge na rede cristalina, há a quebra da periodicidade do cristal e, conseqüentemente, há uma probabilidade de elétrons ocuparem níveis de energia onde antes eram proibidos. Isso acontece em cristais naturais como o quartzo, por exemplo. Os defeitos pontuais em sólidos cristalinos podem ser de dois tipos (Figura 3.2):

- a) Defeitos intrínsecos, que são defeitos da própria rede cristalina, ocasionados pelo deslocamento de átomos pertencentes à rede.
- b) Defeitos extrínsecos, que são defeitos causados por átomos diferentes daqueles que formam a estrutura, estes podem atuar substituindo um átomo da rede principal ou assumir uma posição intersticial.

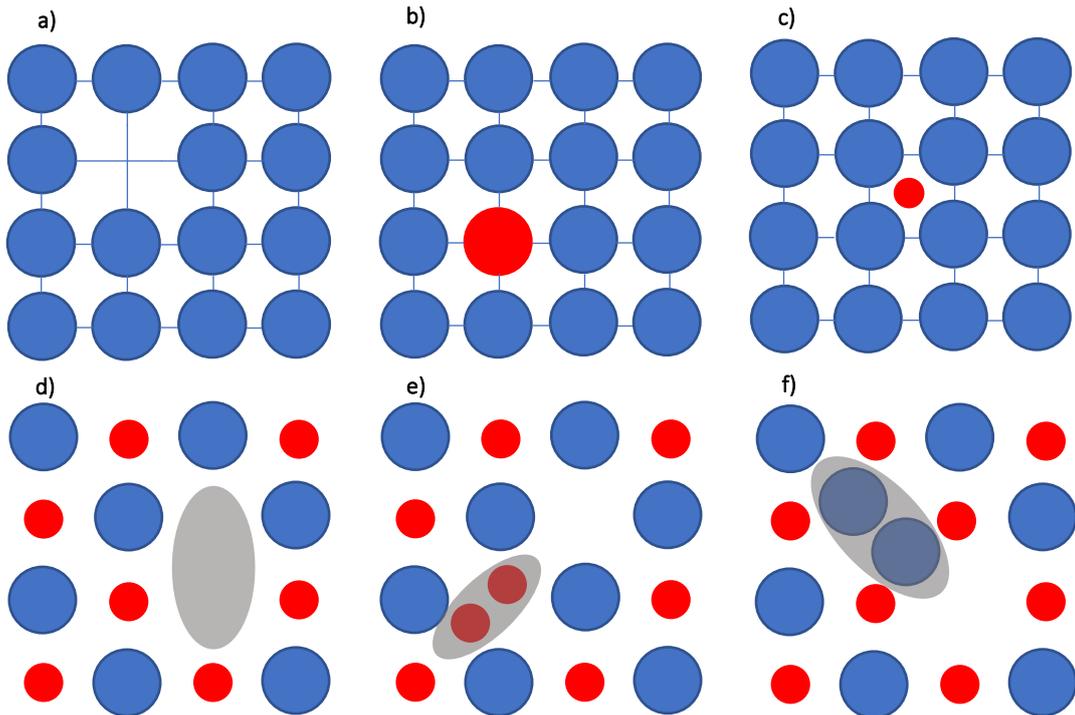


Figura 3.2 – Defeitos pontuais em sólidos cristalinos: a) vacância, b) defeito extrínseco com substituição de átomo da rede cristalina, c) defeito extrínseco com átomo assumindo uma posição intersticial, d) vacância de um par de íons (defeito Schottky), em e) e f) um cátion (vermelho) ou um ânion (azul) saem de suas posições originais para assumir uma posição intersticial (defeito Frenkel). Tanto no defeito Schottky quanto no defeito Frenkel há equilíbrio de carga.

3.2.2 - Níveis de Energia criados por defeitos pontuais.

Um fato muito importante em cristais iônicos é a formação de bandas de energia na banda proibida (BP) devido aos defeitos pontuais (Figura 3.3). Em um cristal ideal (sem defeitos pontuais), não há formação de tais níveis na BP.

Os níveis de energia localizados na BP serão chamados de armadilhas e há, portanto, armadilhas de elétrons (acima do nível de Fermi) e armadilhas de buracos (abaixo do nível de Fermi). Os buracos se originam na saída do elétron da banda de valência (BV) e possuem carga positiva e massa semelhante à do elétron.

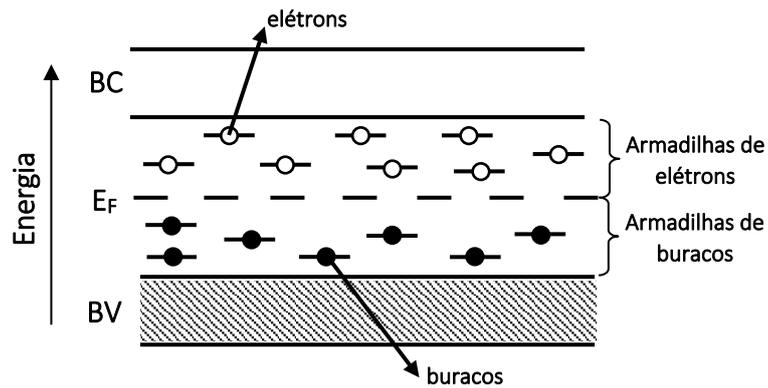


Figura 3.3 – Níveis de energia localizados na banda proibida (BP) surgem quando o cristal possui defeitos pontuais na estrutura. Esses níveis de energia podem atuar como armadilhas aprisionando elétrons e buracos.

A radiação ionizante, ao incidir em um sólido cristalino, produz elétrons livres. Como foi apresentado, os elétrons, assim como os buracos, podem ficar armadilhados. Quanto maior o número de elétrons criados pela radiação incidente, maior também será o número de cargas armadilhadas. Esse pensamento é a base da datação por cargas armadilhadas, uma vez que o número de cargas armadilhadas é proporcional à dose de radiação, em Gy (J/kg), absorvida pelo cristal, chamada de dose acumulada (D_{ac}). Com a informação da taxa de dose (D_{an}), Gy/ano, é possível montar uma Equação para calcular a idade de um material (Equação 3.1):

$$idade = \frac{D_{ac} [Gy]}{D_{an} [Gy/ano]} \quad \text{(Equação 3.1)}$$

Então, a datação por cargas armadilhadas é dividida em duas etapas: obtenção de D_{ac} e de D_{an} . Para obter D_{ac} , as técnicas de TL, LOE e RPE são utilizadas, obviamente cada técnica apresenta particularidades, que serão apresentadas nas próximas sessões. A obtenção de D_{an} é o cálculo da taxa de dose no local de retirada das amostras, que também exige o uso de técnicas específicas, que serão apresentadas à frente.

4) Silicatos

O quartzo pertence à classe dos minerais silicatos, que constituem a maior parte das rochas do planeta. A estrutura básica dos silicatos é o tetraedro (SiO_4), formado pela ligação entre o Si e quatro átomos de oxigênio (Figura 4.1). A ligação deste tetraedro se origina em parte devido à atração iônica das cargas opostas (ligação iônica) e em parte devido à interpenetração de nuvens eletrônicas (ligação covalente) (LEWIS, 1994).

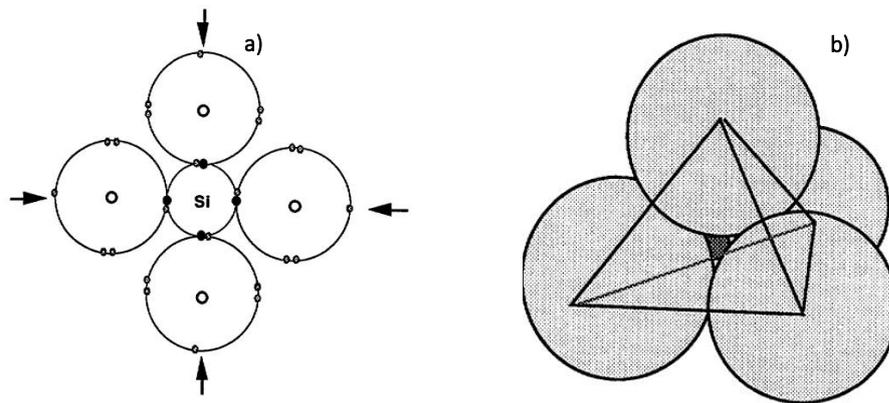


Figura 4.1 – a) Esquema que representa a ligação entre os átomos de oxigênio e o átomo de silício, as setas indicam as ligações que ainda podem ser feitas pela estrutura para formar b) a estrutura básica dos silicatos; o tetraedro $(\text{SiO}_4)^{4-}$.

Cada oxigênio no tetraedro possui um elétron que pode se ligar a outro átomo, de maneira que a estrutura pode se ligar a um íon metálico, por exemplo, ou a outro tetraedro, isso possibilita a variabilidade de tipos de silicatos. A seguir, serão apresentadas a classificação dos diversos tipos de silicatos (LEWIS, 1994):

Nesosilicatos: Sua estrutura se baseia em tetraedros isolados um do outro por um íon metálico que pode ser o Mg^{2+} , Fe^{2+} e Ca^{2+} . Ex: Olivina $(\text{Mg, Fe})_2\text{SiO}_4$ (Figura 4.2).

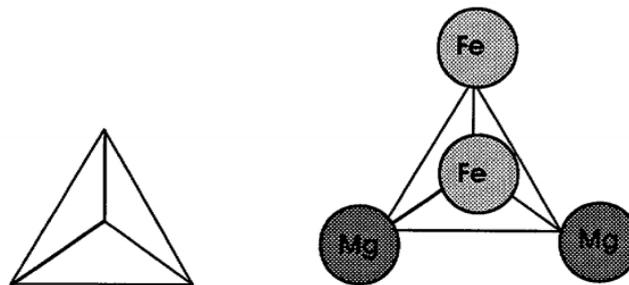


Figura 4.2 – a) tetraedro fundamental e b) átomos de Fe e Mg ligados aos oxigênios para formar a estrutura básica da Olivina, por exemplo.

Sorossilicatos: Estes silicatos são formados por dois tetraedros dividindo uma ligação de oxigênio e dando origem ao composto $(\text{Si}_2\text{O}_7)^{6-}$. Ex: Epidoto $\text{Ca}_2\text{Fe}_2\text{Al}_2\text{O}(\text{Si}_2\text{O}_7)(\text{SiO}_4)(\text{OH})$, que tem combinações de tetraedros simples e duplos (Figura 4.3)

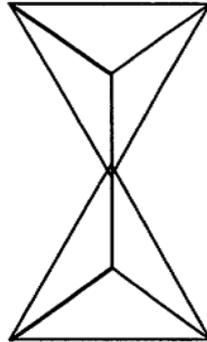


Figura 4.3 – a) Dois tetraedros ligados por um vértice. As duas estruturas dividem um único átomo de oxigênio.

Ciclossilicatos: Estes minerais consistem em anéis de tetraedros ligados por átomos de oxigênios e a ligação de um anel com outro é feita por cátions metálicos. O número de tetraedros em cada anel pode variar (Figura 4.4). Ex: Berilo $\text{Be}_3\text{Al}_2\text{Si}_6\text{O}_{18}$.

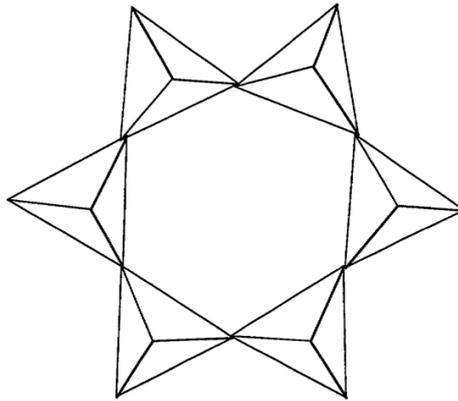


Figura 4.4 – a) Anel de tetraedros conectados entre si por átomos de oxigênio, estrutura básica dos ciclossilicatos.

Inossilicatos: Estes silicatos são formados por cadeias de tetraedros, as cadeias se ligam entre si através de cátions metálicos (Figura 4.5). As cadeias podem ser simples ou duplas, ex: cadeia simples: Wollastonita (CaSiO_3); ex. cadeia dupla: Tremolita ($\text{Ca}_2\text{Mg}_5\text{Si}_8\text{O}_{22}(\text{OH})_2$).

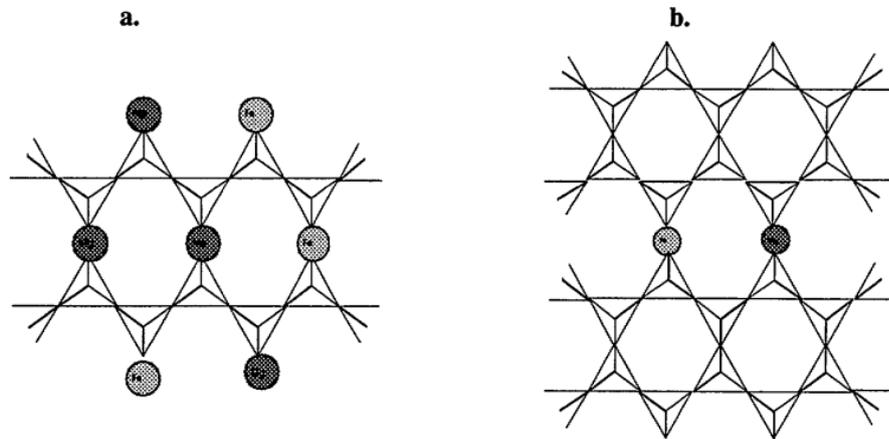


Figura 4.5 – a) Cadeias simples e b) cadeias duplas de tetraedros ligadas entre si por cátions metálicos. A linha horizontal marca o eixo de simetria das cadeias.

Filossilicatos: São feitos por camadas sobrepostas de “folhas” de tetraedros (Figura 4.6). Ex: Muscovita $\text{KA}_2(\text{Si}_3\text{Al})\text{O}_{10}(\text{OH})_2$.

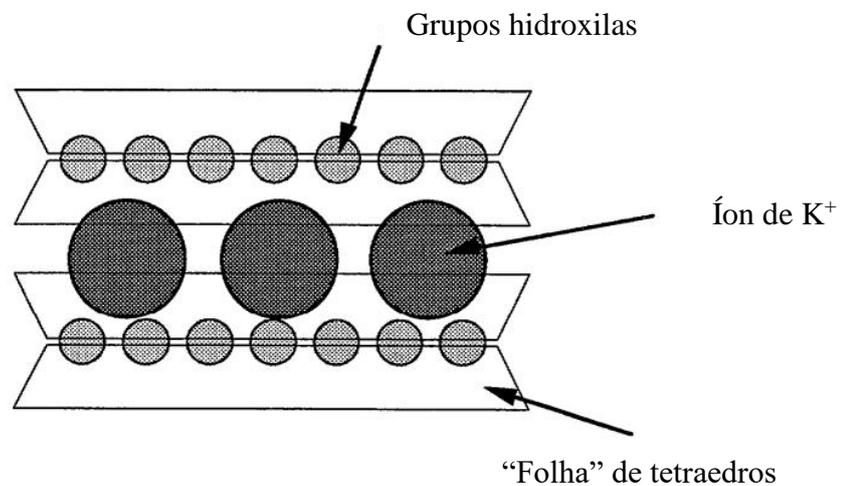


Figura 4.6 – a) Estrutura dos filossilicatos: “Folhas” de tetraedros ligadas entre si por grupos hidroxilas (OH^-), formando um conjunto. Para o caso da Muscovita, íons de K^+ conectam dois conjuntos para formar uma estrutura em sanduíche.

Tectossilicatos: São minerais que possuem uma rede tridimensional de tetraedros conectado. Na sua forma mais pura, cada oxigênio é compartilhado por dois tetraedros, resultando em mineral estável conhecido como Quartzo (SiO_2) (Figura 4.7). Outro tectossilicato conhecido é o Feldspato.

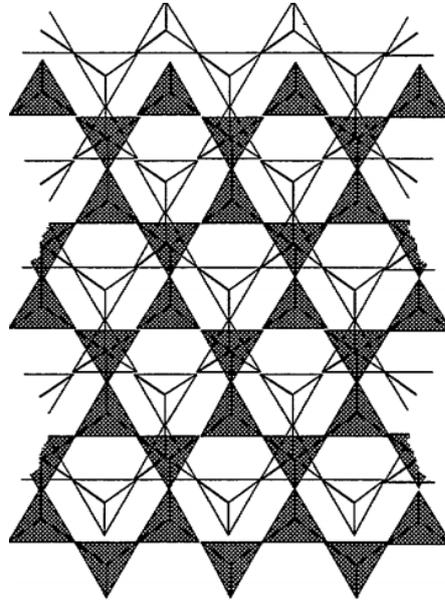


Figura 4.7 – Os tetraedros em cinza estão à frente dos de cor branca, porém ligados por átomos de oxigênio. Tal estrutura é encontrada no Quartzo.

4.1) O quartzo e sua importância nas datações por cargas armadilhadas

O quartzo é um dos minerais mais abundantes da Terra e é um dos principais constituintes da maioria das rochas ígneas, sedimentares e metamórficas encontradas no planeta (DEER et al., 2013). Por esse motivo, o quartzo é encontrado nos sedimentos eólicos, marinhos, lagunares, em cerâmicas e em tantos outros materiais utilizados na datação e, por esse motivo, suas propriedades luminescentes vêm sendo estudadas há muitas décadas (PREUSSER et al., 2009).

4.1.1 - Composição química.

A composição do quartzo é muito próxima de 100 % SiO₂ (dióxido de silício). Em análises químicas, também são encontrados outros óxidos em menor quantidade. É comum a substituição de Si⁴⁺ por Al³⁺ acompanhada da inclusão de Li⁺ ou Na⁺. Na tabela 4.1, são exibidas as composições químicas de algumas variedades de quartzo.

Tabela 4.1: Composição química de algumas variedades de quartzo em porcentagem mássica (wt %)

	Li ₂ O	Na ₂ O	K ₂ O	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	MnO ₂	TiO ₄
Sem cor	5 x 10 ⁻⁴	4 x 10 ⁻⁴	2 x 10 ⁻⁴	8 x 10 ⁻⁴	-----	2 x 10 ⁻⁵	1 x 10 ⁻⁴
Fumê	4 x 10 ⁻⁴	-----	-----	8 x 10 ⁻⁴	5 x 10 ⁻⁴	2 x 10 ⁻⁵	3 x 10 ⁻⁴
Rosa	3,8 x 10 ⁻³	1,1 x 10 ⁻³	1 x 10 ⁻⁴	1 x 10 ⁻⁴	3 x 10 ⁻⁴	5 x 10 ⁻⁵	1 x 10 ⁻³
Ametista	-----	-----	-----	4 x 10 ⁻⁴	2.16 x 10 ⁻²	-----	4 x 10 ⁻⁴

4.1.2 - Defeitos pontuais no quartzo.

Como apresentado anteriormente, os cristais naturais possuem defeitos em sua rede cristalina. Ao longo dos anos de pesquisa, diversos defeitos pontuais foram, e têm sido reportados para o quartzo. Na tabela 4.2, Preusser et al. (2009) organizaram os defeitos pontuais encontrados no quartzo que já foram reportados em publicações científicas.

Tabela 4.2 – Defeitos pontuais no quartzo (PREUSSER et al., 2009).

Defeito	Temperatura de recozimento	Propriedade magnética	Referência
Defeitos Intrínsecos			
$[O_3Si:SiO_3]$	Equilíbrio termodin.	Diamagnético	
$[O_3SiOOSiO_3]$	Equilíbrio termodin.	Diamagnético	
Centro E'	400 °C	Paramagnético	(FEIGL et al., 1974)
Centro E''	60–100 °C	Paramagnético	
NBOHC	500 °C	Paramagnético	(BOTIS et al., 2005)
$[O_3SiOO^-]$	300–350 °C	Paramagnético	
Defeitos extrínsecos			
$[H_4O_4]^0$	Estável	Diamagnético	
$[H_3O_4]^0$	90–150 °C	Paramagnético	
$[AlO_4 H^+]^0$	Estável	Diamagnético	
$[AlO_4 M^+]^0$	Estável	Diamagnético	
$[AlO_4]^0$	260 °C	Paramagnético	(MARFUNIN, 1979), (YANG e MCKEEVER, 1990)
$[AlO_4 H^+]^+$	< – 123 °C (< 150 K)	-----	
$[FeO_4 H^+]^0$	300–450 °C	Paramagnético	
$[FeO_4 M^+]^0$	300–450 °C	Paramagnético	
$[FeO_4]^0$	300–450 °C	Paramagnético	
$[TiO_4]^0$	Estável, formado em altas temperaturas	Diamagnético	
$[TiO_4 M^+]^0$	200–300 °C	Paramagnético	(MARFUNIN, 1979)
$[TiO_4 H^+]^0$	-----	-----	

Defeito	Temperatura de recozimento	Propriedade magnética	Referência
[TiO ₄ H ⁺] ⁺	-----	-----	
[TiO ₄] ⁻	??	Paramagnético	
[GeO ₄] ⁰	Estável	Diamagnético	
[GeO₄ Li⁺]⁰	300 °C	Paramagnético	(McKEEVER et al., 1985)
[GeO₄ Na⁺]⁰	< 20 °C	Paramagnético	(McKEEVER et al., 1985)
[GeO₄]⁻	20 °C	Paramagnético	(WEIL, 1984)
[SiO ₄ ⁻ M ⁺] ⁰	- 93 °C (180 K)	Paramagnético	
[SiO ₄ Li ⁰] ⁰	< - 83 °C (< 190 K)	-----	
[O ₃ POAlO ₃]	Estável	Diamagnético	
[O ₃ POAlO ₃] ⁺	200 °C	Paramagnético	

Os defeitos em negrito são de grande importância para a datação, em especial aquela feita por RPE, entretanto, a mecânica de formação dos mesmos será melhor abordada no capítulo 7. Caso o leitor deseje, mais informações podem ser encontradas nas referências da tabela ou em Preusser et al. (2009).

5) Termoluminescência (TL)

A termoluminescência se caracteriza pela emissão de luz por um cristal iônico previamente irradiado quando aquecido a altas temperaturas, tipicamente de 100 °C a 500 °C (McKEEVER, 1985).

O fenômeno da luminescência pode ser classificado segundo o tempo (τ) entre a absorção de energia (excitação) e a emissão de luz. Quando $\tau < 10^{-8}$ s, o fenômeno é conhecido como fluorescência, se $\tau > 10^{-8}$ s, o fenômeno é chamado de fosforescência. No diagrama da Figura 5.1, os elétrons, ao serem excitados, saem de um estado fundamental “g” (*ground state*) a um estado excitado “e” pela absorção de energia. Os elétrons permanecem por um tempo muito pequeno neste estado (alguns milissegundos, no máximo) e, ao retornarem ao estado fundamental, há emissão de luz (CHEN e McKEEVER, 1997).

Entretanto, tal retorno pode não se dar de maneira direta, o elétron pode permanecer em um estado metaestável *m* entre “e” e “g” e o tempo τ pode aumentar consideravelmente. Quando uma certa quantidade de energia *E* lhe é fornecida, o elétron realiza uma transição para o estado “e” e pode retornar para “g”, emitindo luz.

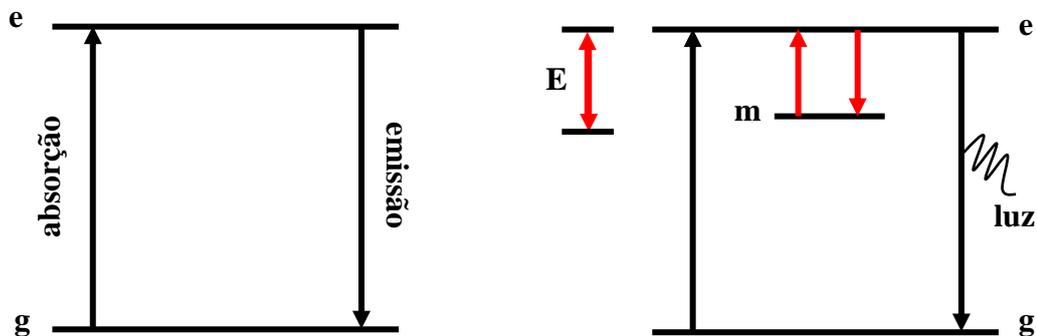


Figura 5.1 – Esquema simplificado do fenômeno de luminescência: um elétron absorve energia atingindo um estado excitado *e* retornando ao estado fundamental *g* emitindo luz. Em alguns casos, o elétron fica em um estado metaestável *m* e requer uma energia *E* para se libertar.

A probabilidade por unidade de tempo para liberar um elétron de um estado *m* pode ser escrita como na Equação 5.1:

$$p = s \exp\left(-\frac{E}{kT}\right) \quad \text{(Equação 5.1)}$$

onde T é a temperatura absoluta do cristal, E é a diferença de energia entre o estado metaestável e a banda de condução (energia de ativação), k é a constante de Boltzmann, s é uma constante conhecida como fator de frequência e representa a probabilidade de escape do elétron de sua armadilha, o valor de s varia de 10^{12} a 10^{14} s^{-1} (CHEN e McKEEVER, 1997).

Tal modelo mostra que o elétron preso em um estado m (armadilha) necessita receber uma dada energia E para se libertar, que no caso da termoluminescência é de origem térmica.

5.1) Centros de Recombinação e emissão da luz TL

Uma característica essencial de todo o processo luminescente é a mudança de ocupação de um nível de energia localizado para outro. Isso ocorre devido às transições eletrônicas entre um estado de energia e outro. Vários tipos de transições são possíveis, como visto na Figura 5.2.

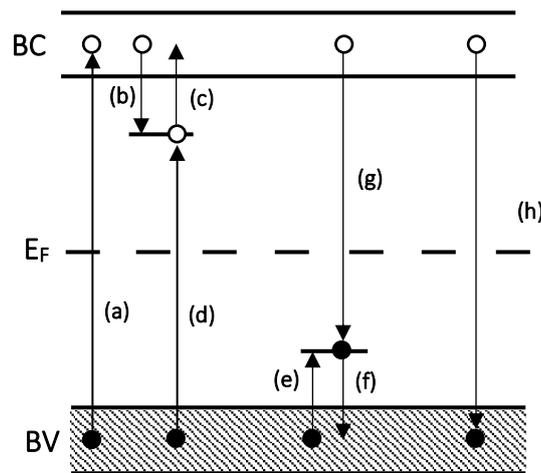


Figura 5.2 – Transições eletrônicas possíveis em um cristal iônico: (a) ionização, (b) armadilhamento de um elétron, (c) liberação, (d) recombinação indireta, (e) armadilhamento de um buraco, (f) liberação do buraco, (g) recombinação indireta, (h) recombinação direta. E_F é o nível de Fermi (McKEEVER, 1985).

A transição (a) corresponde à excitação de um elétron por interação com a radiação ionizante, por exemplo, para a banda de condução (BC), onde tem energia suficiente para se mover livremente pelo cristal. Para cada elétron livre na BC, há um buraco deixado na banda de valência (BV), de maneira que o fenômeno da ionização cria um par elétron-buraco, estes podem ficar armadilhados (transição (b) para elétrons e (e) para buracos). Os elétrons e buracos podem, por excitação térmica, no caso da termoluminescência, ser liberados de suas armadilhas (transição (c) para elétrons e (f) para buracos) para BC.

Os elétrons e buracos livres podem sofrer recombinação com um portador de carga de sinal oposto tanto diretamente (transição (h)) quanto indiretamente (transição (d) e (g)), se alguma dessas recombinações resultar em emissão de luz (recombinação radioativa), então teremos o fenômeno da termoluminescência.

Os níveis de energia localizados na BP podem atuar tanto como armadilhas quanto como centros de recombinação, a classificação utilizada para distinguir entre os dois casos se baseia nas probabilidades relativas de recombinação e excitação térmica (para o caso da TL). Para a armadilha de elétron mostrada na Figura 5.2, se a transição (c) é mais provável de ocorrer do que a transição (d), então o centro é classificado como uma armadilha, mas se a transição (d) é mais provável que a transição (c), então o nível de energia corresponde a um centro de recombinação. O mesmo mecanismo se aplica ao buraco e às transições (g) e (f) (McKEEVER, 1985).

A Equação 5.1 relaciona a probabilidade de escape de um elétron de sua armadilha com a temperatura T e a energia E necessária para liberá-lo, que, em outro contexto, pode ser interpretada como sendo a “profundidade da armadilha”. Em uma dada temperatura, aqueles centros com baixa energia de ativação, são mais prováveis de atuarem como armadilhas do que aqueles com maiores valores de E . Por essa razão, os centros de recombinação estão localizados mais ao centro da BP enquanto as armadilhas estão nas extremidades (McKEEVER, 1985).

A Figura 5.3 apresenta uma curva típica TL, esse registro é feito monitorando a luminescência emitida pela amostra (em unidades arbitrárias, para alguns equipamentos) em função da temperatura à uma taxa de aquecimento constante. Com o aumento da temperatura, aumenta-se a probabilidade de escape dos elétrons de suas armadilhas e, assim, a chance de recombinação. A intensidade atinge um valor máximo (um pico) em uma dada temperatura “ T_m ”, que está relacionada à profundidade da armadilha (ou com sua energia de ativação E). O número de picos e suas posições refletem a distribuição dos níveis de energia dentro do cristal.

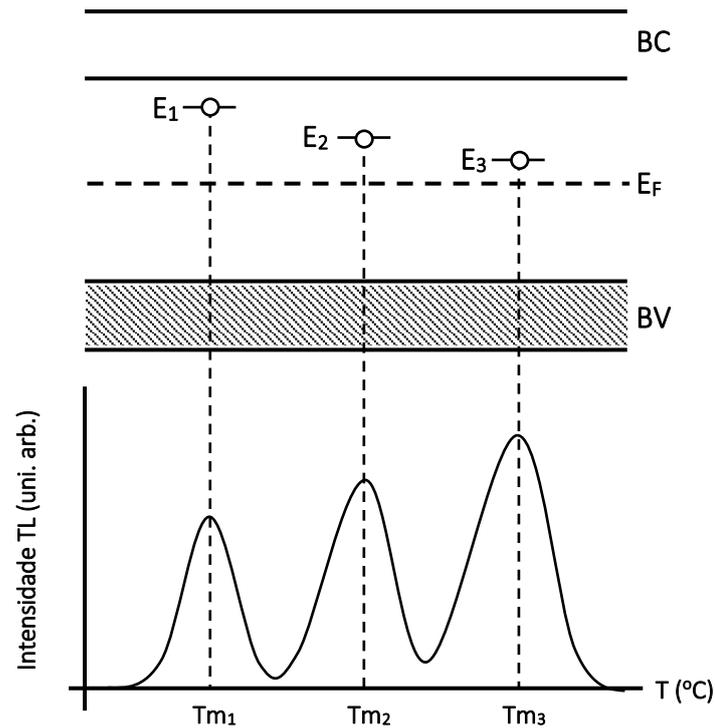


Figura 5.3 – Curva termoluminescente e a relação dos picos com a energia de ativação da armadilha. A área sob o pico e a sua altura são proporcionais ao número de armadilhas ocupadas previamente (MARFUNIN, 1979)

5.2) Datação TL

O cálculo da idade de um material depende da dose acumulada (D_{ac}) e da dose anual (D_{an}). As técnicas utilizadas na datação por cargas armadilhadas (TL, LOE e RPE) são responsáveis pela medição de D_{ac} (a dose de radiação natural acumulada pelo material estudado ao longo do tempo). No modelo de bandas apresentado anteriormente, a radiação ionizante natural ioniza os elétrons do cristal, pares elétrons e buracos são produzidos e ficam armadilhados por anos. A quantidade de cargas armadilhadas é proporcional à dose absorvida pelo cristal, podemos, então, inferir quanto de dose o material absorveu analisando o seu sinal termoluminescente. A instrumentação básica para este tipo de procedimento requer uma fonte radioativa (gama ou beta) e um leitor TL (Figura 5.4).

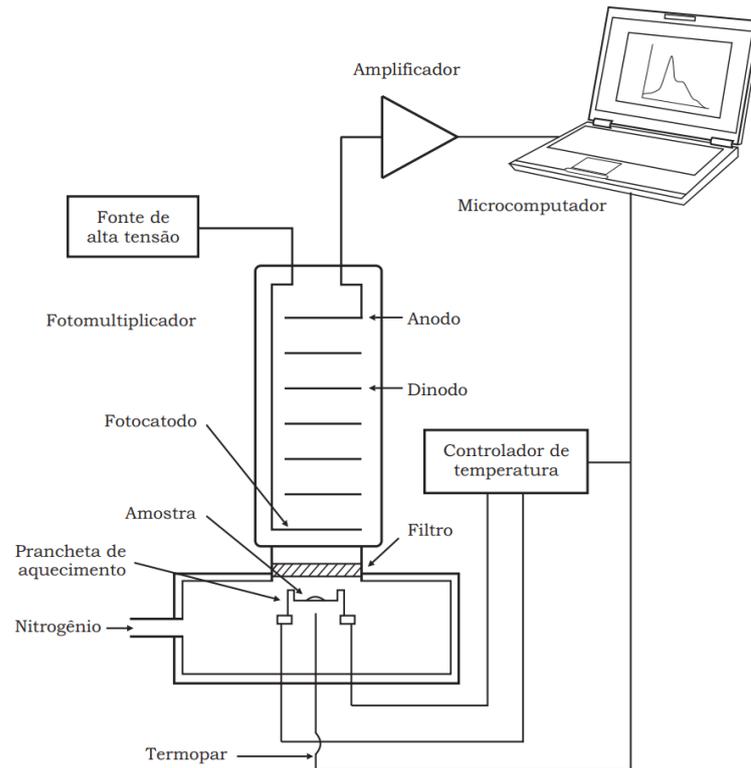


Figura 5.4 – Esquema geral de um leitor TL utilizado para datação: uma prancha de aquecimento eleva a temperatura da amostra desde 50 °C a 500 °C a uma taxa constante, em geral 4 °C/s. A amostra emite luz TL e um filtro é utilizado para separar a faixa de comprimento de onda a ser analisada. A intensidade luminosa é transformada em corrente elétrica ao entrar em uma tubo fotomultiplicador, um sistema de aquisição controlado por computador registra os dados da intensidade TL em função da temperatura (imagem extraída de CCALLATA, 2010).

5.2.1. - Determinação de D_{ac} e obtenção do zero.

A idade de uma cerâmica, de uma concha ou de um certo volume de sedimentos é contada desde o “nascimento” do espécime até o momento de coleta. Dependendo da origem do material, o momento do nascimento – instante zero – deve ser analisado com cuidado para que não haja erros nas interpretações das idades.

Para a datação por cargas armadilhadas, o momento inicial de contagem do tempo corresponde ao instante onde não há cargas armadilhas (armadilhas vazias). Para o caso das cerâmicas, que passaram por um processo de “queima”, o instante zero corresponde à última vez que o material foi exposto ao fogo, ou seja, o processo de fabricação em si, uma vez que a alta temperatura esvaziou todas as armadilhas nesse momento.

Sedimentos eólicos, objeto de estudo deste trabalho, não foram submetidos à altas temperaturas, então, como determinar o momento zero da contagem? AITKEN, (1985b) esclarece que, para o quartzo, a exposição à luz solar antes da deposição e acumulação, na forma de dunas, por exemplo, causa o esvaziamento das armadilhas (fenômeno também conhecido como “bleaching”). Para o quartzo, cristal utilizado nas datações TL, a exposição a várias horas de luz solar não é capaz de zerar a amostra por completo, gerando uma espécie de sinal TL residual (Figura 5.5). Além da questão do *bleaching*, a datação termoluminescente de sedimentos eólicos, mas não somente esta, segue alguns protocolos e procedimentos que serão apresentados a seguir.

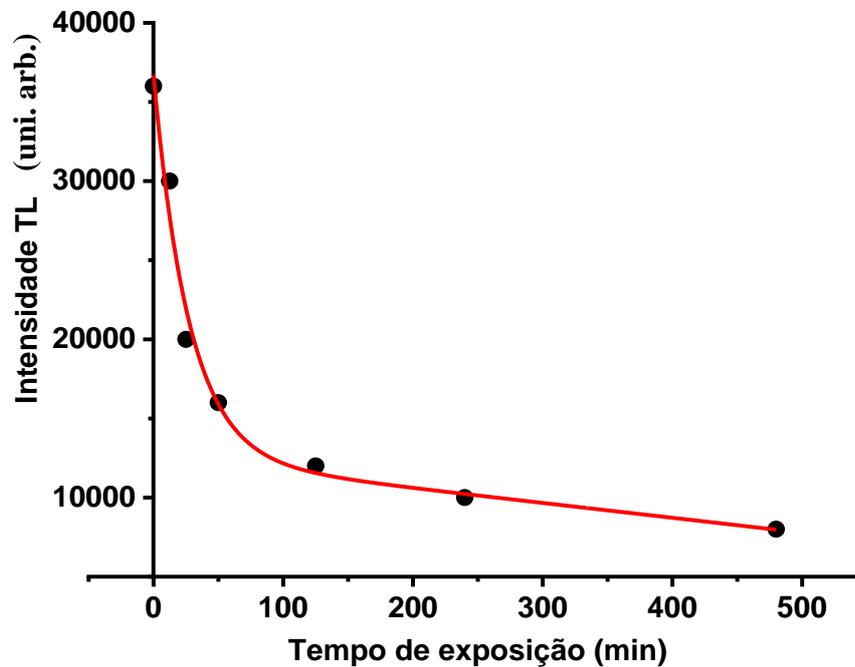


Figura 5.5 – Decaimento da termoluminescência natural após exposição à luz solar por várias horas. Mesmo um prolongado tempo de exposição à luz solar não é suficiente para esvaziar as armadilhas que dão origem a emissão TL do cristal de quartzo (AITKEN, 1985a)

5.2.2. Teste de plateau (estabilidade do pico).

A datação TL começa com a seleção de um pico na curva de emissão, a intensidade ou a área sob o pico é proporcional à quantidade de elétrons armadilhados em um certo nível de energia localizado, que por sua vez é proporcional à dose absorvida pelo material ao longo do tempo. A curva de emissão TL de um cristal como o quartzo, por exemplo, pode parecer algo contínuo (Figura 5.6), mas, no entanto, um único pico TL pode ser a junção de vários outros picos e, além disso, o material pode apresentar mais de um pico em sua curva de emissão, o que pode dificultar a escolha do pesquisador na hora de optar por um pico ou outro.

A intensidade do pico escolhido, por ser proporcional à D_{ac} , deve ser estável, ou seja, não pode diminuir ao longo do tempo (sob condições de não exposição à luz solar), caso contrário, a informação sobre D_{ac} , armazenada no cristal, se perderia com o passar do tempo (fenômeno conhecido como “fading”).

O teste de plateau visa comparar a curva de emissão natural (alíquota irradiada com radiação natural) com a curva de emissão de uma alíquota irradiada com radiação ionizante de uma fonte artificial (Figura 5.6)

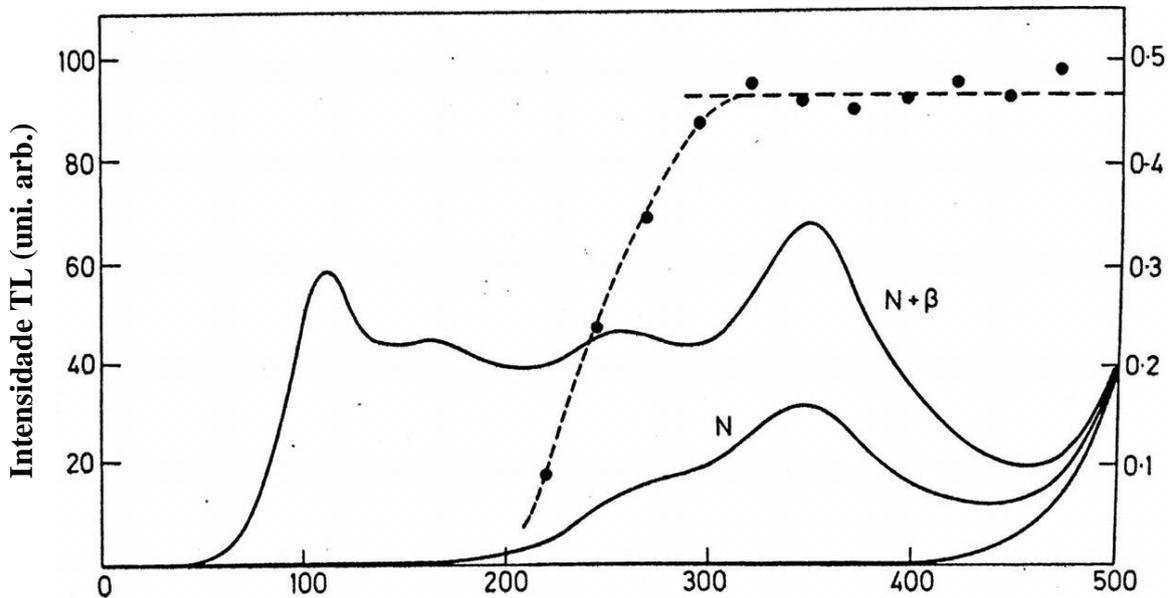


Figura 5.6 – Teste de plateau: a razão $N/(N+\beta)$ é constante em regiões estáveis, onde N representa o sinal TL produzido por uma dose natural e $N+\beta$ representa o sinal TL produzido adicionando uma dose artificial à natural (extraído de AITKEN, 1985a).

É observado que abaixo de 200 °C, a curva natural não apresenta emissão TL, entretanto, a curva artificial exibe picos abaixo de 200 °C. A razão $N/(N+\beta)$ apresenta uma faixa constante (plateau) acima de 300 °C, mostrando uma relação uniforme entre as duas curvas de emissão, nesta faixa de temperatura, o que, em outras palavras, mostra que acima de 300 °C o(s) pico(s) não sofreu(ram) alteração(ões) na intensidade.

Picos em temperaturas mais altas são mais estáveis que aqueles em temperatura mais baixas, pois é requerido uma energia maior para a liberação dos elétrons destas armadilhas.

5.2.3. O método aditivo.

Neste trabalho, o protocolo utilizado para as datações TL foi o de Múltiplas Alíquotas com Dose Aditiva (MADA) – em inglês, MAAD; Multiple Aliquots Additive Dose (LIRITZIS et al. 2013). Neste protocolo, uma porção de amostra a ser analisada é separada e subdividida em alíquotas (pequenas porções de amostra com algumas dezenas de miligramas). Uma curva de calibração é construída e cada ponto da curva é uma média do sinal TL de, pelo menos, cinco alíquotas (Figura 5.7). A dose acumulada (D_{ac}), é encontrada extrapolando o ajuste para $y = 0$.

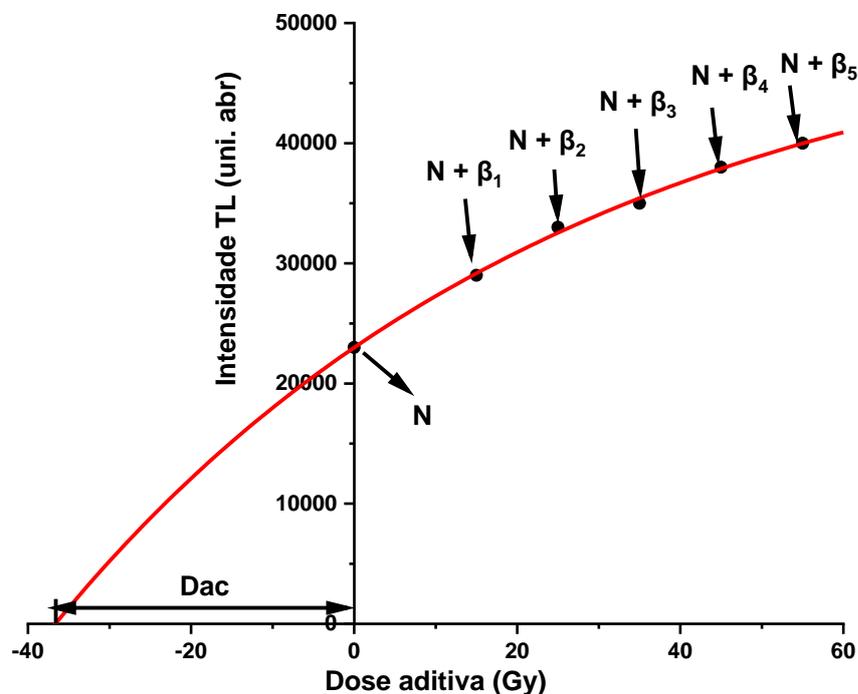


Figura 5.7 – Exemplo de curva de calibração aditiva.

Para resultados confiáveis utilizando o protocolo MADA, é preciso assegurar que todas as alíquotas são idênticas (mesma massa, mesma sensibilidade, mesma composição, etc). A vantagem do protocolo MADA é o fato de que cada ponto aditivo da curva representa uma média do sinal luminescente de um certo número de alíquotas, o que leva a uma idade média da porção de amostra analisada. Entretanto, este protocolo pode não funcionar corretamente em amostras que não possuem uniformidade no “bleaching”.

5.2.4. Correção de D_{ac} .

Como apresentado anteriormente, os sedimentos são zerados pela exposição prolongada ao sol, mesmo assim, algum sinal residual permanece na amostra, chamado de TL residual (TL_r). A dose acumulada medida sem levar em consideração o TL_r , para sedimentos, levará a superestimação de D_{ac} , portanto, deve-se fazer a correção da dose acumulada descontando TL_r (Figura 5.8).

Cano et al. (2013), apresentam a seguinte Equação 5.2 para correção de D_{ac} :

$$D_{ac,r} = D_{ac} \frac{TL_0 - TL_r}{TL_0} = D_{ac} \left(1 - \frac{TL_r}{TL_0} \right) \quad \text{(Equação 5.2)}$$

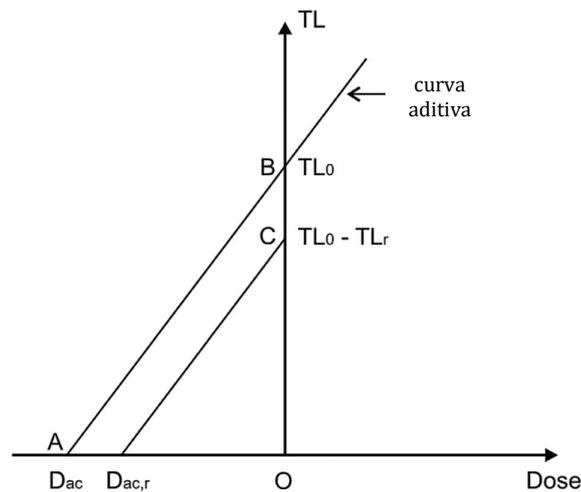


Figura 5.8 - D_{ac} é o valor de dose acumulada sem correção, $D_{ac,r}$ é o valor de dose acumulada descontando o TL_r de TL_0 , que correspondem aos sinais TL residual e natural da amostra, respectivamente.

6) Luminescência Opticamente Estimulada (LOE).

O fenômeno de Luminescência Opticamente Estimulada (LOE) se assemelha ao fenômeno de Termoluminescência. No modelo de bandas de energia, um elétron armadilhado, ao receber energia térmica (estimulação), abandona a armadilha e pode se recombinar com um buraco emitindo luz. Na LOE, a estimulação vem de um fóton de luz (Figura 6.1).

A probabilidade de transição óptica (liberação do elétron de sua armadilha) depende da secção de choque de fotoionização σ , definida como a probabilidade de o centro interagir com o fóton incidente, e do fluxo de fótons incidentes ϕ (Equação 6.1).

$$p = \sigma\phi$$

(Equação 6.1)

A Equação 6.1 mostra que a probabilidade de transição é proporcional ao fluxo de fótons incidentes ϕ , de forma que, quanto maior for a intensidade da luz de estimulação, maior será a taxa de estimulação das armadilhas e maior a probabilidade de ocorrerem transições ópticas. A secção de choque de fotoionização σ , possui um valor limite de energia E_I , valores de energia abaixo de E_I , resultam em $\sigma = 0$ (a energia do fóton incidente é menor do que a energia requerida para a transição óptica) (YUKIHARA e McKEEVER, 2011).

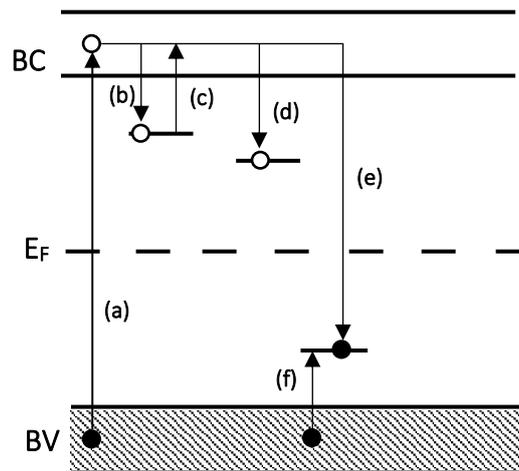


Figura 6.1 – (a) ionização de um elétron pela interação com radiação ionizante (promoção para BC) e formação de buraco que permanece na BV, (b) e (f) armadilhamento de um elétron e de um buraco, respectivamente; (c) liberação do elétron por estimulação óptica; (d) recaptação de elétron em uma armadilha; (e) recombinação e emissão de sinal LOE.

6.1) Dependência da LOE com a temperatura.

O sinal LOE apresenta uma dependência com a temperatura na qual a amostra se encontra. A seguir, veremos alguns fenômenos associados a essa dependência que são relevantes para a datação.

6.1.1. - Perda de sinal LOE com a temperatura (*Thermal quenching*).

O sinal LOE pode decrescer com o aumento da temperatura e, esse fenômeno, tem duas explicações possíveis: (1) decréscimo da luminescência ligado a uma perda de eficiência quântica do processo de recombinação, descrito pelo modelo de modelo de Mott-Seitz (queda na razão entre elétrons que sofrem recombinação luminescente e elétrons liberados de armadilhas); (2) queda da concentração de centros de recombinação pelo aumento da temperatura (Figura 6.2)

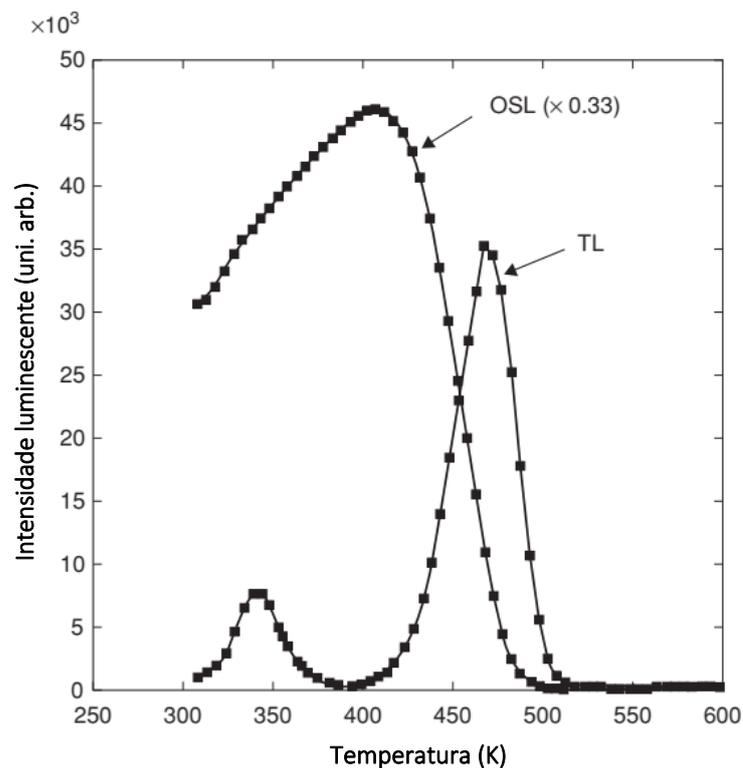


Figura 6.2 - Sinal LOE em função da temperatura de leitura em comparação com o sinal TL da mesma amostra. Com o aumento da temperatura, o sinal LOE aumenta devido à liberação mais facilitada de cargas armadilhadas em armadilhas rasas. Após um certo valor de temperatura, o sinal LOE decresce devido à perda de eficiência quântica ou a um número menor de elétrons armadilhados (YUKIHARA e McKEEVER, 2011).

6.1.2. - Competição por armadilhas rasas.

Tem sido reportado que a intensidade do sinal LOE pode apresentar um aumento quando a temperatura é elevada a um certo valor devido à redução da competição por armadilhas rasas.

Quando o sinal LOE é tomado em baixas temperaturas, os elétrons liberados podem ser recapturados (Figura 6.1) por armadilhas rasas ao invés de se recombinarem com os buracos nos centros de recombinação. Quando a temperatura aumenta, os elétrons capturados por armadilhas rasas são rapidamente liberados para a banda de condução e se recombina com os buracos, aumentando a intensidade da luminescência. No quartzo, a armadilha atribuída ao pico de 110 °C é responsável pela recaptação desses elétrons (BAILEY, 2001).

6.2) Instrumentação básica para medidas de LOE.

A instrumentação básica para se tomar medidas de LOE consiste em uma fonte de luz com um certo comprimento de onda λ_{est} para estimular a luminescência no cristal (para datação, λ_{est} está entre 420 nm – 560 nm). Um filtro pode ser utilizado na saída da fonte luminosa para selecionar uma faixa do comprimento de onda emitido.

A luz de estimulação atinge a amostra, que pode ser aquecida ou não durante o experimento, e produz a luminescência. A luz emitida pelo cristal, que será captada pelo tubo fotomultiplicador (TFM), deve ser separada daquela advinda da fonte de estimulação, então, um filtro é utilizado para este fim. A luz emitida pela amostra, após passar pelo filtro é, enfim, captada pelo TFM que converte a luz emitida pela amostra em corrente elétrica. Um sistema computacional é utilizado para aquisição dos dados de luminescência (Figura 6.3) (YUKIHARA e McKEEVER, 2011).

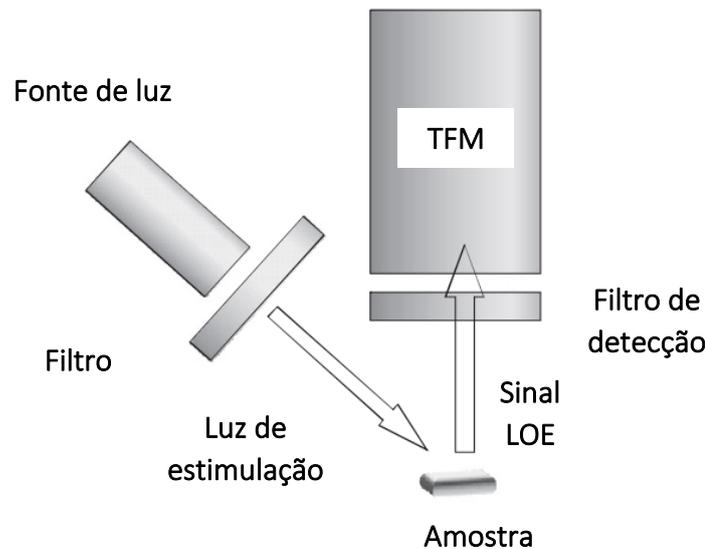


Figura 6.3 – Esquema de funcionamento de um instrumento para aquisição do sinal LOE de uma amostra (adaptado de Yukihiro e Mckeever, 2011)

6.2.1. - Sinal LOE de onda contínua (CW-OSL – continuous wave OSL).

O sinal LOE de onda contínua consiste em estimular a amostra com uma luz de intensidade e comprimento de onda constantes. A intensidade do sinal LOE é registrada em função do tempo de estimulação.

Para o quartzo, a curva de intensidade da luz LOE em função do tempo de iluminação aparenta ter a forma de um decaimento exponencial (Figura 6.4), apesar de não se ajustar matematicamente a uma função exponencial simples. Esse fato faz pressupor que a curva de decaimento corresponde, na verdade, a existência de mais de uma armadilha opticamente ativa, ou seja, mais de um nível de armadilhas que são fotossensíveis (WINTLE e ADAMIEC, 2017).

O quartzo é o principal material utilizado nas datações por cargas armadilhadas e, portanto, extensivos trabalhos foram feitos para entender o mecanismo de emissão LOE/TL deste material. Em uma revisão apresentada por Wintle e Adamiec (2017) e Smith et al. (1986) demonstraram que a parte inicial da curva de decaimento LOE corresponde ao pico TL de 325 °C do quartzo. Smith e Rhodes (1994) identificaram que duas componentes são responsáveis pela parte inicial da curva de decaimento LOE, a qual eles denominaram *componente rápida* e *componente média*. Posteriormente, Bailey et al. (1997) identificaram uma terceira componente de decaimento lento, a qual foi denominada *componente lenta* (Figura 6.4).

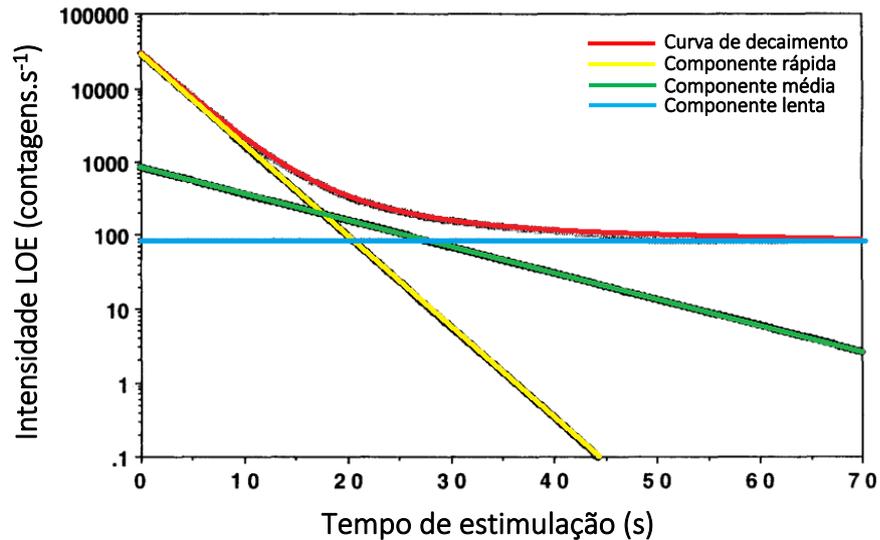


Figura 6.4 – Típica curva de decaimento LOE e suas componentes (adaptado de Bailey et al., 1997).

Um modelo de bandas foi apresentado por Bailey (2001) demonstrando as armadilhas responsáveis pelos picos TL e pelas componentes LOE presentes no quartzo (Figura 6.5). Este modelo apresenta cinco armadilhas de elétrons e quatro centros de recombinação, as armadilhas de elétrons responsáveis pelas componentes rápida e média são LOE_F ($i = 3$) e LOE_M ($i = 4$), foi incluído no modelo uma componente não-sensível à luz em uma posição mais profunda ($i = 5$). As armadilhas ($i = 1$) e ($i = 2$) são responsáveis pelos picos TL de 110 °C e 230 °C, respectivamente (usando uma taxa de aquecimento de 5 °C/s). A armadilha ($i = 1$) possui a característica de ser sensível à luz e capaz de armadilhar elétrons via fototransferência. As armadilhas ($j = 8$) e ($j = 9$) são centros de recombinação luminescente (com emissão de luz) e não luminescente (sem emissão de luz), respectivamente. As armadilhas ($j = 6$) e ($j = 7$) são conhecidas como “Reservoir Centres” (centros de reserva), estas ajudam a explicar o fenômeno de sensibilização do quartzo quando este é aquecido acima de 500 °C, por exemplo. O fenômeno ocorre quando os buracos dessas armadilhas difundem para BV e são aprisionados em ($j = 8$), com mais buracos no centro L, a luminescência também aumenta (CHEN e KIRSH, 1981).

Desde sua demonstração inicial, o modelo vem sendo aprimorado para explicar outros fenômenos luminescentes observados no quartzo sob diversas situações, como apresentado por Wintle e Adamiec (2017).

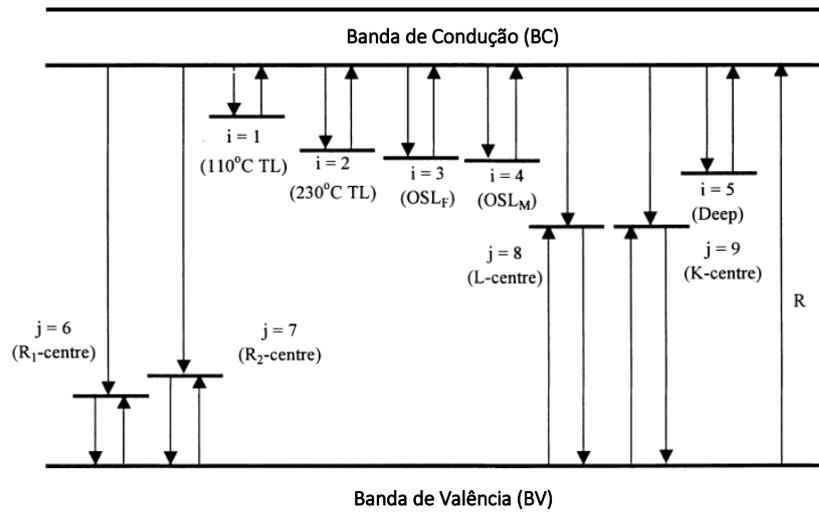


Figura 6.5 - Modelo de armadilhas para o quartzo. As armadilhas de elétrons são representadas pela letra “i” e de buracos representadas pela letra “j”, mais detalhes sobre o modelo são encontrados em Bailey (2000).

6.3) Datação LOE e o protocolo SAR.

Em um trabalho pioneiro, Huntley et al. (1985) propuseram um novo método para datação de sedimentos. Um método de datação que possibilitaria uma determinação de D_{ac} de forma direta, sem a necessidade de cálculos de sinais residuais, como feito para TL, técnica mais estabelecida à época. Como apresentado anteriormente, a determinação do ponto zero da contagem de tempo para a datação de sedimentos se dá na última exposição à luz solar do espécime. A datação TL exige a correção de D_{ac} subtraindo o sinal da TL residual da TL natural. O novo método proposto, utilizaria o sinal LOE da amostra e, assim, somente aqueles elétrons em armadilhas sensíveis à luz solar seriam levados em consideração na datação.

Desde que tal trabalho foi publicado, a maneira de se calcular a dose acumulada em cristais naturais de quartzo por LOE foi sendo aprimorada. Murray e Wintle, (2000) apresentaram melhoramentos em um protocolo conhecido como SAR, que em inglês significa Single Aliquot Regenerative (protocolo Regenerativo de Alíquota Única) - pelo fato de tal protocolo ser reconhecido pela sua sigla em inglês, será mantido dessa forma toda vez que se fizer referência a ele.

Murray e Wintle, (2000), argumentam que, para uma estimativa precisa de D_{ac} , três pontos precisam ser levados em conta: (i) o preenchimento das armadilhas induzido por doses de laboratório deve seguir a mesma dinâmica quando ocorre por exposição à radiação natural; (ii) a resposta LOE por carga armadilhada (sensibilidade da amostra), deve ser a mesma durante

as medidas do sinal induzido por radiação artificial e natural; (iii) as armadilhas são estáveis a períodos longos de tempo em escala geológica/arqueológica.

O item (i) pode ser analisado datando um material com idade conhecida (comparação com uma amostra padrão). O item (iii) depende de estudos de tempos de vida de armadilhas. Estes trabalhos devem mostrar, considerando apenas as armadilhas responsáveis pela curva de decaimento LOE, quais destas possuem curto tempo de vida. Murray e Wintle, (1999) mostraram que o sinal LOE tomado nos primeiros 0,4 s de decaimento era dominado (99 %) por um sinal com tempo de vida de $\sim 10^8$ anos a 20 °C, enquanto que para a mesma amostra, agora irradiada em laboratório, o sinal tomado no mesmo intervalo de tempo possuía um sinal adicional de curto tempo de vida (~ 400 anos a 20 °C). A conclusão do trabalho, recomenda um pré-aquecimento das amostras antes do início da leitura para remover o sinal instável.

Porém, o pré-aquecimento induz uma variação na sensibilidade da amostra (ROBERTS et al., 1994), em um protocolo de alíquota única, tal fato causará uma distorção crescente da resposta LOE após repetidos ciclos de irradiação e aquecimento. Para assegurar o que está postulado no item (ii), o uso de uma dose teste foi adotado para monitorar a mudança de sensibilidade da amostra ao longo dos ciclos de irradiação e leitura. A tabela 6.1 mostra a sequência do protocolo SAR utilizada neste trabalho (MURRAY e WINTLE, 2000).

Tabela 6.1 – Sequência do protocolo SAR

Sequência	Operação ^a	Sinal tomado ^d
1	Dose (D_i)	-
2	Pré-aquecimento ^b	-
3	Estimulação ^c (100 s a 125 °C)	L_i
4	Dose teste (D_t - 10-20% de D_{ac})	-
5	Aquecimento ^b a 160 °C	-
6	Estimulação (100 s a 125 °C)	T_i
7	Retorna a 1	-

^a Para a amostra natural, $i = 0$ e $D_0 = 0$ Gy

^b A amostra é resfriada a < 60 °C após aquecimento

^c O tempo de estimulação depende da intensidade da luz de estimulação

^d L_i e T_i são da parte inicial da curva de decaimento LOE (componente rápida) descontando o *background*.

Na etapa 1, a alíquota é irradiada (se for a alíquota natural, então a dose será de 0 Gy), em 2, a amostra passa por um pré-aquecimento para a remoção de sinais instáveis (baixo tempo de vida). O valor da temperatura de pré-aquecimento é definida experimentalmente, utilizando o teste de pré-aquecimento. Em 3 há a estimulação, em geral feito com LEDs azuis com

comprimento de onda em 470 nm, o sinal L_i é tomado com a amostra aquecida em 125 °C para diminuir a probabilidade de rearmadilhamento em armadilhas rasas. Em 4 há a aplicação de uma dose teste, esta dose deve ter cerca de 10-20 % da dose acumulada (MURRAY e WINTLE, 2000). O papel fundamental da dose teste é monitorar a mudança de sensibilidade da alíquota. A seguir, em 5, a amostra é aquecida a 160 °C para eliminar os elétrons em armadilhas rasas (pico de 110 °C do quartzo). Em 6, temos a leitura do sinal LOE induzido pela dose teste. O sinal corrigido, que será efetivamente utilizado na construção da curva de calibração, é obtido pela razão L_i/T_i .

6.3.1 - Testes incluídos no protocolo SAR

6.3.1.1 - Teste de pré-aquecimento.

A determinação da temperatura de pré-aquecimento é feita medindo a dose acumulada de uma amostra utilizando várias temperaturas de pré-aquecimento, que vão de 160 °C a 300 °C. Para o quartzo, um patamar é formado de 160 °C a 260 °C (na maioria dos casos), acima de 260 °C, a dose acumulada aumenta devido ao fenômeno de transferência térmica (DULLER, 2008). A temperatura de pré-aquecimento deve estar dentro do intervalo do patamar, usualmente, pesquisadores utilizam uma temperatura ao centro do patamar (Figura 6.6)

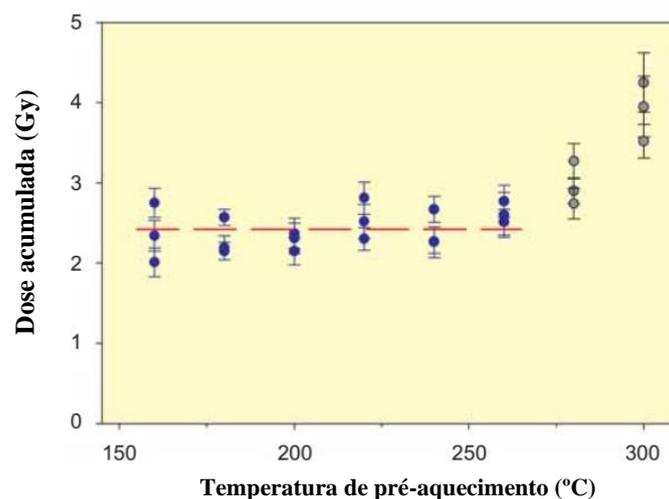


Figura 6.6 – Gráfico resultante do teste de pré-aquecimento. A dose acumulada é medida utilizando diversas temperaturas de pré-aquecimento, um patamar é formado, neste exemplo, de 160 °C a 260 °C.

6.3.1.2 - Teste de regeneração de uma dose teste

Este teste tem a função de assegurar que a dose induzida pela radiação natural no quartzo pode ser medida utilizando o protocolo SAR.

O teste é realizado zerando algumas alíquotas (cerca de três) expondo-as à luz solar ou à uma fonte de luz artificial com o intuito de esvaziar as armadilhas sensíveis à luz. Na sequência, uma dose artificial é induzida, mas que será tomada como desconhecida, é desejável que a dose aplicada seja próxima àquela que o material recebeu naturalmente.

O protocolo SAR é aplicado com o intuito de se calcular a dose acumulada das alíquotas, o desvio relativo entre a dose medida e a dose dada tem que estar entre -10 % e +10 % (DULLER, 2008).

6.3.1.3 - Teste de reciclagem

Uma única alíquota é aquecida e irradiada várias vezes durante o processo de determinação de D_{ac} . Em função disso, a amostra adquire variação de sensibilidade ao longo do processo. A aplicação de uma dose teste é feita a fim de monitorar e corrigir tal efeito. Se tudo está ocorrendo da maneira devida, uma alíquota deve ser capaz de reproduzir o mesmo sinal LOE corrigido (L_x/T_x) de uma dose anterior após o final do ciclo de leituras (Figura 6.7).

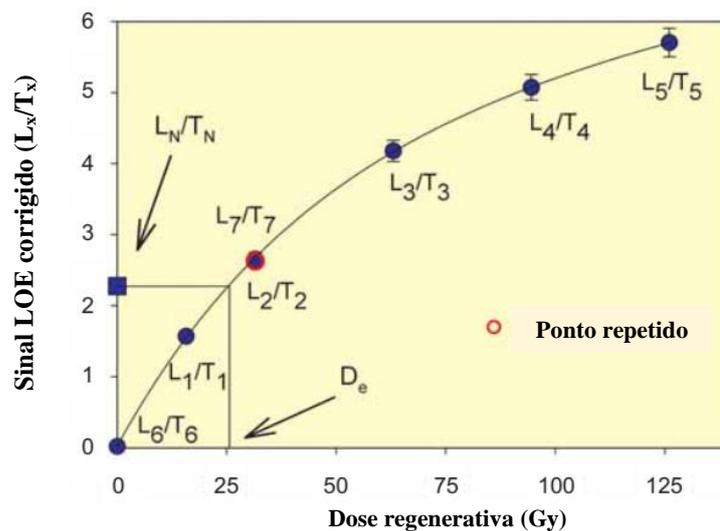


Figura 6.7 - Curva de calibração para uma única alíquota e demonstração do teste de reciclagem

Vemos que L_1/T_1 , L_2/T_2 , L_3/T_3 , L_4/T_4 , L_5/T_5 e L_6/T_6 são as intensidades LOE corrigidas referentes aos pontos da curva regenerativa; L_N/T_N representa o sinal LOE corrigido na amostra natural. Após a construção da curva regenerativa, uma das doses regenerativas é repetida, neste exemplo, a dose referente a L_2/T_2 , gerando um sinal L_7/T_7 . O quociente entre L_7/T_7 e L_2/T_2 deve estar entre 0,9 e 1,1 (próximo a 1), do contrário, a alíquota é descartada.

6.3.1.4 - Teste de recuperação

A medida de uma alíquota zerada deve resultar em sinal igual a zero, entretanto, devido a transferência de cargas de armadilhas profundas como resultado de ciclos de pré-aquecimento e estimulação óptica, uma alíquota pode exibir sinal LOE, mesmo opticamente zerada. Este fenômeno é conhecido como recuperação (*recuperation*, em inglês).

Após o teste de reciclagem, a alíquota recebe uma dose $D_i = 0$ Gy, se o sinal LOE corrigido for maior que 5% do sinal natural corrigido, a alíquota deve ser descartada (WINTLE e MURRAY, 2006).

6.3.1.5 Teste de contaminação por feldspato

Algumas amostras são coletadas em regiões com grande concentração de feldspatos, este material atua como contaminante nas datações onde o quartzo é o material a ser datado. Mesmo após lavagem química e separações por densidade, alguma quantidade relevante de contaminante pode permanecer na amostra.

Os feldspatos emitem luminescência quando estimulados com luz infravermelha (860 nm), enquanto o quartzo emite nenhum ou pouquíssimo sinal (WINTLE e MURRAY, 2006).

Para averiguar o grau de contaminação, uma estimulação com LEDs infravermelhos é feita antes de uma leitura com LEDs azuis (regular) e comparada com o sinal LOE regular de uma dose anterior, em geral toma-se a maior dose da rotina.

No gráfico da Figura 6.7, por exemplo, a maior dose aplicada é representada por L_5/T_5 , após o teste de recuperação, a alíquota é irradiada novamente com a dose de L_5/T_5 , estimulada com luz infravermelha a 60 °C e, na sequência, com LEDs azuis (regular) (DULLER, 2003). O sinal LOE regular medido pós-exposição infravermelha não deve ser menor que 90% do sinal referente a L_5/T_5 , caso contrário, a alíquota deve ser descartada (WINTLE e MURRAY, 2006).

6.3.1.6 Modelos matemáticos para determinação da dose acumulada.

O protocolo SAR, em essência, determina a dose acumulada, em Gy, para uma única alíquota. Tal alíquota, possui um certo número n de grãos de quartzo. Galbraith et al. (1999), estabeleceram alguns modelos matemáticos para determinar a dose acumulada de uma amostra analisando o valor de D_{ac} para um dado número de alíquotas. Neste trabalho, dois deles foram utilizados, o *Common Age Model* (CAM) e o *Central Age Model* (CeAM).

Com relação ao CAM, a análise estatística de cada alíquota irá gerar uma estimativa do log da paleodose (D_{ac}) e o seu desvio padrão. Em uma amostra ideal (onde todas as alíquotas recebem a mesma dose), o valor de D_{ac} será consistente com um valor comum a todas as alíquotas. Portanto, de acordo com o modelo, o valor de D_{ac} para uma mostra será a média ponderada dos valores de D_{ac} de cada alíquota (Equação 6.2).

$$\hat{\delta} = \frac{\sum_{i=1}^n w_i \hat{\delta}_i}{\sum_{i=1}^n w_i} \quad \text{Equação 6.2}$$

onde $\hat{\delta}$ é o ln de D_{ac} , $\hat{\delta}_i$ é o ln da dose acumulada de cada alíquota e w_i é o peso. O peso, por sua vez, leva em conta o erro padrão (s_i) – incerteza de D_{ac} dividida pelo valor de D_{ac} - de cada alíquota e é dado pela Equação 6.3.

$$w_i = \frac{1}{s_i^2} \quad \text{Equação 6.3}$$

$$s_i = \frac{\sigma_i}{D_{ac} i} \quad \text{Equação 6.4}$$

É percebido, portanto, que os valores de dose acumulada com baixas incertezas possuem um peso maior no valor de $\hat{\delta}$. É importante mencionar que $\hat{\delta}$ representa o ln (D_{ac}), portanto, para se obter o valor da dose acumulada é necessário executar a operação $\exp(\hat{\delta})$.

O desvio padrão de D_{ac} , neste modelo, é obtido fazendo $(\sum w_i)^{-1/2}$.

Há casos em que tal modelo não pode ser aplicado, estes casos são aqueles em que o coeficiente de variação (CV) é maior ou igual a 25 % (ou 0,25 em valores absolutos). Para estes casos utilizamos o *Central Age Model* (CeAM).

Com relação ao CeAM, partiremos da Equação 6.2, a mudança está na determinação de w_i , que segue como descrito na Equação 6.5:

$$w_i = \frac{1}{\sigma^2 + s_i^2} \quad \text{Equação 6.5}$$

onde σ^2 é o quadrado do CV. O desvio padrão de D_{ac} , neste modelo, é obtido fazendo $(\sum w_i)^{-1/2}$.

7) Ressonância Paramagnética Eletrônica (RPE)

Um elétron pode ser tratado como sendo uma pequena esfera rotante negativamente carregada, tal rodopio é chamado de *spin*. Essa rotação produz uma corrente circular na direção oposta à rotação da esfera (pelo fato de o elétron ter carga negativa). A corrente circular, portanto, cria um campo magnético ao redor do elétron, de forma que o elétron pode ser tratado como um pequeno imã (IKEYA, 1993).

Os elétrons, em moléculas e átomos, formam pares magneticamente neutros ($\mu_e = 0$; momento magnético igual a zero (Figura 7.1a), mas a radiação natural ou artificial pode ionizar o átomo, desfazendo o par de elétrons (Figura 7.1b). O elétron ionizado é, então, promovido a banda de condução (Figura 5.2) e, na sequência, pode ficar preso em uma armadilha, mas agora, este se encontra desemparelhado e, portanto, possui um momento magnético diferente de zero ($\mu_e \neq 0$). Os *spins* desemparelhados, com orientação aleatória, tendem a se alinhar paralelamente (*spin up*) ou antiparalelamente (*spin down*) a um campo magnético externo e o material pode se tornar magnético (fenômeno conhecido como paramagnetismo).

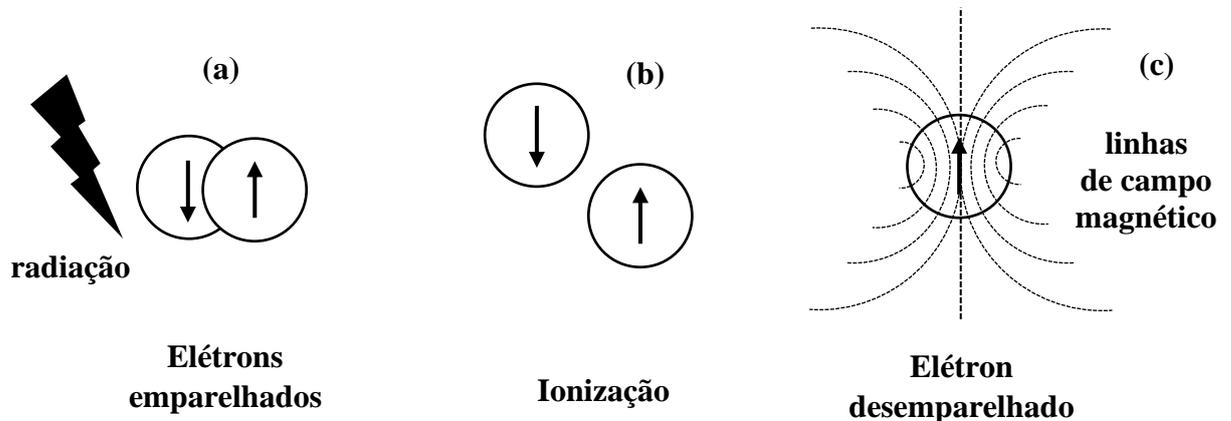


Figura 7.1 – a) elétrons emparelhados interagem com a radiação ionizante, b) ionização e c) formação de um elétron desemparelhado. A rotação de um elétron desemparelhado (*spin*) produz um campo magnético na sua vizinhança. Os defeitos com elétrons desemparelhados são chamados de *defeitos paramagnéticos* (IKEYA, 1993)

Os estados *spin up* e *spin down* são energeticamente diferentes, aqueles em um estado de menor energia podem absorver um fóton de micro-onda e, assim, realizar uma transição para um estado de maior energia. Para que essa transição seja realizada, uma condição de ressonância deve ser atingida, e tal condição dependerá da Energia Zeeman e da energia da micro-onda incidente (JONAS, 1997).

O Efeito Zeeman (ou Separação Zeeman) é o fenômeno de separação em subníveis de *spins* quando há aplicação de um campo magnético externo e estático (Figura 7.2), a energia dos diferentes estados de *spin* (Energia Zeeman - E_z) pode ser calculada pela Equação 7.1:

$$E_z = g\beta HM \quad \text{Equação 7.1}$$

onde H é a intensidade do campo magnético (expresso em Tesla; T), M é o número quântico magnético (para o elétron, são permitidos $M = +1/2$ e $M = -1/2$), β é uma constante chamada Magneton de Bohr (no S.I., $\beta = 9,27 \times 10^{-24} \text{ J.T}^{-1}$) e g é o fator de separação espectroscópica (para o elétron livre $g = 2,0023$).

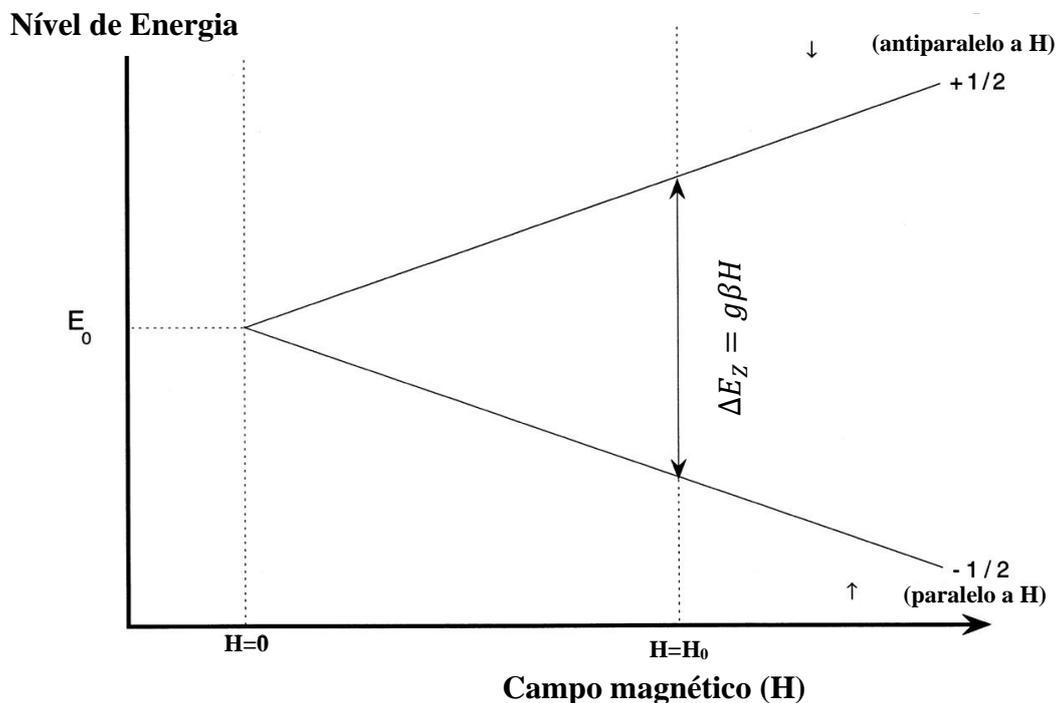


Figura 7.2 – a) Separação do nível de energia de um elétron livre em um campo magnético estático externo. Este fenômeno é chamado de Efeito Zeeman e a diferença de energia entre um nível e outro é dada pela Equação 7.1 (JONAS, 1997).

A direção do spin (dada por M) é trocada com a absorção da micro-onda quando a diferença de energia entre um estado e outro ($\Delta E_z = g\beta H$) for igual a energia do fóton de micro-onda ($h\nu$; h = constante de Plank e ν = frequência da micro-onda), esta é a condição de ressonância (Equação 7.2).

$$g\beta H_0 = h\nu$$

Equação 7.2

onde H_0 é o valor de campo magnético em que ocorre a transição, h é a constante de Plank e ν é a frequência da micro-onda. O elétron, agora em um estado de maior energia, perde energia ao interagir com vibrações da rede cristalina e volta para o estado de menor energia em um intervalo de tempo conhecido como *tempo de relaxação spin-rede* (T_1). A perda de energia também ocorre com interações entre *spins*, o intervalo de tempo onde essa perda de energia ocorre é conhecido como *tempo de relaxação spin-spin* (T_2) (Figura 7.3) (IKEYA, 1993).

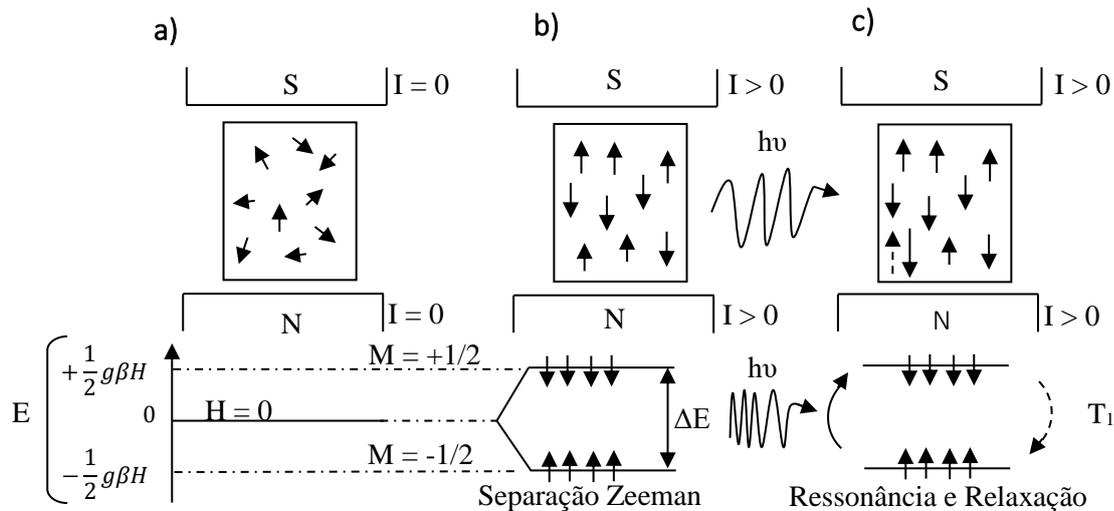


Figura 7.3: Separação de energia de um spin de elétron desemparelhado sob um campo magnético (Efeito Zeeman). Na situação **a)** os elétrons desemparelhados estão aleatoriamente orientados quando a corrente I no eletroímã é $I = 0$, **b)** orientação dos spins eletrônicos paralelamente orientados à direção do campo magnético e **c)** troca da direção do spin pela absorção de um fóton de micro-onda com subsequente relaxação spin-rede no tempo T_1 (adaptado de IKEYA, 1993).

7.1) Instrumentação RPE básica

Um espectrômetro RPE possui um gerador de micro-ondas, conhecido como Klystron ou diodo Gunn. Essas ondas, são conduzidas até uma cavidade de ressonância que está dentro de um campo magnético estático, gerado na maioria dos casos, por um eletroímã. A intensidade do campo magnético é variada desde algumas dezenas de mT até centenas de mT enquanto a frequência da micro-onda é mantida fixa, quando a condição de ressonância é atingida, o elétron absorve a micro-onda. Esta absorção é detectada por um diodo (Figura 7.4) (IKEYA, 1993).

O gráfico de uma leitura RPE apresenta a intensidade absorvida de micro-onda em função da intensidade do campo magnético, mas o sinal RPE é melhor interpretado mostrando a primeira derivada da absorção (Figura 7.5)

A tabela 7.1 mostra as frequências de micro-onda utilizadas nos principais equipamentos disponibilizados comercialmente e o valor do campo magnético (mT) onde ocorrem as ressonâncias.

Tabela 7.1: Campos de ressonância magnética H_0 para o sinal RPE com $g = 2.0$ para as bandas de comprimentos de ondas típicos usando $g\beta H_0 = h\nu$.

Banda	Comprimento de Onda (cm)	Frequência (ν) (GHz)	H_0 (mT)
L-band	20,0	1,5	53,5
S-band	9,4	3,2	114
X-band	3,2	9,5	339
K-band	1,2	25	892
Q-band	0,86	35	1250

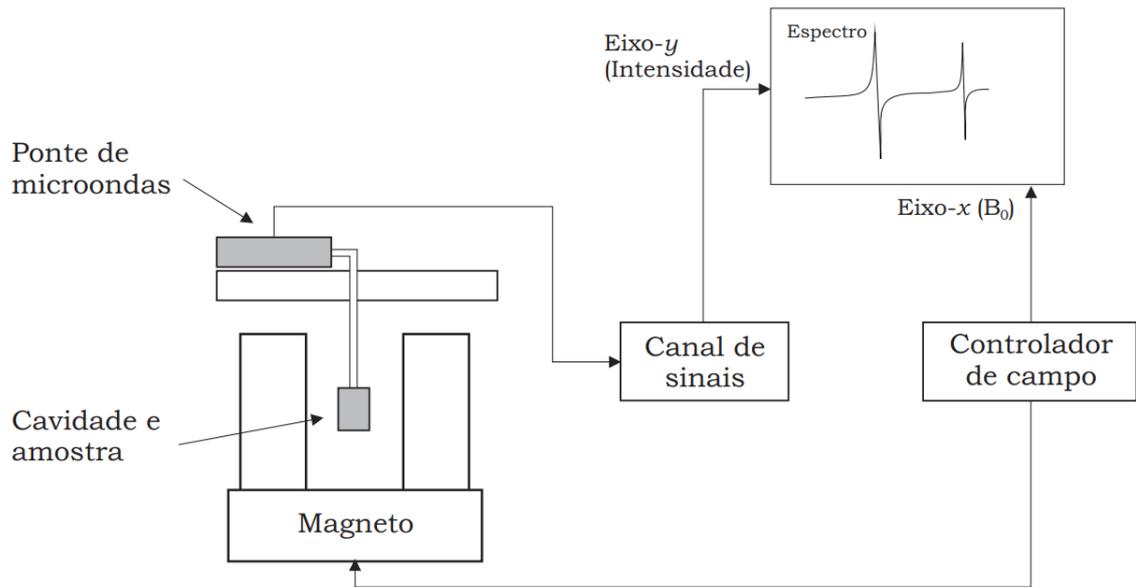


Figura 7.4 – Esquema simplificado de funcionamento de um espectrômetro de Ressonância Paramagnética Eletrônica (CCALLATA, 2010).

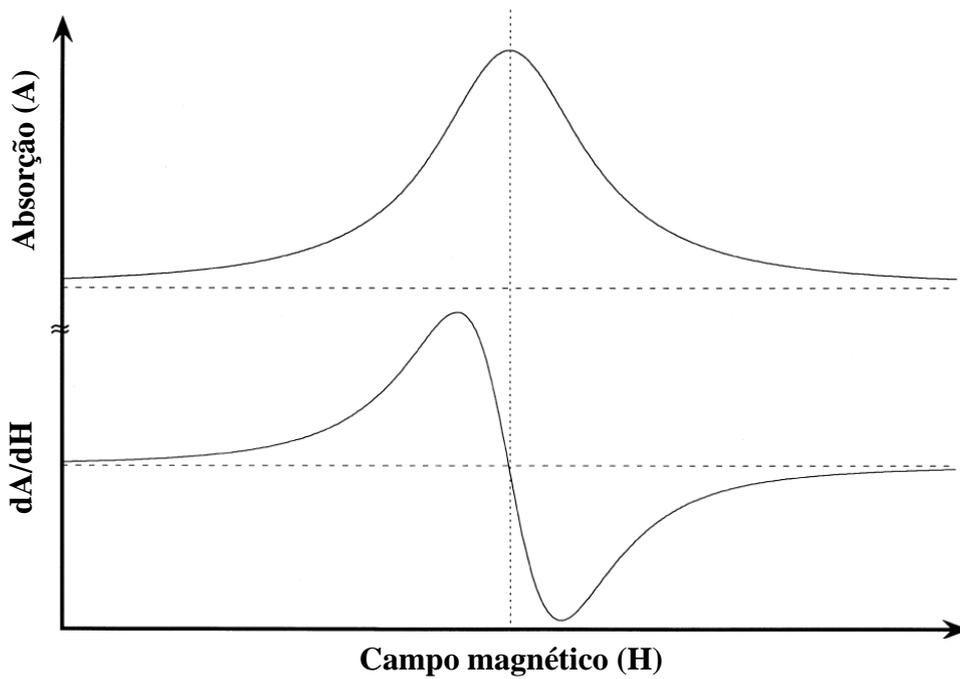


Figura 7.5 – a) Absorção da micro-onda pelo material e b) sua primeira derivada (JONAS, 1997).

7.2) O fator g

O fator de separação espectroscópica é conhecido como fator g ou fator de Landè.

Os elétrons desemparelhados podem ter diferentes valores de g dependendo do ambiente cristalino em que se encontram. Isso resulta na aparição de sinais de diferentes centros em diferentes intensidades de campo magnético (IKEYA, 1993).

O valor de g para um elétron livre (g_e) é próximo de 2,0, mais precisamente, $g_e = 2,0036$, mas tal valor pode variar devido a dependência de g com o spin eletrônico, com o movimento orbital do elétron e a direção do campo magnético externo, de maneira que é comum encontrarmos valores de g variando ligeiramente abaixo e acima de 2. De acordo com IKEYA (1993), centros de elétrons (armadilhas com elétrons) tem g ligeiramente menor que g_e , e centros de buracos (armadilhas com buracos) tem g ligeiramente maior que g_e .

7.3) Centros paramagnéticos no quartzo utilizados para datação

7.3.1 - O centro E'1

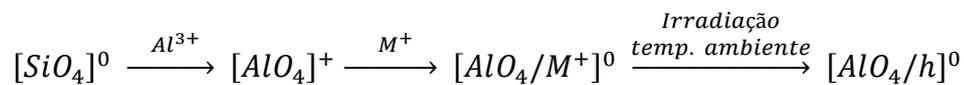
Um dos mais importantes centros encontrados em cristais de quartzo é formado por um elétron armadilhado em uma vacância de oxigênio, este centro paramagnético é chamado de E'1 (lê-se: centro “ê linha um”), sua intensidade cresce com o aumento da temperatura a partir de 200 °C devido a mobilidade de buracos para vacâncias de oxigênio neutras com dois elétrons, o buraco se recombina com um dos elétrons para formar o centro E'1. O centro é esvaziado em 360 °C ~ 380 °C e sua eficiência de regeneração é reduzida se o cristal for tratado termicamente a 500 °C, o sinal RPE do centro é apresentado na Figura 7.7 (IKEYA, 1993).

7.3.2 - Centros associados a impurezas

O espectro RPE de cristais naturais de quartzo exhibe centros associados a impurezas. Elétrons e buracos podem ficar armadilhados em centros de impurezas formados por íons tetravalentes substitucionais, como o Ge^{4+} e o Ti^{4+} , ou por íons trivalentes, como o Al^{3+} , bem como em centros de impurezas intersticiais monovalentes, como o H^+ , Li^+ e Na^+ (IKEYA, 1993).

7.3.2.1 O centro de Alumínio $[AlO_4/h]^0$

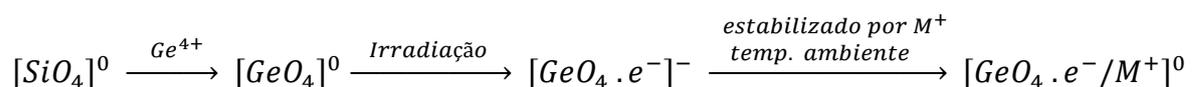
Um íon trivalente de alumínio (Al^{3+}) pode substituir um íon tetravalente de silício (Si^{4+}) na estrutura cristalina do quartzo, a neutralização de carga é feita com um íon monovalente (M^+) intersticial (Li^+ , Na^+ e H^+). Quando isto ocorre, teremos o centro $[AlO_4/M^+]^0$, mas, quando a radiação ionizante interage com o cristal, a temperatura ambiente, esta produz elétrons e buracos, um buraco fica armadilhado no orbital 2p do oxigênio localizado próximo ao alumínio substitucional, difundindo o íon intersticial e dando origem ao centro $[AlO_4/h]^0$, onde h representa o buraco (*hole*), o sinal RPE é mostrado na Figura 7.6 . O processo é resumido a seguir:



O centro de alumínio é um centro aprisionador de buracos e tem sido utilizado para datação de sedimentos uma vez que sua intensidade diminui com o tempo de exposição a luz solar (TOYODA et al., 2000), mas os experimentos mostram que há uma componente não sensível a luz solar (TISSOUX et al., 2008; TOYODA e IKEYA, 1994) formando um sinal residual que deve ser quantificado e descontado assim como o TL residual.

7.3.2.2 O centro de Germânio $[GeO_4 \cdot e^-/M^+]^0$

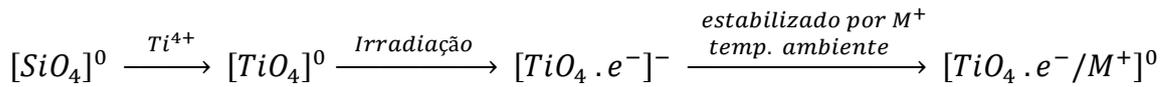
O centro de germânio é formado pela substituição de um íon tetravalente de silício (Si^{4+}) por um íon tetravalente de germânio (Ge^{4+}). A sua afinidade eletrônica é maior se comparada a do Si, então, quando o cristal é irradiado, um elétron livre, criado na ionização, acaba sendo armadilhado, dando origem ao complexo $[GeO_4 \cdot e^-]^-$. A carga negativa do complexo atrai cátions monovalentes como H^+ , Li^+ e Na^+ para estabilizar o centro a temperatura ambiente, o sinal RPE do centro é mostrado na Figura 7.7. O processo de formação é resumido a seguir:



O centro de germânio é um centro aprisionador de elétrons e tem sido empregado na datação de sedimentos, pois sua intensidade pode ser zerada sob exposição solar (YI et al., 2016) (IKEYA, 1993).

7.3.2.3 O centro de Titânio $[\text{TiO}_4 \cdot e^- / \text{M}^+]^0$

A formação do centro de titânio segue o mesmo modelo que a formação do centro de germânio, onde, neste caso, um íon Ti^{4+} substitui um íon Si^{4+} . Quando o cristal é irradiado, um elétron é armadilhado juntamente com um cátion monovalente para a compensação de carga, a forma do sinal RPE é mostrada na Figura 7.6:



onde M^+ pode ser H^+ , Li^+ ou Na^+ , embora a última combinação seja raramente encontrada naturalmente.

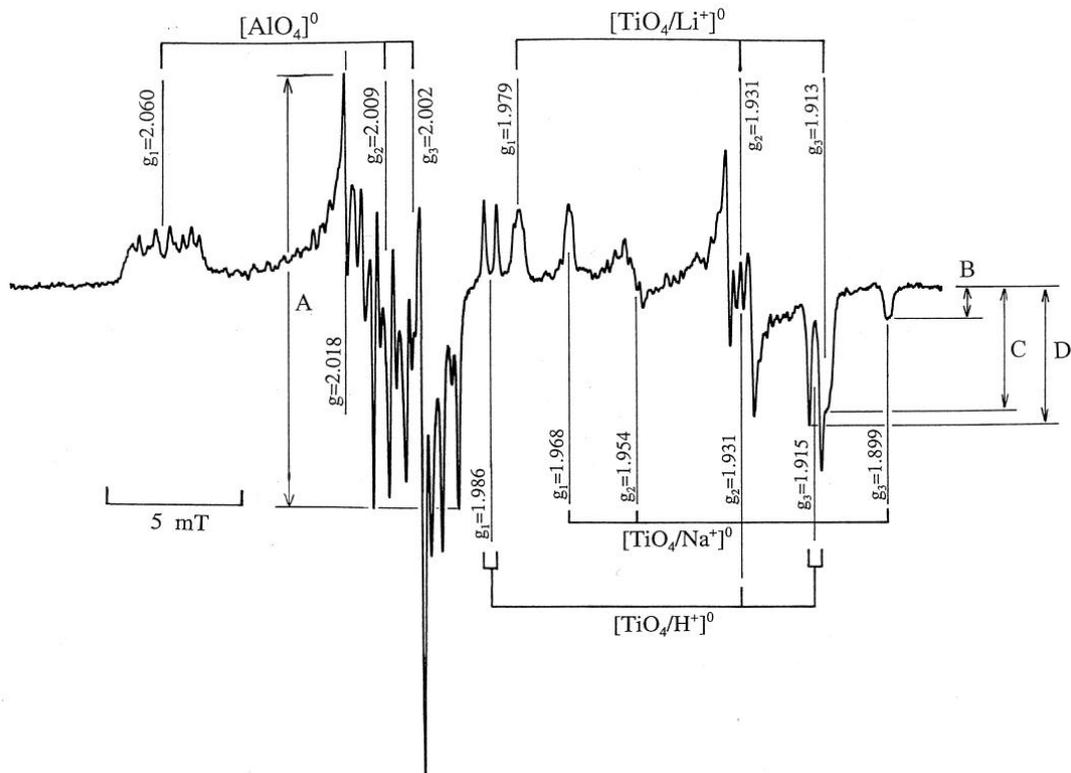


Figura 7.6: Centros de alumínio e titânio obtidos para o quartzo natural com os fatores g de cada centro é indicado, a medida é feita a uma temperatura de 77 K (TOYODA et al., 2000).

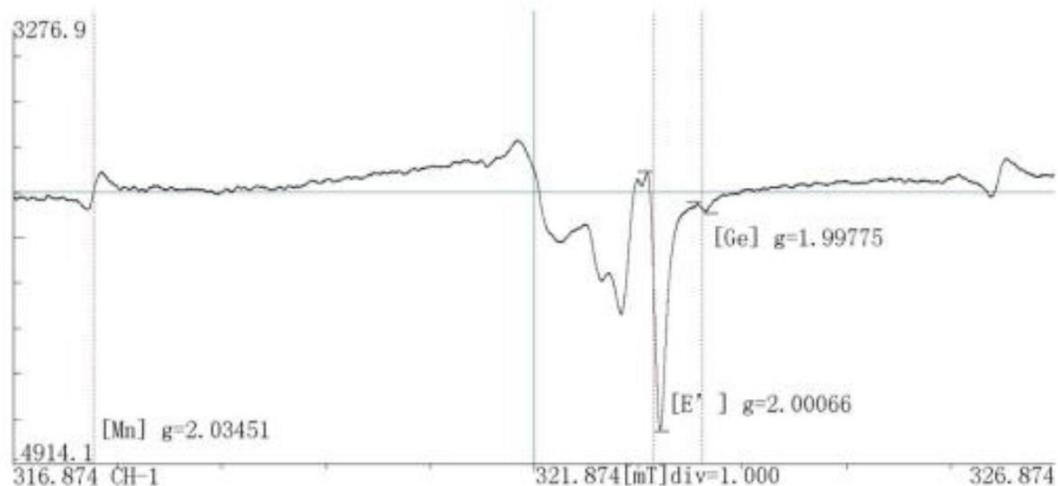


Figura 7.7: Centros E'1 e de germânio obtidos para o quartzo natural com fatores $g = 2,00066$ e $g = 1,99775$, respectivamente. As curvas foram obtidas à temperatura ambiente (BI et al., 2018).

7.4) Determinação de D_{ac} por RPE.

A determinação da dose acumulada (D_{ac}) por RPE segue alguns conceitos básicos (JONAS, 1997):

1) No instante de origem do material a ser datado (ex. queima da cerâmica, exposição ao sol do sedimento, etc), o número de spins é zero ou outro valor bem definido e possível de ser estimado experimentalmente.

2) Número constante de armadilhas no material durante todo o período em que esteve soterrado. A alteração no número de armadilhas implica em mudança de sensibilidade do material e, conseqüentemente, em mudanças na curva de calibração.

3) O tempo de vida dos spins nas armadilhas a temperatura ambiente, deve ser muito maior que o tempo geológico/arqueológico da amostra.

4) A preparação das amostras não afeta os spins nas armadilhas.

Como mostrado por Toyoda et al. (2000), alguns centros paramagnéticos do quartzo são sensíveis a luz solar, em outras palavras, a intensidade RPE destes centros diminui com o tempo de exposição (sofrem *bleaching*). O centro de $[GeO_4]$ (centro de Germânio), de acordo com o trabalho citado, é o mais sensível à luz solar.

Dos centros de titânio, os centros $[TiO_4/H^+]$ e $[TiO_4/Na^+]$ são reportados como os mais sensíveis. O centro $[TiO_4/Li^+]$ (titânio-lítio), é menos sensível à luz solar,

entretanto, pode ser completamente zerado se for exposto por tempo suficiente, cerca de 120 h no trabalho citado. O centro $[AlO_4]^0$ (centro de alumínio) contém uma componente não-sensível à luz solar, gerando um sinal residual que deve ser descontado da mesma maneira que é feito para TL.

O centro $E'1$ tem a intensidade elevada até atingir um máximo em cerca de 180 horas de exposição e, na sequência, há uma queda da intensidade sem chegar ao zero. Para datação de sedimentos eólicos, os centros mais adequados são aqueles sensíveis a luz solar.

Em outro importante trabalho, Duval e Guilarte (2015) analisam as curvas de calibração dos centros de Ti no quartzo, com o foco de determinar as melhores opções para a tomada da intensidade do sinal RPE, bem como em definir o melhor ajuste matemático para cada caso. Na Figura 7.8, são mostradas as opções estudadas pelos autores.

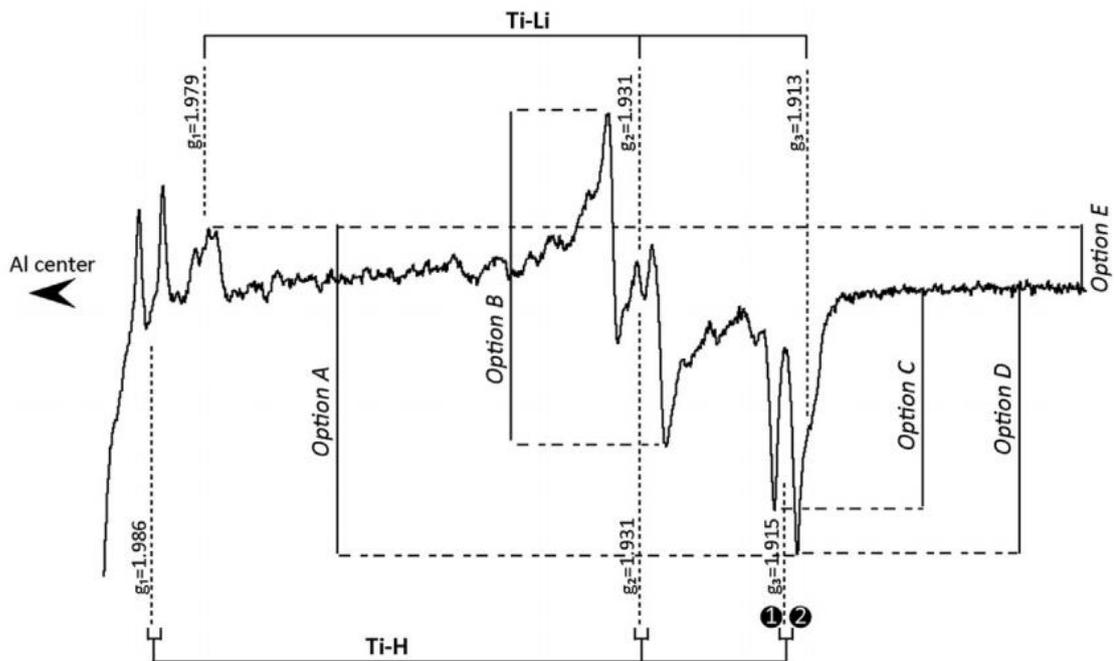


Figura 7.8: Intensidades RPE dos centros de Ti no quartzo (DUVAL e GUILARTE, 2015).

Em resumo, os autores concluem que as opções A e D fornecem as maiores intensidades para o centro $[TiO_4 / Li^+]$, excelente razão sinal/ruído e, nas datações feitas pelos autores no trabalho publicado, estas duas opções produziram valores precisos de D_{ac} para seis amostras estudadas. Outra opção de destaque é a opção C, que toma a intensidade do centro $[TiO_4 / H^+]$. Este é um centro de grande interesse para a datação de sedimentos, uma vez que seu sinal desaparece rapidamente em poucas horas de exposição solar (TISSOUX et al., 2007). Entretanto,

a razão sinal/ruído é baixa e os valores de D_{ac} , obtidos com os ajustes empregados no trabalho, são imprecisos, de acordo com os autores.

A vantagem que observamos de antemão nas datações por RPE é que o pesquisador tem a sua disposição uma variedade ampla de centros e, cada um desses, carrega uma informação diferente, a combinação dessas informações produz novos dados sobre o cristal.

Por exemplo, Toyoda et al. (2000) propõem um tipo de datação utilizando os centros $[TiO_4 / Li^+]$ e $[TiO_4 / H^+]$, o primeiro leva mais tempo para zerar sob exposição solar do que o segundo, que leva poucas horas para zerar. Então, se a dose acumulada dos dois centros coincidirem, significa que o material foi completamente zerado antes da sedimentação. Se a exposição solar foi insuficiente, a dose acumulada para $[TiO_4 / Li^+]$ será maior que para $[TiO_4 / H^+]$.

Outra vantagem é com relação a dose de saturação. Voinchet et al. (2003) e Lin et al. (2006), analisaram curvas de dose resposta aditivas para o centro de $[AlO_4]^0$, as doses de saturação encontradas para este centro foram de 12 kGy e de 60 kGy, respectivamente. Isto sugere que idades muito antigas podem ser obtidas utilizando o centro de $[AlO_4]^0$.

7.5) Dependência com a temperatura do centro $[TiO_4 / M^+]$

O centro utilizado, neste trabalho, para a datação RPE foi o de $[TiO_4 / Li^+]$ (os motivos serão apresentados no capítulo de materiais e métodos). Segundo Toyoda e Ikeya (1991), o centro de titânio apresenta componentes estáveis e instáveis a temperatura. Em um trabalho posterior, Toyoda e Ikeya (1994), reforçam a necessidade de realizar um tratamento térmico nas amostras antes da leitura para zerar a componente instável a temperatura, reduzindo o erro no cálculo das idades. Uma análise prévia da estabilidade térmica deve ser feita a fim de definir a temperatura de tratamento térmico para um dado conjunto de amostras (TSUKAMOTO et al., 2015).

8) Determinação da dose anual (D_{an})

A dose anual é a taxa de dose ($\frac{\text{mGy}}{\text{ano}}$) induzida pelos radionuclídeos presentes no solo somada com a taxa de dose induzida por raios cósmicos. O valor de D_{ac} pode ser calculado de maneira direta, ou seja, medindo, com um dosímetro, a dose induzida, por um período de tempo, no local de retirada das amostras, ou de maneira indireta, medindo-se a concentração de urânio, tório e potássio 40 na posição de coleta das amostras e, utilizando modelos matemáticos, inferir a taxa de dose gerada pelo decaimento radioativo dos radionuclídeos. Esta taxa de dose deve ser somada àquela gerada pelos raios cósmicos no local e, para este fim, também existem modelos matemáticos.

A tabela 4.5, do capítulo 4, em Ikeya (1993), pode ser usada para, a partir dos dados de concentração de radionuclídeos, encontrar a taxa de dose anual no solo. Prescott e Stephan (1982) e Prescott e Hutton (1988), desenvolveram modelos matemáticos para o cálculo da dose anual induzida por raios cósmicos, a soma das taxas de dose produzidas pelos radionuclídeos no solo e pelos raios cósmicos resulta na taxa de dose anual total (D_{an}).

A fim de facilitar os cálculos da taxa de dose feitos de maneira indireta, Durcan et al. (2015) construíram um programa chamado de “*Dose Rate and Age Calculator – DRAC*”, que compila os modelos matemáticos já mencionados, bem como diversos fatores de correção. Na Figura 8.1, são mostrados os principais itens a serem levados em conta na determinação de D_{an} .

O usuário do programa deve inserir dados como: concentração de urânio, tório e potássio, profundidade e altitude de coleta, densidade do solo acima do ponto de coleta, faixa do tamanho de grãos, umidade do solo, entre outros.

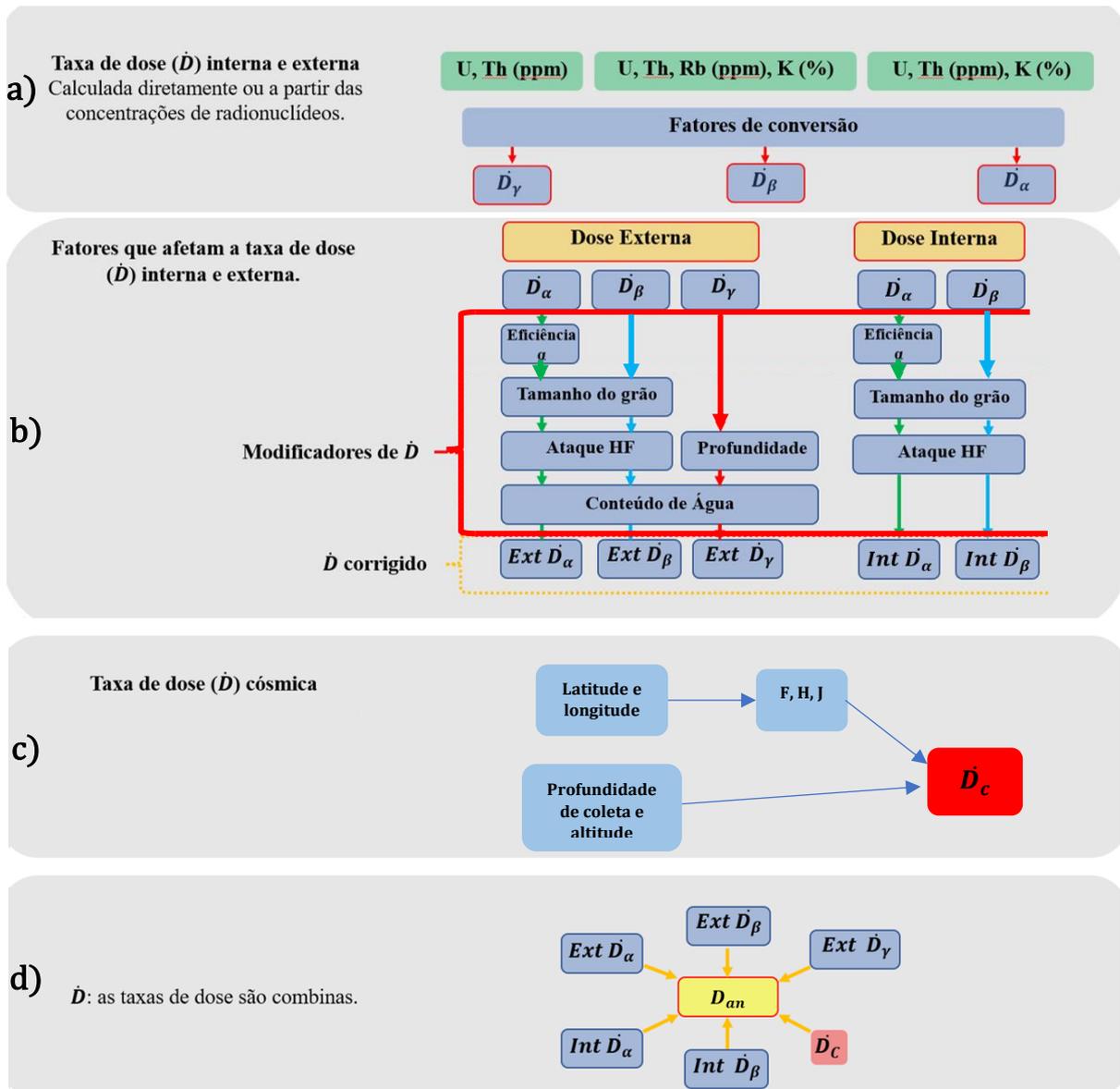


Figura 8.1 – Quadro esquemático de como funciona o programa DRAC: **a)** a partir dos valores de concentração dos radionuclídeos no solo, fatores de conversão são utilizados para estimar a taxa de dose; **b)** as taxas de dose externa e interna, são afetadas, basicamente, pelo tamanho do grão, conteúdo de água e ataque químico com HF; **c)** a taxa de dose induzida por raios cósmicos depende latitude e longitude de coleta, essa informação é convertida em latitude e longitude geomagnética e os fatores F, H e J são obtidos. Tais fatores são utilizados no modelo desenvolvido por Prescott e Stephan (1982) para encontrar a taxa de dose induzida por raios cósmicos. A profundidade de coleta e altitude também são consideradas no modelo; **d)** a taxa de dose anual utilizada na datação é o resultado da soma de todas as taxas de dose.

9) Materiais, equipamentos e procedimentos experimentais

Neste capítulo, será apresentada, de forma detalhada, a coleta de amostras de sedimentos do campo de dunas Dama Branca, na cidade de Cabo Frio, a preparação das amostras e os equipamentos utilizados nas medições.

9.1) Coleta das amostras.

O campo de dunas de Dama Branca está situado na cidade de Cabo Frio, Estado do Rio de Janeiro, região sudeste do Brasil ($22^{\circ}54'31.8''\text{S}$ $42^{\circ}02'35.7''\text{O}$) (Figura 9.1). As amostras de sedimentos foram coletadas de diversas posições e alturas ao longo da linha de migração do campo de dunas. O objetivo é identificar diferentes idades ao longo desta linha, e em diferentes alturas, para estudar a dinâmica de avanço do campo de dunas. As posições de retirada de sedimentos foram denominadas DF, DB, 2DB e DBM (Figura 9.2), todas as posições possuem vegetação como cobertura, que estabiliza o sedimento.



Figura 9.1 – Vista aérea do campo de dunas de Dama Branca, no Rio de Janeiro. A direção de migração do sedimento é influenciada por ventos de NE para SW.



Figura 9.2 – Vista aérea do campo de dunas de Dama Branca, evidenciando as posições de coleta: DF, DB, 2DB e DBM

Tubos de PVC com diâmetro de 4 cm, comprimento de 100 cm e espessura de 0,7 cm foram utilizados para coletar os sedimentos (Figura 9.3). As amostras, em todas as posições, foram retiradas das bases dos montes selecionados e, nas posições DB e 2DB, as amostras foram coletadas de partes acima da base. Na posição 2DB, uma amostra foi recolhida de uma parte mais interna da duna, usando um tubo de PVC com 200 cm de comprimento e 5 cm de diâmetro, a tabela 9.1 apresenta a posição geográfica e as alturas de recolhimento das amostras.

Tabela 9.1 – Coordenadas geográficas, alturas e profundidades de coleta das amostras.

Posição	Amostra	Coordenadas	Altura relativa	Profundidade
DF	DF1	22°54'34.4"S / 42°02'07.8"O	Base (0 m)	1 m
	DF2	22°54'34.6"S / 42°02'09.0"O	Base (0 m)	1 m
DB	DB11	22°54'35.1"S / 42°02'12.8"O	Base (0 m)	1 m
	DB20	22°54'35.1"S / 42°02'12.8"O	2 m	1 m
	DB30	22°54'35.1"S / 42°02'12.8"O	3 m	1 m
	DB40	22°54'35.1"S / 42°02'12.8"O	4 m	1 m
2DB	2DB10	22°54'39.3"S / 42°02'19.8"O	Base (0 m)	2 m
	2DB11	22°54'39.3"S / 42°02'19.8"O	Base (0 m)	1 m
	2DB20	22°54'39.3"S / 42°02'19.8"O	1 m	1 m
DBM	DBM2BASE	22°54'39.0"S / 42°02'19.8"O	Base (0 m)	1 m

Para evitar a coleta de amostras da superfície das dunas (expostas ao sol), trincheiras de, aproximadamente, 1 m x 1 m x 1 m foram abertas antes da colocação dos tubos. Os tubos, para facilitar a sua penetração na areia, foram chanfrados em uma de suas pontas, os sedimentos das extremidades de cada tubo foram descartados para evitar analisar amostras que foram expostas a luz solar (Figura 9.3). A vista lateral de retirada das amostras está mostrada na Figura 9.4.

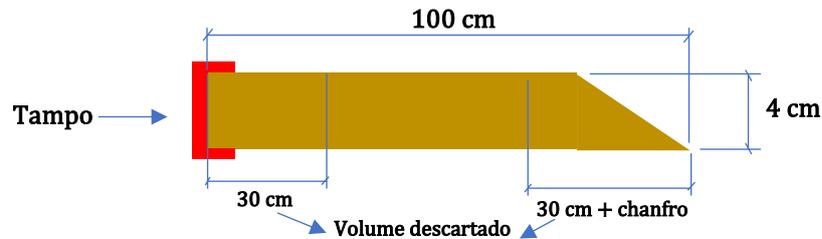


Figura 9.3 – Esquema do tubo utilizado na retirada das amostras: Cerca de 30 cm de amostra é retirado de ambos os lados do tubo para evitar estudar amostras expostas à luz, o que compromete a datação.

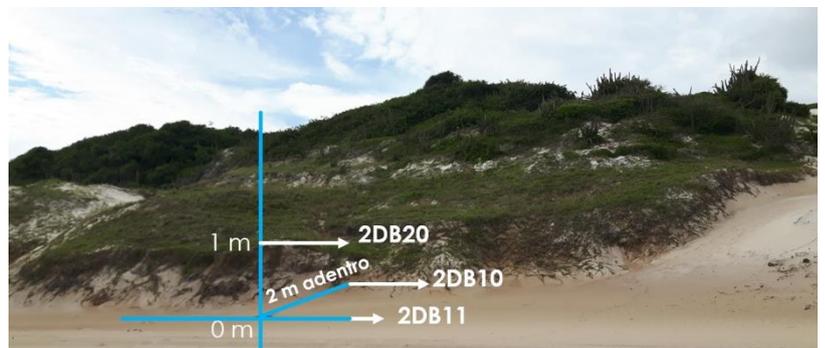


Figura 9.4 – Vista lateral e indicação da colocação dos tubos para retirada de sedimento.

9.2) Limpeza das amostras e separação do quartzo

O procedimento de limpeza do sedimento visa, essencialmente, a separação do quartzo de outros materiais que podem ser de origem orgânica (folhas, galhos, raízes, etc) ou de origem mineral (carbonatos, feldspatos e outros minerais encontrados no solo). Muitos procedimentos de lavagem de amostras são descritos em diversos trabalhos de datação (DEL RÍO et al., 2019) (SIMMS et al., 2017) (ZHAO et al., 2019), portanto, tomaremos como referência os procedimentos realizados para sedimentos de origem costeira, como reportado por Guedes et al., (2011).

Os tubos lacrados, contendo amostra, foram levados para uma sala escura, levemente iluminada com lâmpadas LED de cor vermelha e, então, abertos para a separação de porções. Uma porção de, aproximadamente, 50 g foi submetida a uma lavagem química, também em sala escura, como descrito a seguir:

- Ácido Clorídrico (HCl) 10%, seguido de Peróxido de Hidrogênio (H₂O₂) 27% para remoção de carbonatos e materiais orgânicos. Na sequência, é adicionado HF 48% por 40 min para a remoção de feldspatos bem como uma fina camada dos grãos de quartzo, podendo, assim, se descontar a contribuição da radiação alfa na dose acumulada, uma vez que essa contribuição se dá na superfície do grão devido à baixa penetração da radiação alfa.

- Na sequência, uma lavagem com HCl é realizada para remover possíveis fluoretos formados pelo ataque químico com HF (ANDRADE, 2015) (ROCCA, 2012).

- Uma separação por densidade foi realizada utilizando uma solução de Politungstato de Sódio (Na₆[H₂W₁₂O₄₀]) com densidades de 2,75 g/cm³ e 2,65 g/cm³ para a remoção de minerais pesados e resíduos de feldspatos, respectivamente. Para referência, a densidade do quartzo é por volta de 2,65 g/cm³ e do feldspato potássico é de 2,56 g/cm³.

O concentrado de quartzo é, então, peneirado para reter grãos de diâmetro entre 180 µm – 75 µm para as leituras de LOE, TL e RPE.

9.3) Termoluminescência (TL)

As leituras de termoluminescência foram feitas em dois leitores TL disponíveis no Laboratório de Cristais Iônicos, Filmes Finos e Datação (LACIFID) do Instituto de Física da Universidade de São Paulo (Figura 9.5 e Figura 9.6).

9.3.1 - Daybreak TL/OSL Reader Model 1100

As funções e característica principais deste equipamento são:

- Sistema de aquecimento com taxa controlável de 1 – 25 °C/s e faixa de temperatura que varia de 50 °C a 500 °C. A câmara de aquecimento conta com um sistema de ventilação a gás nitrogênio;
- Disco giratório com 20 posições para colocação de amostras;
- Dois filtros, Corning 7-59 (azul escuro) e Schott BG-39 (azul claro), para selecionar a faixa de comprimento de onda que será captada pelo tubo fotomultiplicador, que, neste caso, vai de 300 nm a 500 nm;
- Tubo fotomultiplicador modelo EMI 9235QA para a captação da luz emitida pela amostra e conversão do sinal luminoso em corrente elétrica;
- O gerenciamento do sistema é feito com o auxílio de um microcomputador. A comunicação entre o leitor TL e microcomputador é realizada por uma porta serial controlada pelo software (instalado no microcomputador) desenvolvido pelo fabricante chamado de TLAPPLIC. Pelo software é possível, por exemplo, editar as taxas de aquecimento, programar a sequência de leituras e extrair as curvas de intensidade TL em função da temperatura.

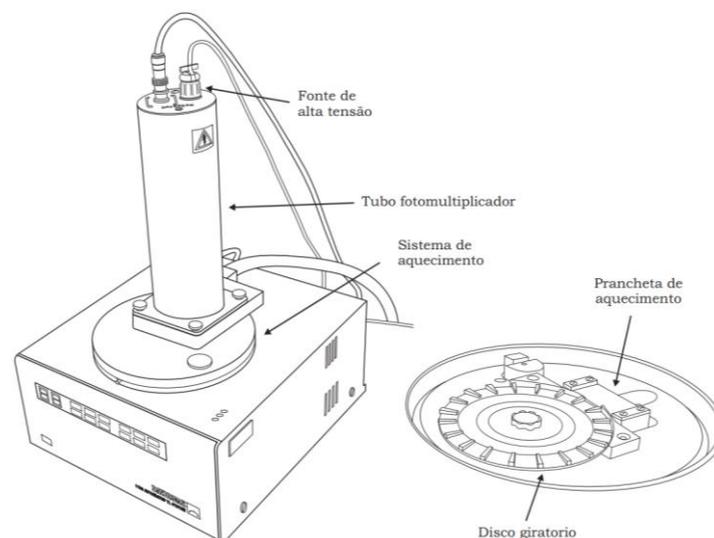


Figura 9.5 – Modelo esquemático do leitor *Daybreak 1100* (CCALLATA, 2010).

9.3.2 - Harshaw TL reader model 4500

As funções e característica principais deste equipamento são:

- Sistema de aquecimento com diversas rampas de aquecimento (2 °C/s – 10 °C/s) e faixa de temperatura que varia de 50 °C a 500 °C;
- Sistema de lentes que direcionam a luz TL para o tubo fotomultiplicador;
- Dois tubos fotomultiplicadores que atuam de forma independente;
- Software de controle WinRems. Na interface é possível alterar a taxa de aquecimento, a temperatura máxima, regiões de integração da contagem do sinal luminescente, etc.



Figura 9.6 – Fotografia do equipamento Harshaw TL reader 4500.

9.4) Ressonância Paramagnética Eletrônica (RPE)

As medidas de RPE foram feitas no leitor RPE disponível no Laboratório de Cristais Iônicos, Filmes Finos e Datação (LACIFID) do Instituto de Física da Universidade de São Paulo (Figura 9.7).

9.4.1 - Freiberg ESR reader MiniScope 5000 (MS 5000)

As funções e característica principais deste equipamento são:

- Frequência da micro-onda na banda X (9,5 GHz);
- Potência da micro-onda de $1\mu\text{W}$ a 100 mW;
- Faixa de varredura do campo magnético de 30 – 650 mT, para $g = 2,000$ o valor do campo magnético de ressonância é $H_0 = 339$ mT;
- Frequência de modulação do campo magnético de 100 kHz;
- Sistema de refrigeração da amostra por fluxo de gás nitrogênio, temperatura mínima atingida de $-190\text{ }^\circ\text{C}$ (83 K);
- O gerenciamento do sistema é feito programa *ESRStudio*, que contém um ambiente de análise e edição do espectro RPE.

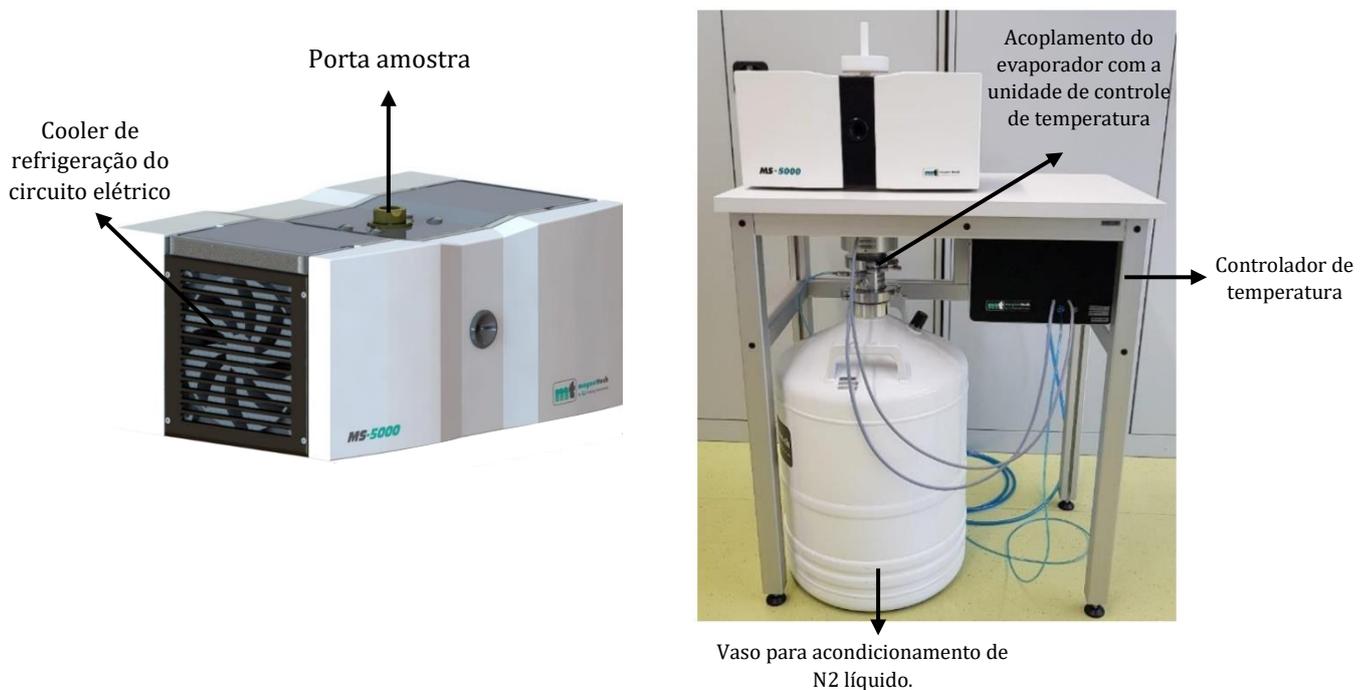


Figura 9.7 – Espectrômetro RPE *MS 5000* com sistema de refrigeração da amostra a 83 K.

9.5) Luminescência Opticamente Estimulada (LOE)

As medidas de LOE foram feitas em dois leitores TL/LOE, um disponível no Laboratório de Dosimetria e Datação (LDD) na UNIFESP/Santos e outro disponível no *Luminescence Laboratory* na *East Carolina University* (LL/ECU) no estado da Carolina do Norte nos Estados Unidos da América. Os dois equipamentos são do mesmo fabricante e do mesmo modelo (Figura 9.8).

9.5.1) *Risoe TL/OSL Reader DA-20*

As funções e característica principais deste equipamento são:

- Disco com capacidade para colocação de 48 amostras;
- Sistema de aquecimento com capacidade de atingir 700 °C;
- Pannel de LEDs azuis e infravermelhos para a estimulação óptica das amostras;
- Tubo fotomultiplicador para conversão de sinal luminoso (TL ou LOE) em corrente elétrica;
- Filtro óptico Hoya U-340 (290 nm - 370 nm) para a separação dos comprimentos de onda de estimulação (LEDs azuis de 470 nm e infravermelhos de 870 nm) e de resposta LOE;
- Fonte beta de $^{90}\text{Sr}/^{90}\text{Y}$ para irradiação das alíquotas com taxa de dose de 81 mGy/s \pm 3 % (LDD) e 117 mGy/s \pm 3,10 % (LL/ECU);
- Sistema controlador que gerencia, por exemplo, o mecanismo do disco de amostras, o sistema de aquecimento, o acionamento das lâmpadas de LED, etc. Tais funções podem ser comandadas utilizando um microcomputador compatível, através do programa *Sequence Editor* fornecido pelo fabricante.

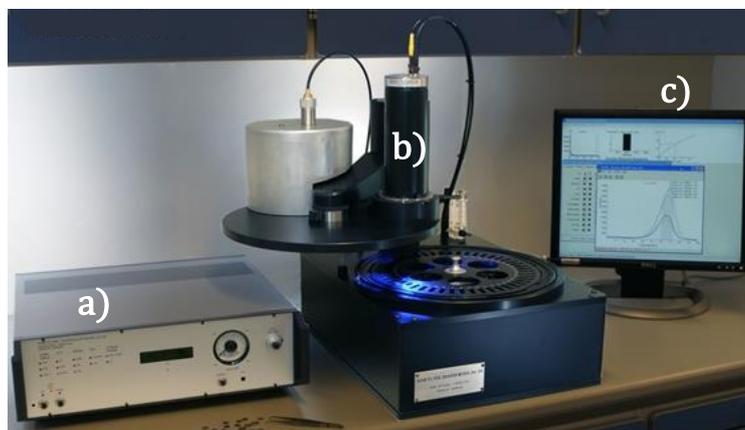


Figura 9.8 – Leitor TL/LOE *Risoe DA/20*: a) controlador, b) leitor e c) microcomputador.

9.6) Sistemas de irradiação

Duas fontes de ^{60}Co , conhecidas como *Gamma Cell* e *Panorâmica*, estão dispostas no Centro de Tecnologia das Radiações (CTR) e foram utilizadas para a irradiação de sedimentos utilizados nas leituras de TL e RPE, as taxas de dose são de $0,58 \text{ kGy/h} \pm 2,75 \%$ (atividade de $2,54 \times 10^{16} \text{ Bq}$), *Gamma Cell*, e $0,0582 \text{ kGy/h}^*$ a 10 cm da fonte (atividade de $4,66 \times 10^{12} \text{ Bq}$), *Panorâmica*. Uma quantidade de sedimento, aproximadamente 100 mg, é colocada em um envelope de papel selado com fita adesiva e enrolado em papel alumínio para evitar a interação dos sedimentos com a luz solar.



Figura 9.9 – Sistemas de irradiação do CTR: a) Gamma Cell e b) Panorâmica

* O CTR não possui a incerteza da taxa de dose nesta posição

9.7) Determinação da dose anual (D_{an})

Neste trabalho, as concentrações de radionuclídeos (ppm de U, ^{232}Th e a porcentagem de ^{40}K) foram determinadas utilizando um espectrômetro gama de germânio hiperpuro (HPGe) produzido pela empresa @Camberra. O detector é refrigerado com nitrogênio líquido e está disposto no LACIFID, este vem equipado com um DAS-1000 e com o programa Genie 2000 v3.2 para aquisição do espectro e análises.

As amostras foram pesadas assim que retiradas dos tubos e, na sequência, colocadas em estufa para secagem a 70 °C por 24 h. A diferença entre a massa úmida e a massa seca representa a massa de água evaporada, esse valor é utilizado na correção de D_{an} .

A amostra seca é colocada em potes de plástico, selados, com volume de, aproximadamente, 236 cm³. O conjunto repousou por 7 dias para atingir o equilíbrio secular e, em seguida, é colocado para contagem no detector de HPGe. As concentrações de U, ^{232}Th e % ^{40}K foram obtidas comparando o espectro de amostras padrão (JR-1, JB3, JG-1a e JG-3) com o das amostras analisadas.

As coordenadas geográficas, porcentagem de água nas amostras, faixa de tamanho de grãos, concentrações de radionuclídeos, profundidade de coleta e a densidade do solo acima do ponto de coleta foram inseridos na plataforma DRAC para cálculo da taxa de dose no ambiente de coleta.

10) Resultados e Discussões

A seguir, serão apresentados os resultados obtidos neste trabalho, juntamente com as devidas discussões, das datações de sedimentos eólicos de Dama Branca. Para melhor organização do capítulo, serão apresentadas as idades determinadas por LOE, TL e RPE e, na seção 10.5, as discussões e comparações sobre as idades determinadas pelas diferentes técnicas, bem como uma análise sobre Dama Branca.

10.1) Dose Anual

As concentrações de radionuclídeos foram estimadas por espectrometria gama. Os valores de dose anual (D_{an}) foram obtidos utilizando o programa DRAC (Dose Rate and Age Calculator). Os dados inseridos, para o cálculo, são:

- a) Concentrações de radionuclídeos, em ppm (Urânio e Tório) e em % (K^{40});
- b) porcentagem de umidade no solo;
- c) coordenada geográfica, altitude e profundidade de coleta;
- d) faixa do tamanho de grãos, em μm ;
- e) densidade do solo acima do ponto de coleta,
- f) espessura retirada do grão de quartzo pelo ataque com HF ($\sim 10 \mu\text{m}$) (BELL e ZIMMERMAN, 1978).

Alguns fatores de correção e de conversão foram considerados, tais como:

- a) Fatores de conversão dos valores de concentração de radionuclídeos para taxa de dose (em mGy/ano) (ADAMIEC e AITKEN, 1988);
- b) Fatores de correção sobre a atenuação da dose beta em função do tamanho do grão (GUÉRIN et al., 2012);
- c) Fatores de atenuação da dose gama e beta em função da umidade do solo (AITKEN e XIE, 1990) (ZIMMERMAN, 1971).

O programa estima, também, a taxa de dose gerada pelos raios cósmicos no local de retirada das amostras em função da posição geográfica, profundidade e altitude.

Para isso, a profundidade de coleta considerada foi de $1,5 \pm 0,5$ m, para todas as amostras, a densidade do solo acima das amostras tem valor $2,6 \pm 0,5$ g/cm³ (densidade do quartzo), a altitude foi definida 0 km, uma vez que as amostras foram retiradas a nível do mar. Na tabela 10.1, são exibidos os valores de D_{an} para as amostras estudadas.

Tabela 10.1: Concentração de radionuclídeos e porcentagem de água nas amostras estudadas, bem como a dose anual:

Amostra	Urânio (ppm)	Tório (ppm)	Potássio (%)	% de água	Dose anual total (D_{an} [mGy/10 ³])
2DB10	$0,91 \pm 0,07$	$4,01 \pm 0,22$	$0,18 \pm 0,02$	1,88	$0,98 \pm 0,04$
2DB11	$0,91 \pm 0,05$	$4,62 \pm 0,20$	$0,15 \pm 0,01$	0,13	$0,95 \pm 0,05$
2DB20	$0,47 \pm 0,03$	$1,00 \pm 0,04$	$0,29 \pm 0,01$	2,24	$0,75 \pm 0,04$
DB11	$0,39 \pm 0,02$	$0,69 \pm 0,04$	$0,28 \pm 0,01$	1,78	$0,71 \pm 0,03$
DB20	$0,26 \pm 0,02$	$0,90 \pm 0,04$	$0,27 \pm 0,01$	5,03	$0,67 \pm 0,03$
DB30	$0,85 \pm 0,05$	$4,26 \pm 0,18$	$0,33 \pm 0,01$	5,04	$1,07 \pm 0,04$
DB40	$1,47 \pm 0,10$	$8,12 \pm 0,40$	$0,36 \pm 0,02$	5,94	$1,48 \pm 0,05$
DBM2BASE	$0,42 \pm 0,02$	$0,63 \pm 0,04$	$0,29 \pm 0,01$	3,50	$0,70 \pm 0,03$
DF1	-----	-----	-----	-----	-----
DF2	-----	-----	-----	-----	-----
DBM2TOPO	-----	-----	-----	-----	-----

- Os valores de D_{an} para DF1, DF2 e DBM2TOPO não foram estimados pois as amostras possuíam sinal LOE zerado.

10.2) Idades LOE.

O protocolo SAR (tabela do SAR) foi utilizado para medir D_{ac} das amostras estudadas neste trabalho. De início, um teste foi feito para se ter uma ideia do tempo de irradiação necessária para reconstruir a intensidade LOE natural das amostras, estes valores servirão de referência para determinar a faixa de doses regenerativas.

O tempo de irradiação no equipamento equivalente à dose natural (T_{ac}) é dada pela Equação 10.1, admitindo uma dose-resposta linear:

$$T_{ac} = \frac{I_{nat}}{I_t} T_t \quad \text{Equação 10.1}$$

onde I_{nat} é a intensidade do sinal LOE natural, I_t é a intensidade do sinal LOE induzida por um tempo de irradiação teste, T_t é o valor do tempo de irradiação teste. Os valores de T_{ac} são apresentados na tabela 10.2.

Tabela 10.2 – T_{ac} esperada para amostras estudadas neste trabalho

Amostra	T_{ac} (segundos)	Equipamento
DF1	0	Risoe (Unifesp)
DF2	0	Risoe (Unifesp)
2DB10	15	Risoe (ECU)
2DB11	14	Risoe (ECU)
2DB20	< 1	Risoe (ECU)
DB11	4	Risoe (ECU)
DB20	< 1	Risoe (ECU)
DB30	< 1	Risoe (ECU)
DB40	< 1	Risoe (ECU)
DBM2BASE	12	Risoe (Unifesp)
DBM2TOPO	0	Risoe (Unifesp)

As amostras DF1, DF2 e DBM2TOPO não apresentaram sinal LOE mensurável, o que impossibilita o cálculo de suas doses acumuladas. As amostras DB20, DB30, DB40 e 2DB20 apresentam T_{ac} abaixo de 1 segundo, o tempo mínimo de irradiação na fonte beta do leitor Risoe é de 1 segundo, portanto, o cálculo de D_{ac} para estas amostras está sujeito à maiores incertezas.

10.2.1 - Tomada da intensidade do sinal LOE.

A intensidade do sinal LOE, para datação, é aquela da componente rápida, que está presente nos primeiros 0,4 s de estimulação (Figura 10.1). A intensidade no tempo $t = 0$ s (início da estimulação) é tomado e, deste valor, é subtraído o “background” (bg). A intensidade do bg é tomada fazendo a média das intensidades nos últimos 5 segundos de estimulação. O sinal LOE efetivo é, então, o valor da maior intensidade LOE subtraído do *background*.

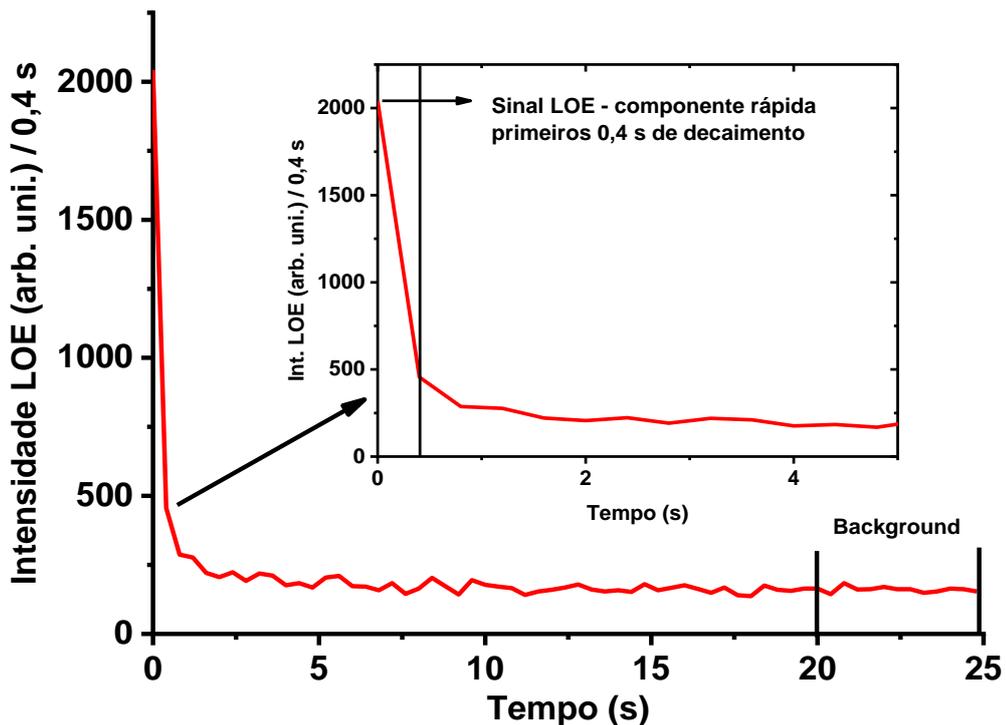


Figura 10.1 – Curva de decaimento LOE: A intensidade efetiva é obtida subtraindo o background da maior intensidade da curva.

10.2.2 - Teste de pré-aquecimento

Este teste visa estabelecer a temperatura de pré-aquecimento das amostras que tem a função de remover os elétrons de armadilhas instáveis.

As amostras 2DB11, DB11 e DB40 foram selecionadas para o teste, o critério adotado foi a dose acumulada esperada, sendo selecionadas, então, aquela na faixa dos valores máximos (2DB11), dos valores intermediários (DB11) e dos valores mínimos (DB40), como mostrado na tabela 10.1. O protocolo SAR é, então, aplicado para encontrar a dose acumulada destas amostras utilizando diferentes temperaturas de pré-aquecimento, que vão de 180 °C até 300 °C em intervalos de 20 °C. Nas Figuras 10.2b, 10.3 e 10.4 são exibidos os resultados do teste de

pré-aquecimento das amostras 2DB11, DB11 e DB40, respectivamente. Na Figura 10.2, é exibida a curva de calibração de três alíquotas da amostra 2DB11, pré-aquecidas com 160 °C, como exemplo.

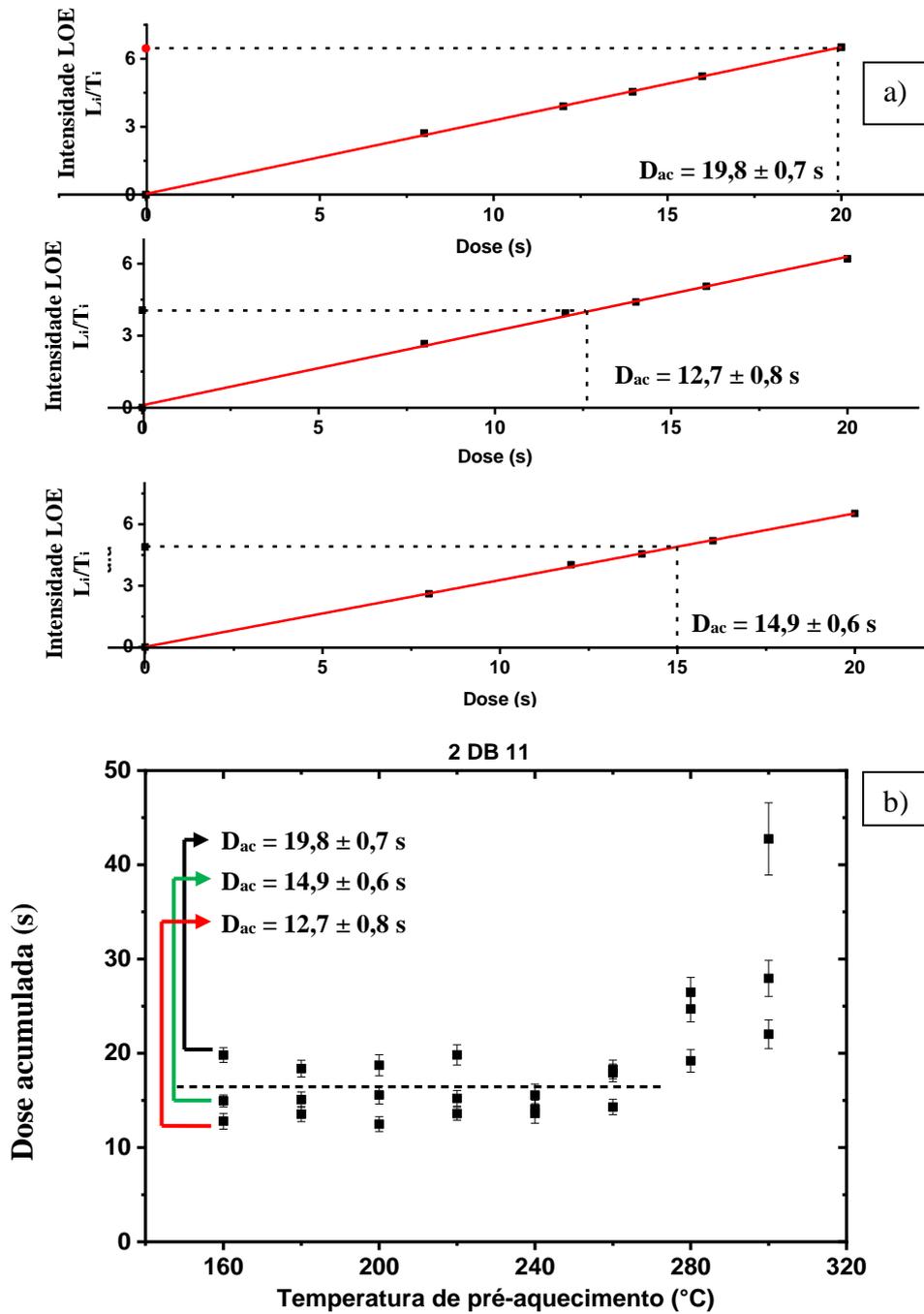


Figura 10.2 – a) curva de calibração de três alíquotas da amostra 2DB11 pré-aquecidas com 160 °C e b) patamar formado entre as temperaturas de 160 °C até 260 °C.

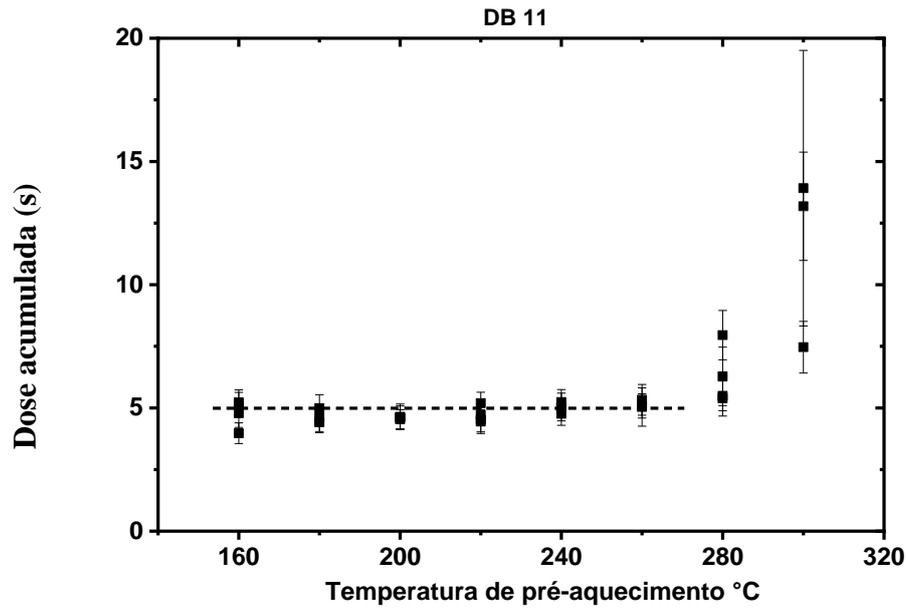


Figura 10.3 – Resultado do teste de plateau para a amostra DB11

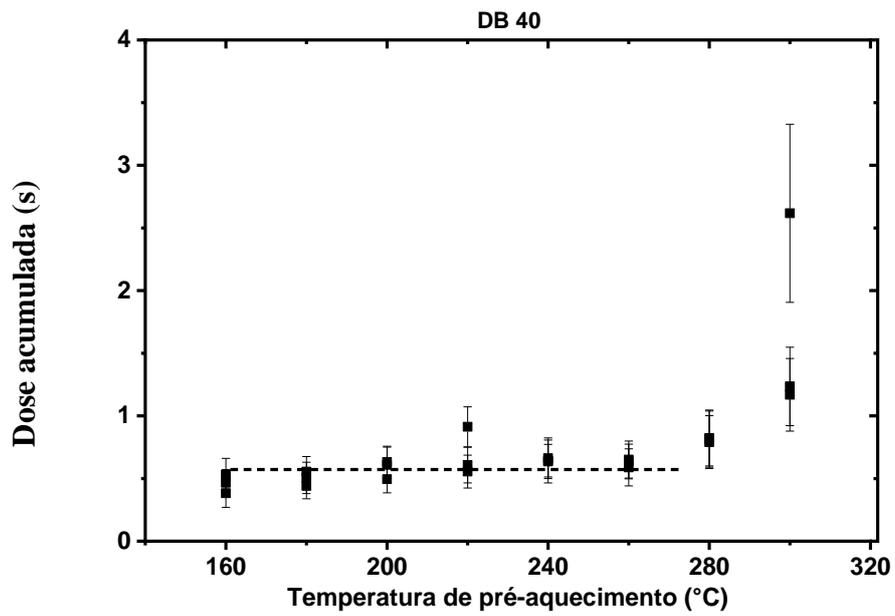


Figura 10.4 – Resultado do teste de plateau para a amostra DB40

Para as três amostras estudadas, um patamar de dose é formado desde 160 °C até 260 °C. A partir de 280 °C, a dose acumulada medida começa a subir com o aumento da temperatura, isso se deve ao fenômeno de transferência térmica.

A princípio, qualquer temperatura dentro do patamar é passível de ser escolhida como a temperatura de pré-aquecimento, pois a dose acumulada medida, naquela faixa de temperaturas, é a mesma.

Neste trabalho, o consenso foi de adotar a temperatura mais ao centro (220 °C), pois, assim, se garante a eliminação de sinais instáveis (tempo de vida curto à temperatura ambiente) e reduzimos a probabilidade de ocorrer transferência térmica de elétrons de armadilhas profundas, o que eleva o valor medido de D_{ac} .

10.2.3 - Teste de regeneração de uma dose teste.

Neste ensaio, três alíquotas de cada amostra, são zeradas por exposição à luz de LEDs azuis (470 nm) por um intervalo de tempo igual a 500 s. Na sequência, uma dose teste é dada (D_t), o ideal é que o valor de D_t esteja próximo do valor de D_{ac} esperado.

D_t será tratado como um valor desconhecido e, então, o protocolo SAR é utilizado para encontrar seu valor utilizando a temperatura de pré-aquecimento determinada pelo teste de pré-aquecimento (220 °C). Chamaremos de dose aferida (D_{af}) o valor medido da dose “desconhecida”, o desvio relativo entre D_{af} e D_t deve ser estar entre $\pm 10\%$ $\left(\frac{D_{af}-D_t}{D_t} * 100\right)$ (MURRAY e WINTLE, 2003).

Na tabela 10.3, é exibido o resultado para cada amostra estudada neste trabalho. Na Figura 10.5, são mostradas as curvas de calibração de três alíquotas da amostra 2DB10 e, na Figura 10.5b, é exibido o desvio relativo entre D_t e D_{af} e o limite de $\pm 10\%$, como exemplo.

Tabela 10.3 – Desvio relativo entre D_t e D_{af}

Amostra	D_t (s)	Média de D_{af} (s)	Desvio relativo (%)
2DB10	15,00	14,27	4,86
2DB11	14,00	14,70	5,00
2DB20	1,00	0,90	10,00
DB11	5,00	4,81	3,80
DB20	1,00	1,01	1,00
DB30	1,00	0,93	7,00
DB40	1,00	0,96	4,00
DBM2BASE	12,00	-----	-----

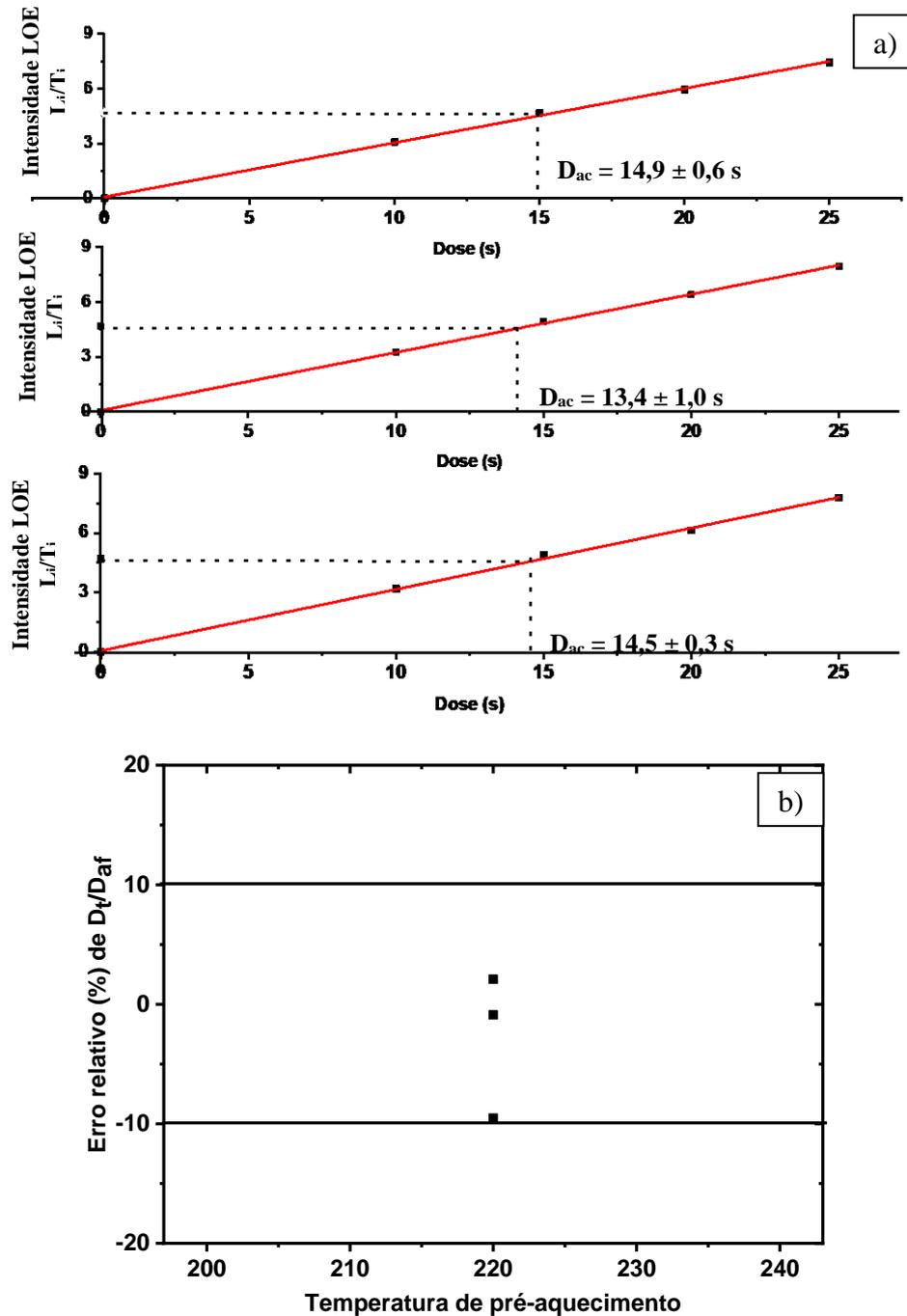


Figura 10.5 – a) Curva de calibração de três alíquotas da amostra 2DB10 irradiadas com uma dose teste de 15 s de radiação beta. Em b) é apresentado o erro relativo entre a dose aferida e a dose teste dentro do intervalo de $\pm 10\%$.

10.2.4 - Determinação da Dose Acumulada.

Uma vez determinada a temperatura de pré-aquecimento e certificado que o protocolo SAR é capaz de medir uma dose desconhecida utilizando a temperatura de pré-aquecimento adotada, o processo seguinte é determinar a dose acumulada das amostras.

Nesta etapa, vinte e quatro alíquotas foram posicionadas no disco de amostras do leitor Risoe em posições alternadas, a fim de evitar a possível irradiação de alíquotas adjacentes.

O protocolo SAR é programado de acordo com o esquema da tabela 10.4:

Tabela 10.4 – Programação LOE utilizada neste trabalho

Tipo de Loop	Número da Operação	Ação	Informação Obtida
Regenerativo	1	D_i	-----
	2	Pré-aquecimento (220 °C/10 s)	-----
	3	Estimulação LOE a 125 °C	L_i
	4	D_t	-----
	5	“Cut heat” (160 °C/1 s)	-----
	6	Estimulação LOE a 125 °C	T_i
Reciclagem	7	D_1	-----
	8	Pré-aquecimento (220 °C/10 s)	-----
	9	Estimulação LOE a 125 °C	L_i
	10	D_t	-----
	11	“Cut heat” (160 °C/1 s)	-----
	12	Estimulação LOE a 125 °C	T_i
Recuperação	13	D_0	-----
	14	Pré-aquecimento (220 °C/10 s)	-----
	15	Estimulação LOE a 125 °C	L_i
	16	D_t	-----
	17	“Cut heat” (160 °C/1 s)	-----
	18	Estimulação LOE a 125 °C	T_i
IRSL/OSL	19	D_x	-----
	20	Pré-aquecimento (220 °C/10 s)	-----
	21	Estimulação IRSL a 60 °C	-----
	22	Estimulação LOE a 125 °C	L_i
	23	D_t	-----
	24	“Cut heat” (160 °C/1 s)	-----
	25	Estimulação LOE a 125 °C	T_i

D_i = dose regenerativa ($i = 0, 1, 2, 3...$) (D_0 = natural); D_x = última dose regenerativa
 L_i = LOE pós dose regenerativa; T_i = LOE pós dose teste (20 % de D_{ac})

No ciclo de reciclagem, verifica-se se a alíquota, mesmo após repetidas etapas de irradiação e estimulação, é capaz de reproduzir o sinal LOE corrigido da primeira dose regenerativa. No ciclo de recuperação, certifica-se se a alíquota exibe sinal LOE mesmo não tendo sido irradiada previamente ($D_i = 0$ Gy) e no ciclo IRSL/OSL, verifica-se se a alíquota está, ou não, contaminada com feldspatos. Se tal amostra passar nos testes de verificação (veja as condições na seção 6.4.1), esta entrará no cálculo de D_{ac} , caso contrário, será descartada. Um mínimo de 16 alíquotas é necessário para determinar D_{ac} (GALBRAITH et al., 1999).

As leituras LOE foram feitas em leitores Risoe de instituições diferentes, ECU (EUA) e Unifesp/Santos (BRA). A taxa de dose da fonte de radiação no equipamento estrangeiro é de $117,17 \pm 3,1$ % mGy/s, do equipamento Brasileiro é de $81,00$ mGy/s $\pm 3,0$ % mGy/s. Na Figura 10.6, são apresentados os histogramas e nas Figuras 10.7 e 10.8, são apresentados os gráficos radiais (*radial plots*) de doses acumuladas das amostras analisadas.

O *radial plot*, sugerido por Galbraith (1988), é, resumidamente, um gráfico apoiado sobre um plano xy onde, em y , é mostrado o intervalo $\pm 2\sigma$ da distribuição normal e, em x , é mostrada a precisão (o inverso do desvio padrão) ou os valores de desvio padrão. Dois modelos para o cálculo da dose acumulada foram utilizados neste trabalho, o *Common Age Model* (CAM; modelo de idade comum) e o *Central Age Model* (CeAM; modelo de idade central), que são descritos em Galbraith et al. (1999).

O programa *RadialPlotter* foi utilizado para gerar os gráficos radiais (VERMEESCH, 2009) e determinar as doses acumuladas pelos dois modelos descritos. Na tabela 10.5, são mostradas as idades das amostras estudadas.

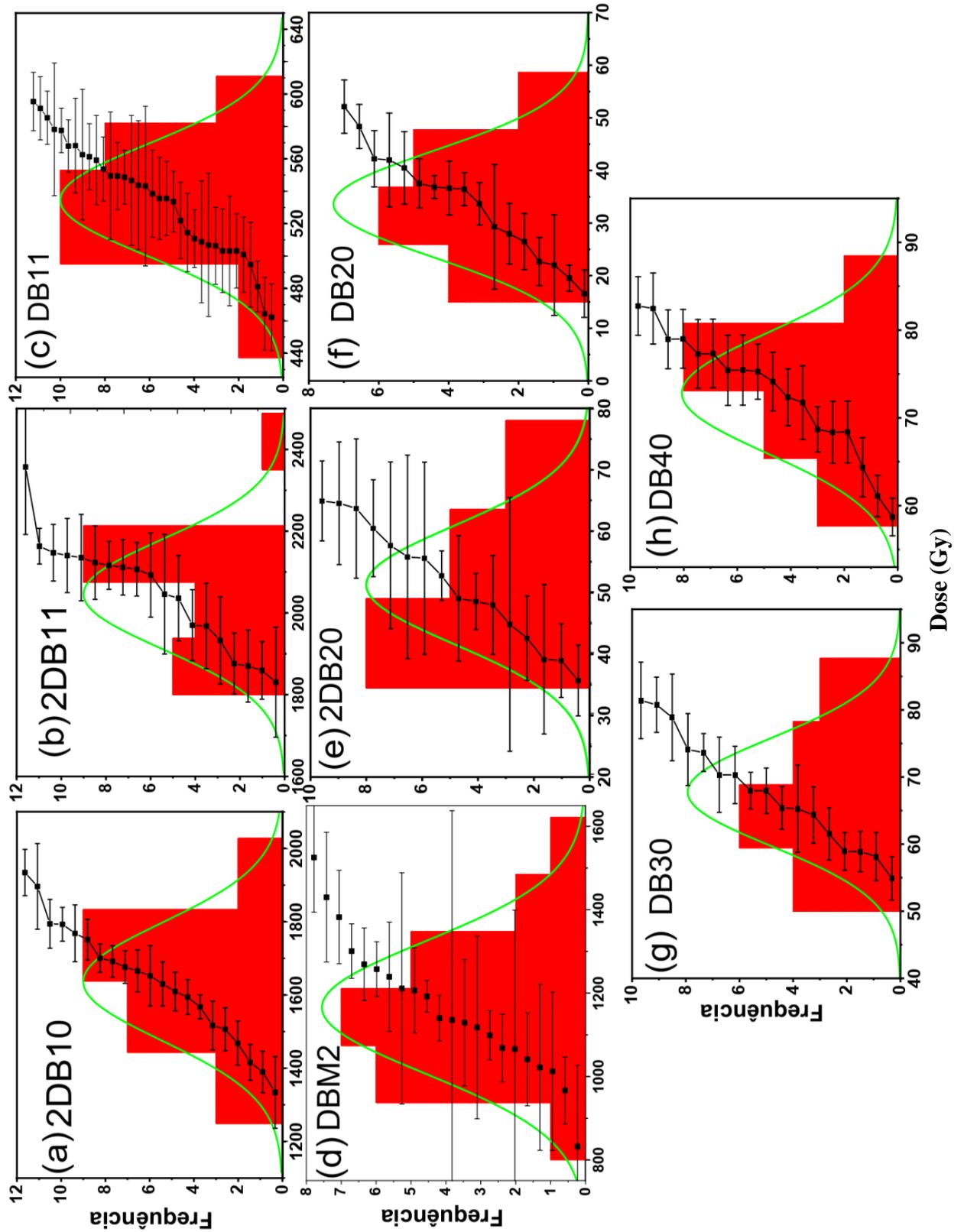


Figura 10.6 – Histogramas de distribuição das doses acumuladas por amostra.

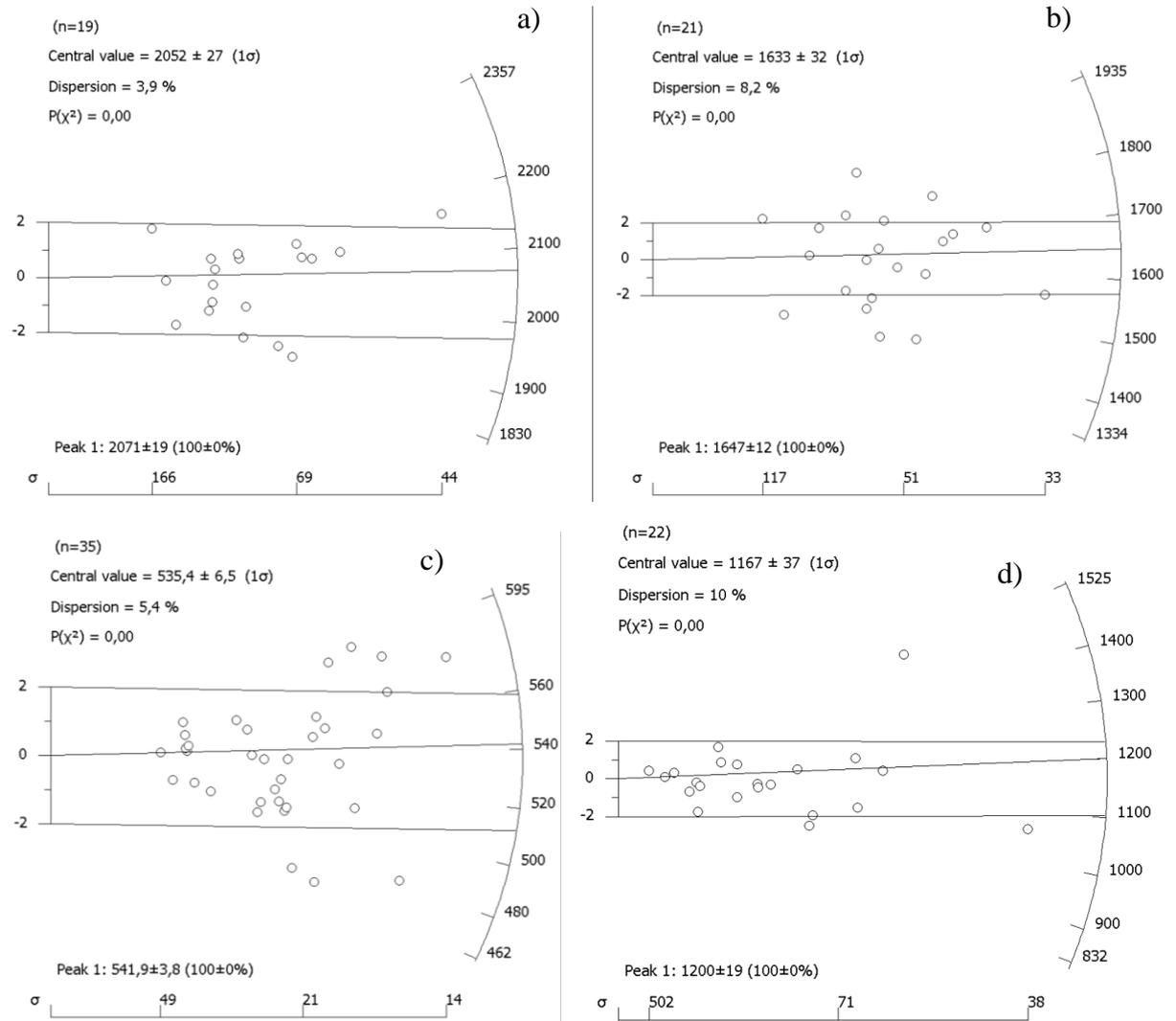


Figura 10.7 – Gráfico radial das amostras da base das dunas: a) 2DB10, b) 2DB11, c) DB11 e d) DBM2base

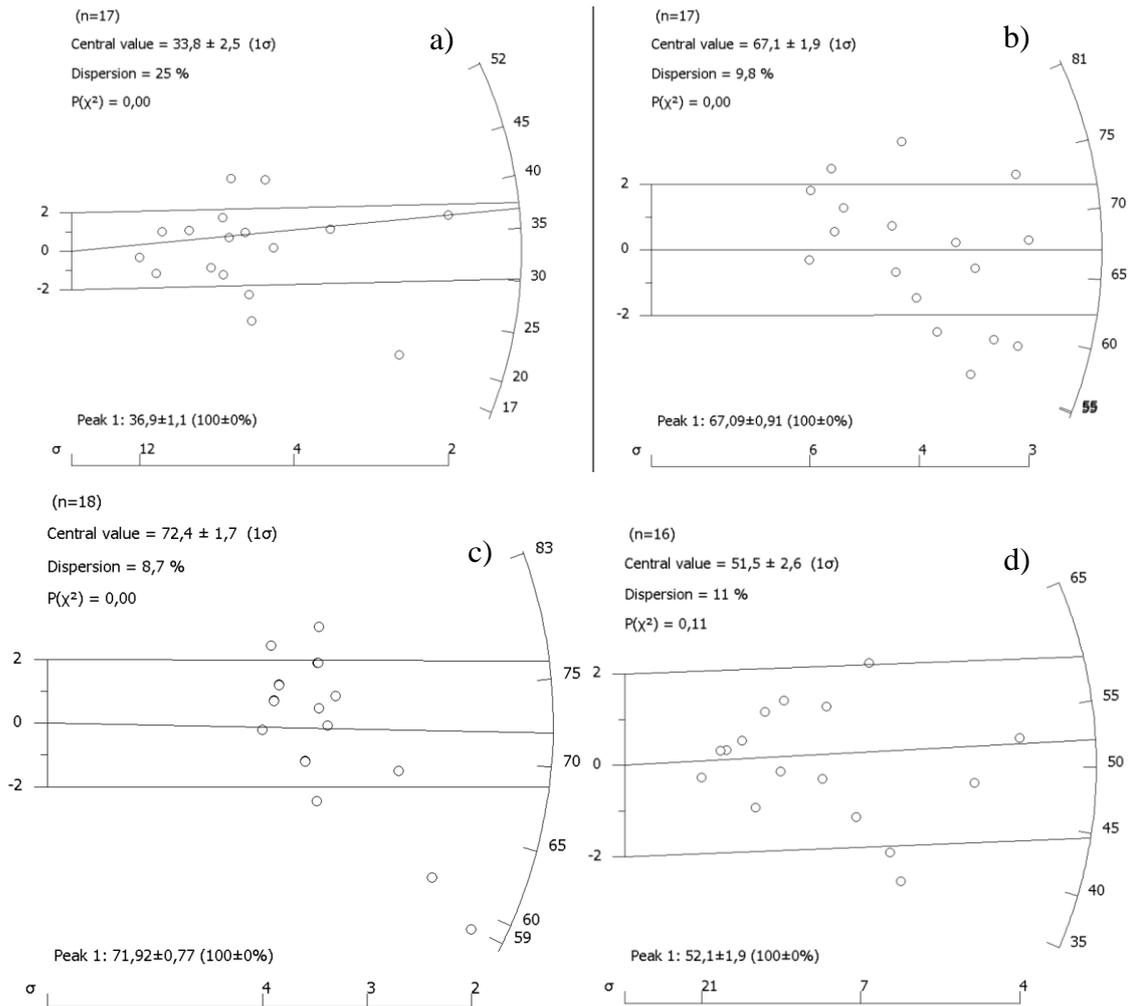


Figura 10.8 – Gráfico radial das amostras em pontos acima da base das dunas: a) DB20, b) DB30, c) DB40 e d) 2DB20

Tabela 10.5 – Idades obtidas para todas as amostras estudadas, bem como seus valores de D_{ac} e D_{an} .

D_{ac} (mGy)	Amostra	D_{an} (mGy/ano)	Modelo	Idade (anos)
2071 ± 67	2DB10	$0,98 \pm 0,04$	CAM	2.058 ± 86
1647 ± 52	2DB11	$0,95 \pm 0,05$	CAM	1.726 ± 82
542 ± 17	DB11	$0,71 \pm 0,03$	CAM	766 ± 37
1200 ± 19	DBM2BASE	$0,70 \pm 0,03$	CAM	1.717 ± 88
$52,1 \pm 2,5$	2DB20	$0,75 \pm 0,04$	CAM	69 ± 4
$34,8 \pm 5,5$	DB20	$0,67 \pm 0,03$	CerAM	51 ± 5
$67,8 \pm 2,3$	DB30	$1,07 \pm 0,04$	CAM	63 ± 2
$67,1 \pm 2,1$	DB40	$1,48 \pm 0,04$	CAM	49 ± 2
-----	DF1	-----	-----	-----
-----	DF2	-----	-----	-----
-----	DBM2TOPO	-----	-----	-----

10.3) Idades TL.

10.3.1 - Teste de Plateau e teste de equipamento

A estabilidade do pico foi testada utilizando o teste de plateau para TL. Para o ensaio, a amostra DB11 foi utilizada, a Figura 10.9 mostra o resultado.

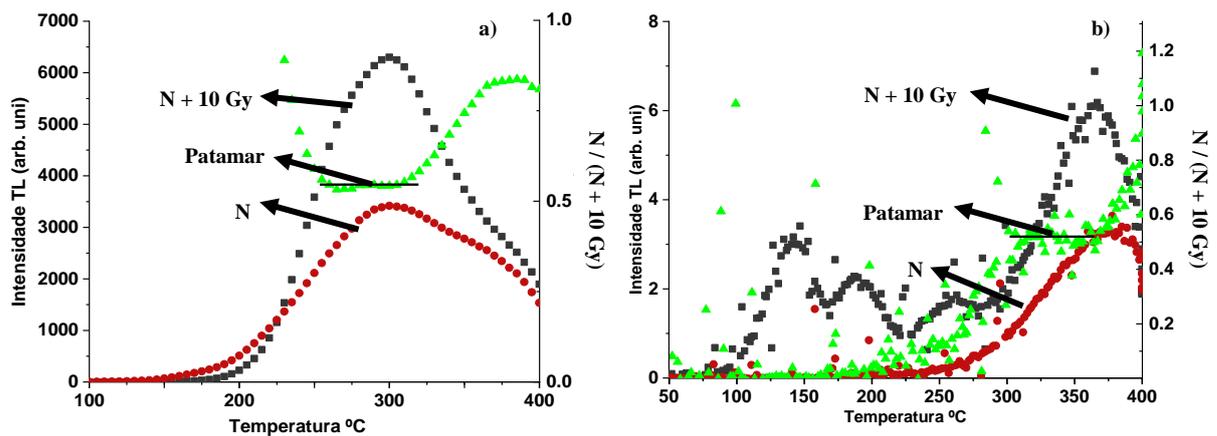


Figura 10.9 – O ensaio foi feito utilizando o equipamento a) Daybreak e b) Harshaw. O patamar se forma entre 270 °C e 320 °C, para o primeiro equipamento, e entre 300 °C e 350 °C, para o segundo.

O resultado mostra que o pico estável está na região de 300 °C a 375 °C, o que é um resultado típico para o quartzo. A temperatura do pico a ser utilizado para datação, será, para Daybreak e Harshaw, de 300 °C e 350 °C, respectivamente.

Como dois equipamentos diferentes foram utilizados, um teste foi feito para assegurar que, independentemente do equipamento a ser utilizado, os valores de dose acumulada para uma mesma amostra, resultem em um mesmo valor.

A amostra DB11 recebeu doses aditivas no intervalo de 10 Gy a 50 Gy. A sua dose acumulada foi medida utilizando os equipamentos Daybreak e Harshaw empregando o mesmo protocolo (múltiplas alíquotas com dose aditiva) e o mesmo intervalo de dose. A Figura 10.10 mostra o resultado.

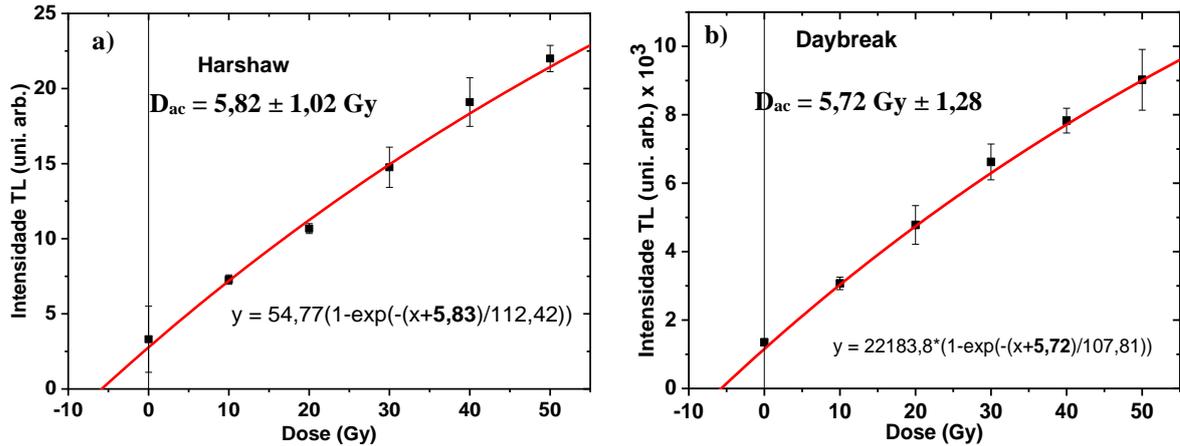


Figura 10.10 – Dose acumulada medida utilizando a) Harshaw e b) Daybreak.

Um teste de hipóteses, conhecido como teste Z (Equação 10.2), foi utilizado para verificar a compatibilidade dos dois resultados.

$$z = \frac{\bar{x}_1 - \bar{x}_2}{\sqrt{\sigma_1^2 + \sigma_2^2}} = \frac{(5,82 - 5,72)}{\sqrt{(1,02^2 + 1,28^2)}} = -0,06 \quad \text{Equação 10.2}$$

Se o valor de z estiver entre ± 3 ($\pm 3 \sigma$) os dois resultados são tidos como compatíveis. Neste caso, a compatibilidade está dentro de 1σ .

10.3.2 - Doses acumuladas

Para a construção da curva de calibração, é tomada a intensidade do pico TL estável em função da dose aplicada, alternativamente, pode ser tomada a integral das intensidades no intervalo de temperatura do pico estável (MCKEEVER, 1985).

A Figura 10.11 mostra as curvas de calibração para as amostras DBM2BASE, 2DB11, 2DB10, e DB11 construídas com intensidade máxima do pico utilizado para datação e com a integral da intensidade no intervalo do patamar, que é de 270 °C até 320 °C para o Daybreak e de 300 °C até 350 °C para o Harshaw.

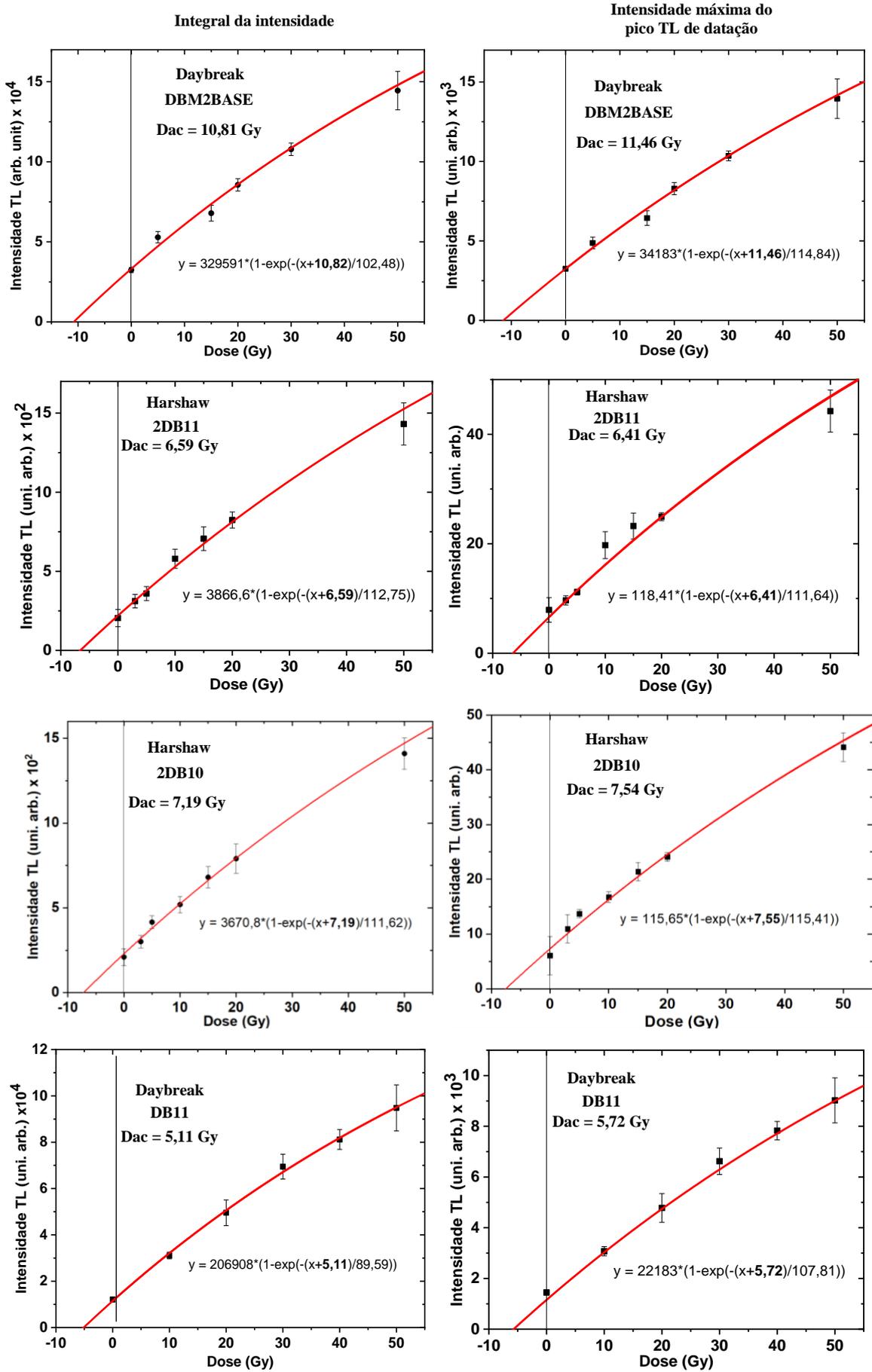


Figura 10.11 - Doses acumuladas das amostras da base medidas por TL.

A tabela 10.6 mostra o desvio entre a dose acumulada medida pela intensidade máxima do pico TL e pela integral da intensidade na região do patamar.

Tabela 10.6 – Diferença entre a dose acumulada obtida pela intensidade do pico e pela integral de intensidades na região do patamar.

Amostra	D _{ac} pela integral (Gy)	D _{ac} pela intensidade (Gy)	Valor z	Nível de significância
DBM2BASE	10,81 ± 0,75	11,46 ± 0,45	-0,74316	1 σ
2DB11	6,59 ± 0,79	6,16 ± 0,81	0,38004	1 σ
2DB10	7,19 ± 0,80	7,54 ± 1,62	-0,19372	1 σ
DB11	5,11 ± 1,04	5,72 ± 1,29	0,36813	1 σ

O teste z foi utilizado para verificar a compatibilidade entre os resultados de D_{ac} obtidos pela integral e pela máxima intensidade do pico. Para todas as amostras, um nível de significância de 1 σ foi atingido. Para a determinação das idades, o valor de D_{ac} pela integral foi utilizado neste trabalho.

As amostras 2DB20, DB20, DB30, DB40, DF1 e DF2, DBM2TOPO são de partes superiores das dunas ou de dunas frontais, portanto, materiais que foram retrabalhados constantemente pelo vento. Suas idades LOE forneceram doses abaixo de 0,07 Gy (70 mGy), assim sendo, a intensidade TL medida, para estas amostras, será tomado como valores de TL residual (TL_r), que será usado na correção de D_{ac} para as amostras da base.

As amostras DB30, 2DB20 e DBM2TOPO foram utilizadas para corrigir o sinal TL das amostras DB11, 2DB10/2DB11 e DBM2BASE, respectivamente, uma vez que foram retiradas das mesmas posições (Figura 10.12). Na tabela 10.7, são mostradas as idades sem correção da TL residual e com a correção pela TL residual.

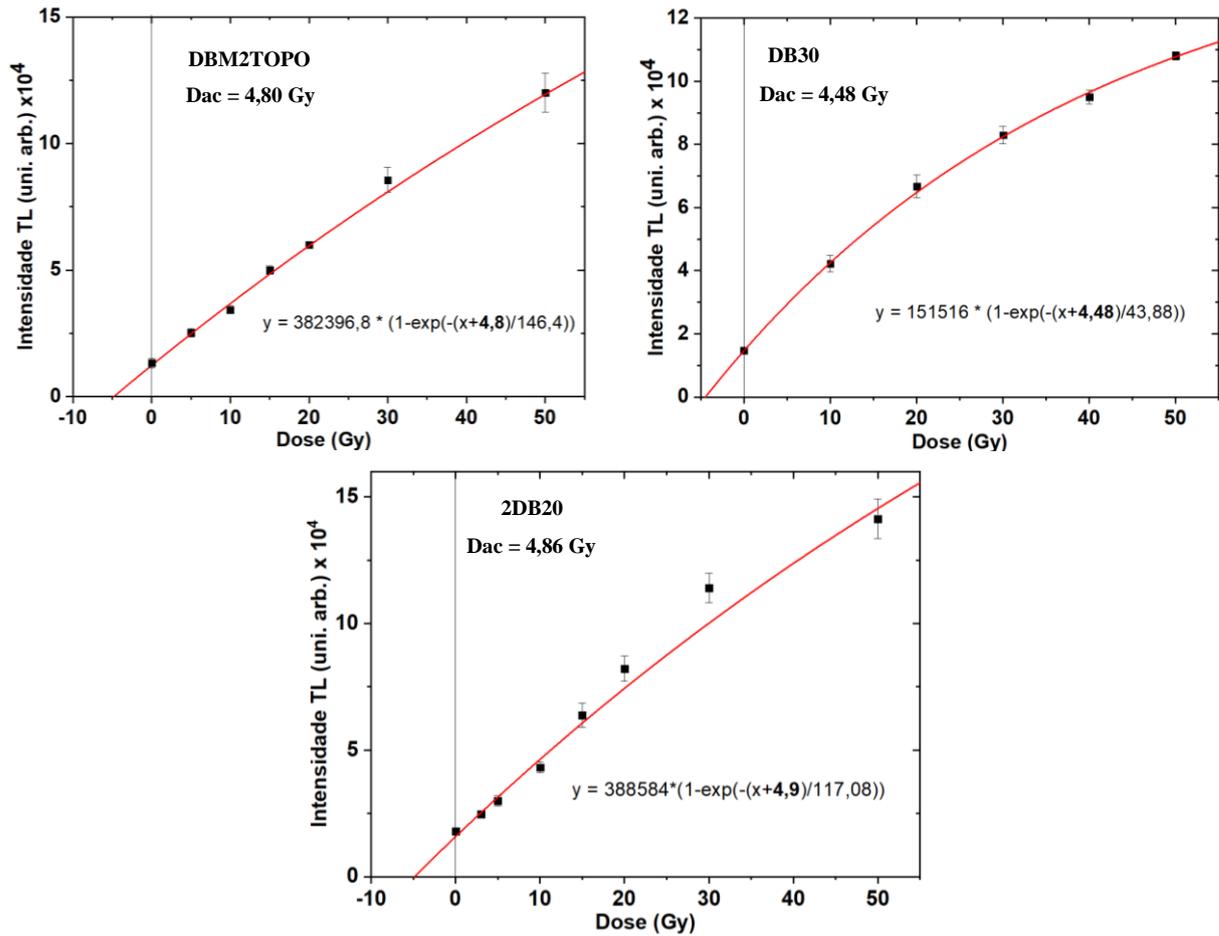


Figura 10.12 – Doses residuais encontradas para as amostras em posições acima da base das dunas estudadas.

Tabela 10.7 – Idades TL dos sedimentos retirados das bases das dunas estudadas com correção e sem correção da TL residual.

Amostra	Dose acumulada (Gy)	Dose residual (Gy)	Dan total (Gy/10 ³ anos)	Idade com correção (anos)	Idade LOE (anos)	Nível de significância
DBM2BASE	10,81 ± 0,75	4,80 ± 1,08	0,70 ± 0,03	8.588 ± 630	1.717 ± 88	> 3 σ
2DB11	6,59 ± 0,79	4,86 ± 0,55	0,95 ± 0,05	1.813 ± 260	1.726 ± 82	1 σ
2DB10	7,19 ± 0,80	4,86 ± 0,55	0,98 ± 0,04	2.378 ± 272	2.058 ± 86	2 σ
DB11	5,11 ± 1,04	4,48 ± 0,54	0,71 ± 0,03	863 ± 122	766 ± 37	1 σ

Nota-se que as doses das amostras do topo possuem doses acumuladas com valores muito próximos (entre 4,48 Gy e 4,86 Gy), o que pode ser compreendido como um valor residual típico local para amostras sujeitas a tal tipo de evento deposicional. É visto também

que a amostra DBM2BASE possui idade muito acima do valor medido por LOE, o que sugere que tal amostra não tenha sido devidamente zerada no momento da deposição.

Para testar a hipótese, uma porção da amostra natural de DBM2BASE foi exposta ao sol por até 500 min, a fim de estimar o valor de TL_r , na Figura 10.13 o resultado é apresentado.

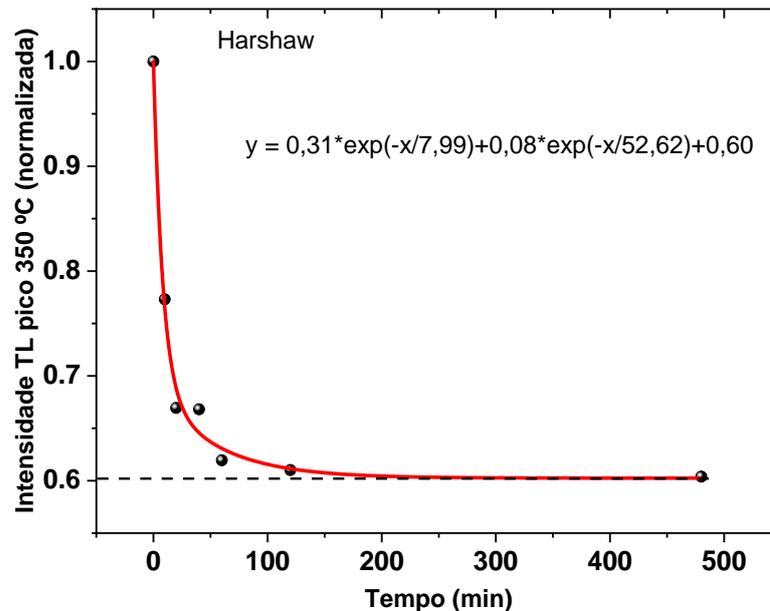


Figura 10.13 – Decaimento da intensidade TL em função do tempo de exposição à luz solar.

O resultado mostra que 60 % do sinal natural permanece, mesmo depois de a expor ao sol por até cerca de 500 min. Utilizando a Equação 10.3 (CANO et al., 2013), determinamos a dose acumulada corrigida.

$$D_{ac,r} = \frac{TL_0 - TL_r}{TL_0} \cdot D_{ac} = 10,81 * (1 - 0.6) = 4,32 \text{ Gy} \quad \text{Equação 10.3}$$

O valor de D_{ac} encontrado pela Equação é menor do que aquele apresentado na tabela 10.7 para a amostra DBM2BASE. O experimento apresentado na Figura 10.13 foi feito com a amostra limpa por tratamento químico (sem a camada fina de contaminantes que aderem à superfície do grão, que atenuariam a intensidade de luz recebida pela amostra) aumentando, assim, o *bleaching* sofrido pelo espécime, o que explica a dose menor neste ensaio (quanto menor for o valor de TL_r , maior será o valor de D_{ac} , com base nos resultados de Cano et al. (2013). De forma que, neste trabalho, será considerado o residual extraído das amostras do topo das dunas.

10.4) Datação RPE.

O centro escolhido para a datação dos sedimentos por RPE foi o de $[TiO_4 / Li^+]^0$, a Figura 10.14 mostra o sinal típico do centro.

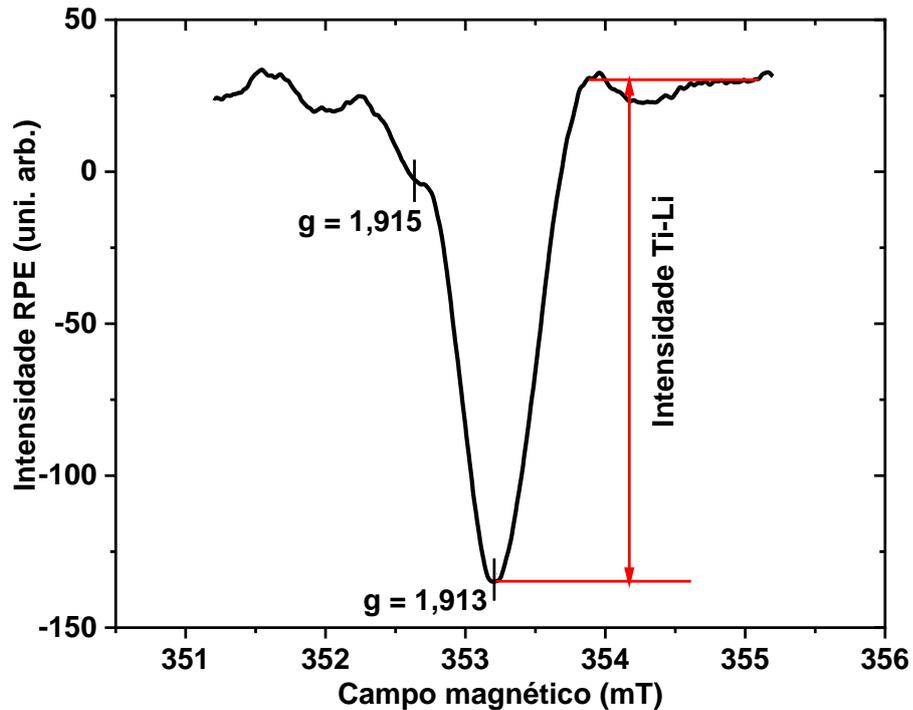


Figura 10.14 – Intensidade do centro de Ti-Li é medida da linha base até o vale.

Para observar o centro de Ti-Li, a amostra foi resfriada a $-170\text{ }^\circ\text{C}$ (203 K). Os parâmetros experimentais utilizados foram: potência da micro-onda de 10 mW, modulação da amplitude de 0,40 mT, tempo de varredura de 40 s, largura da varredura de 4 mT, 5 varreduras por leitura.

As Figuras 10.15a, 10.15b, 10.15c e 10.15d mostram a variação da intensidade do centro de Ti-Li com a variação da potência da micro-onda, a intensidade dos centros de Ti-Li em função do fator g , a variação da intensidade do centro de Ti-Li ($g = 1,913$) em função da modulação da frequência do campo magnético e a variação da forma do centro de Ti-Li ($g = 1,913$) em função da modulação da frequência do campo magnético, respectivamente.

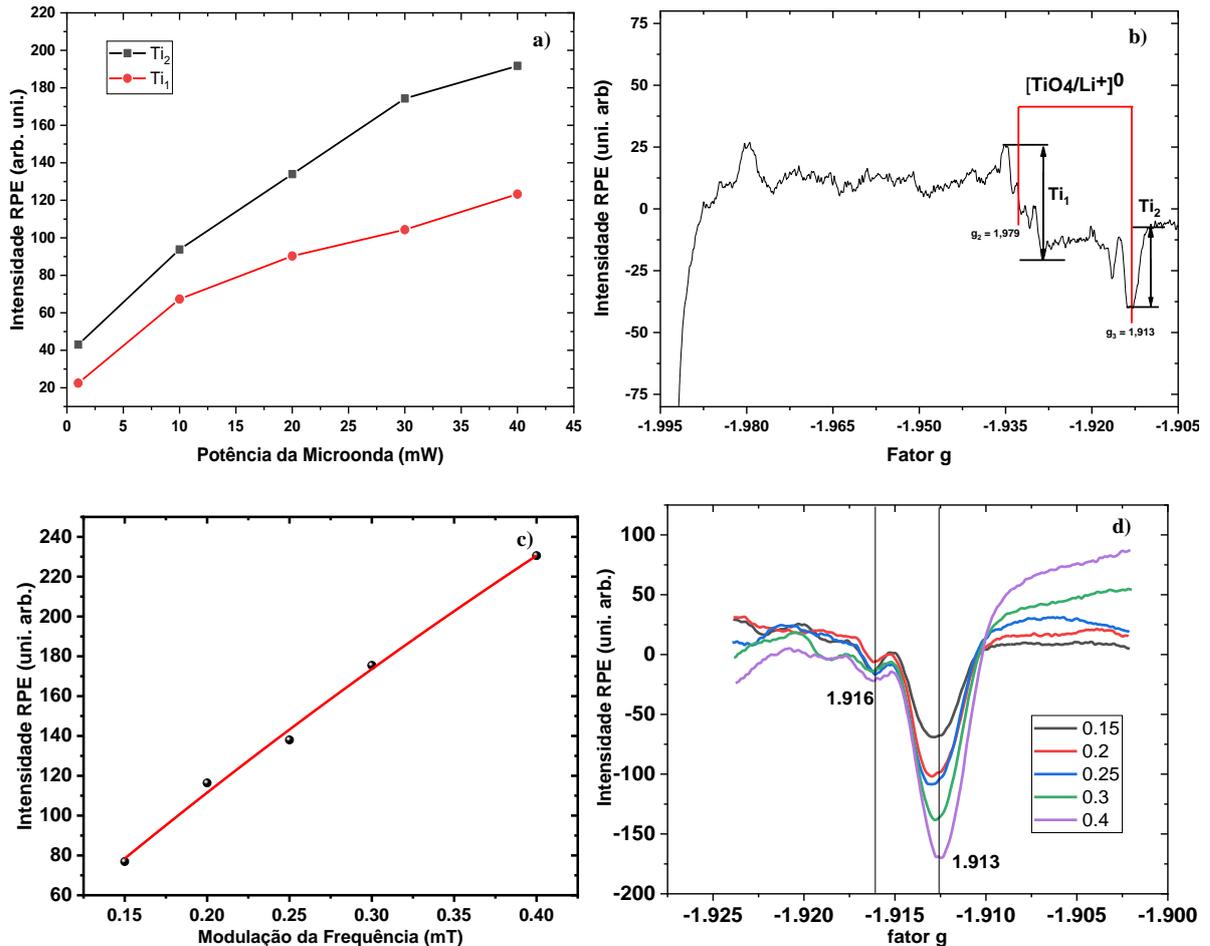


Figura 10.15 – a) variação da intensidade do centro de Ti-Li da amostra DB11, irradiada com 300 Gy, com a potência da micro-onda, b) forma do sinal RPE do centro Ti-Li, o centro utilizado neste trabalho foi o de Ti_2 , c) variação da intensidade do centro Ti_2 com a modulação da frequência do campo magnético, d) forma do centro Ti_2 , a modulação de 0,4 mT aumenta a intensidade do centro sem causar sobreposição com o centro em $g = 1,916$

O protocolo de datação utilizado foi o de dose aditiva com múltiplas alíquotas, as amostras foram irradiadas utilizando uma fonte gama de ^{60}Co (gamma cell) pertencente ao Centro de Tecnologia das Radiações, no IPEN. Uma massa de 50 mg de sedimento, com grãos na faixa de $180\ \mu m - 75\ \mu m$, é colocada dentro de um tubo de quartzo para leitura do sinal RPE.

O fator g apresenta uma dependência com a direção do campo magnético em relação à amostra, que pode resultar em variação na intensidade do centro medido (RICHTER et al., 2019).

Portanto, ao final da primeira leitura, a amostra é rotacionada a 120° em torno do eixo longitudinal e outra leitura é tomada, ao final desta, é feita outra rotação de 120° e mais uma

leitura é tomada, totalizando três leituras. A intensidade média do centro de Ti-Li ao final de três leituras, será a intensidade usada na construção da curva de calibração.

O centro de Ti-Li, segundo TOYODA e IKEYA (1994) possuiu uma componente instável e outra estável à temperatura. A componente mais sensível a temperatura apresenta um tempo de vida menor e, portanto, deve ser rejeitada para a datação (Figura 10.16).

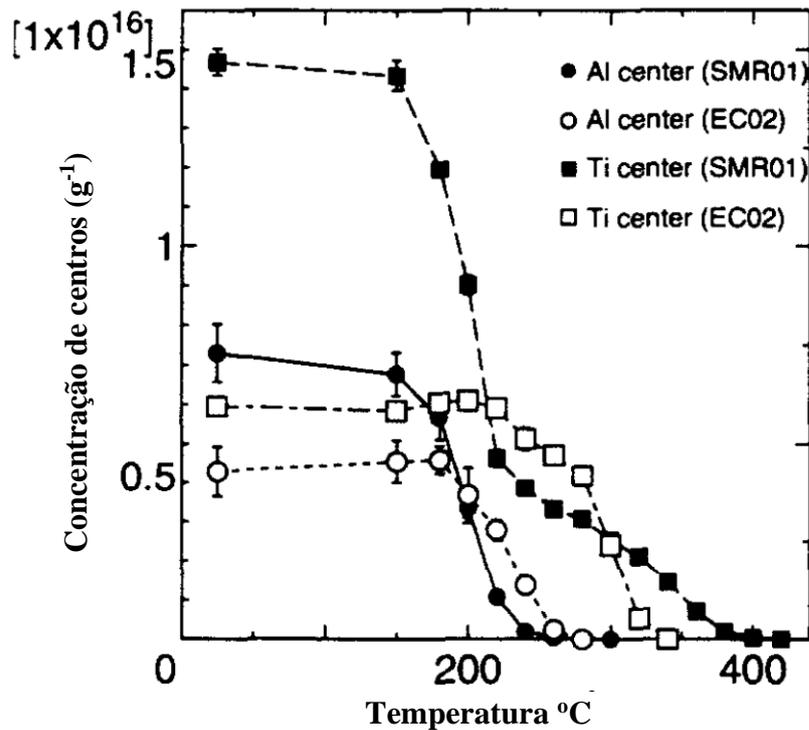


Figura 10.16 – A intensidade do centro de Al desaparece para temperaturas acima de 200 $^{\circ}\text{C}$, enquanto o centro de Ti tem duas fases de decaimento, demonstrando que este possui uma componente mais sensível à temperatura e outra menos sensível (TOYODA e IKEYA, 1994).

Um ensaio de plateau foi feito para avaliar a estabilidade do sinal RPE do centro de Ti em função da temperatura de tratamento térmico. Para isso, a dose acumulada da amostra 2DB11 foi medida após diversas temperaturas de pré-aquecimento, permanecendo por 10 min em cada uma delas. Na Figura 10.17, é mostrado o resultado do ensaio.

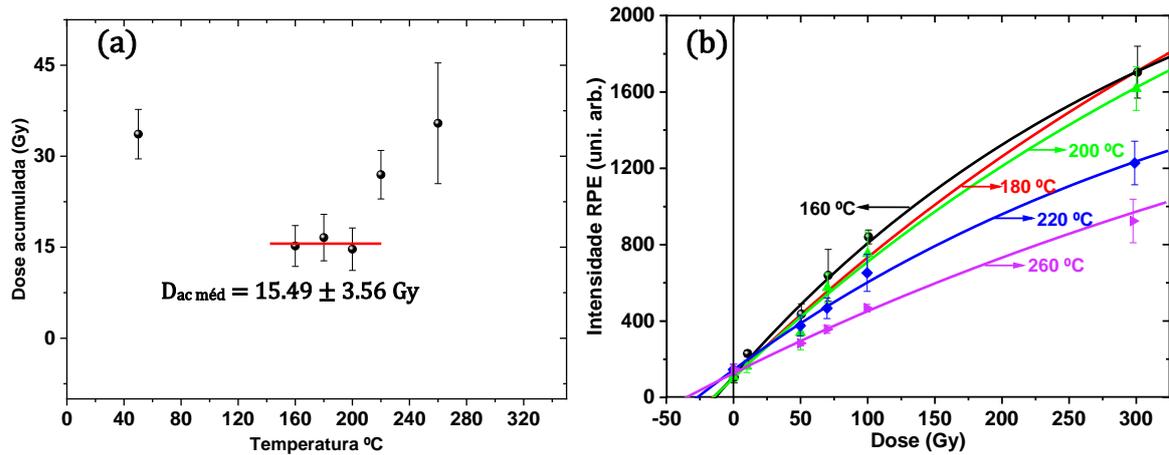


Figura 10.17 – a) Variação da dose acumulada em função da temperatura de pré-aquecimento. As alíquotas são mantidas por 10 min em cada temperatura. Entre 160 °C e 200 °C é observado um patamar, mostrando a estabilidade do centro nesta faixa de temperatura. Em b) são mostradas as curvas de calibração.

A Figura 10.18 mostra a variação da intensidade RPE do centro de Ti-Li em função da temperatura de tratamento térmico. O ensaio foi feito para a amostra 2DB11, o tempo de tratamento térmico foi de 10 min em cada temperatura.

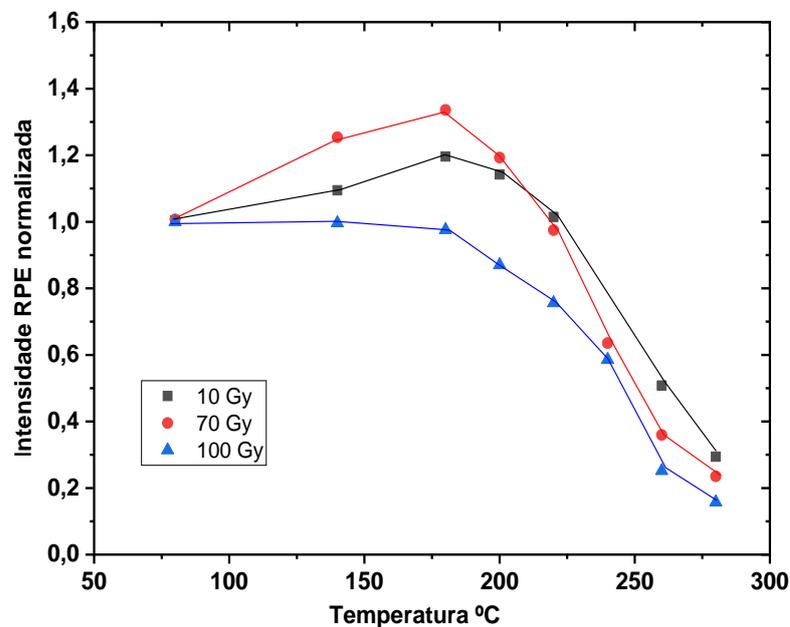


Figura 10.18 – Ganho na intensidade do centro de Ti-Li em função da temperatura de tratamento térmico. O ganho ocorre entre 160 °C e 180 °C, mas é menos perceptível quando a dose aumenta. Esse efeito não afeta o cálculo de dose acumulada, uma vez que não é vista nenhuma alteração no patamar, que ocorre nessa mesma faixa de temperatura.

O centro de Ti-Li apresenta um ganho de intensidade entre 60 °C e 180 °C. Tal efeito não interfere no valor de dose acumulada, uma vez que o patamar de dose ocorre entre 160 °C e 200 °C. Tal fenômeno apresenta uma dependência com a dose, para a amostra estudada. O ganho atinge o máximo em 70 Gy e, depois, decresce.

As amostras das bases (DB11, 2DB10, 2DB11 e DBM2BASE) foram datadas por RPE, a temperatura de pré-aquecimento adotada foi de 180 °C, pois esta se encontra no centro do patamar. Na Figura 10.19, são exibidas as curvas de calibração com as respectivas doses acumuladas.

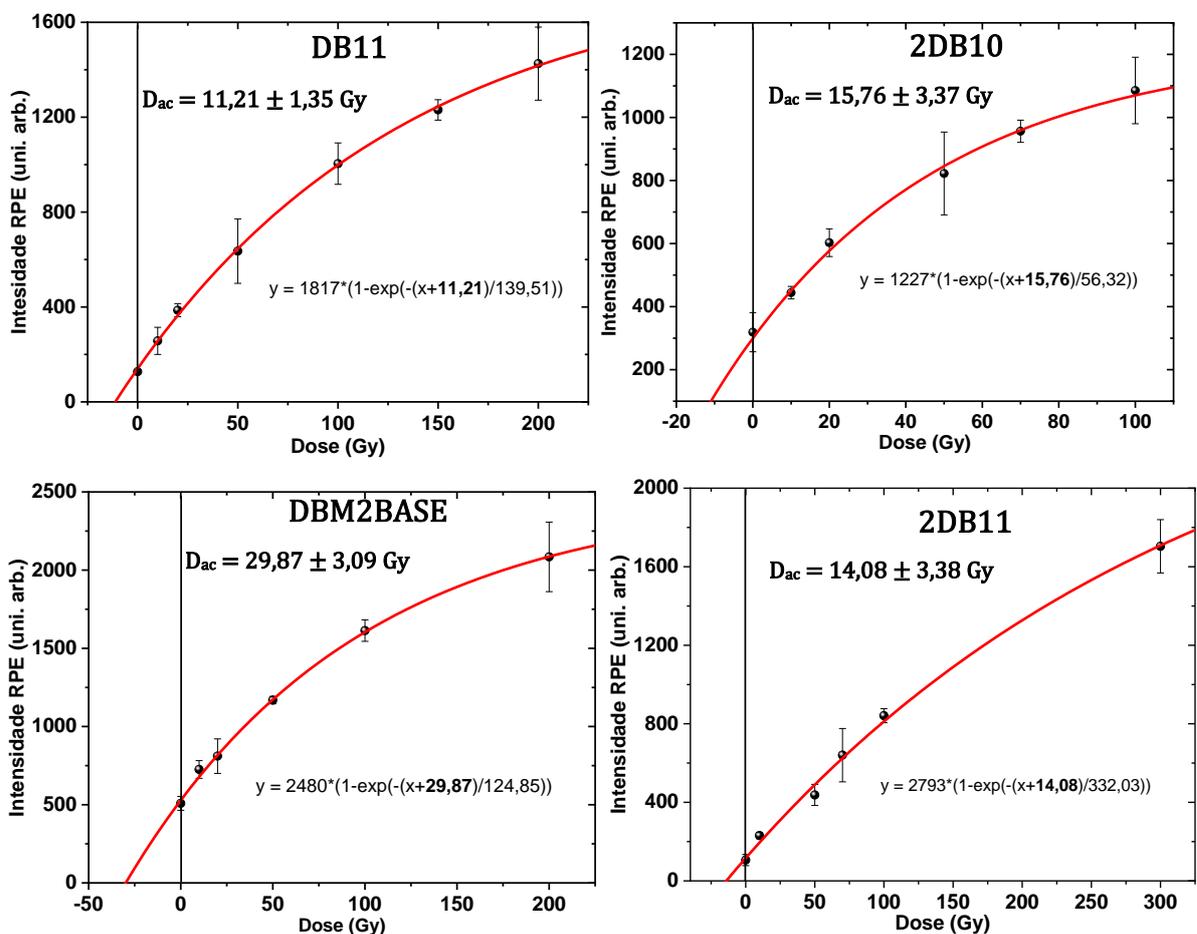


Figura 10.19 – Curvas de calibração aditivas por RPE para as amostras das bases das dunas.

As doses acumuladas mensuradas por RPE não coincidem, diretamente, com as doses acumuladas mensuradas por LOE ou por TL. Os valores de D_{ac} por RPE estão superestimados, o que sugere a existência de sinal RPE residual. As doses acumuladas foram corrigidas mensurando utilizando a metodologia empregada por CANO et al. (2013) (Equação 10.2).

$$D_{ac,r} = 1 - \frac{RPE_0 - RPE_r}{RPE_0} \cdot D_{ac} = D_{ac} \left(1 - \frac{RPE_r}{RPE_0} \right) \quad \text{Equação 10.2}$$

onde RPE_0 é a intensidade do sinal RPE natural, RPE_r é a intensidade do sinal RPE residual, D_{ac} é a dose acumulada sem correção e $D_{ac,r}$ é a dose acumulada corrigida.

RPE_0 foi obtido mensurando a intensidade RPE das amostras das posições acima da base, assim como feito para TL. As amostras DB30, 2DB20 e DBM2TOPO foram utilizadas para corrigir a dose acumulada das amostras DB11, 2DB10/2DB11 e DBM2BASE, respectivamente. Na tabela 10.8, são mostrados os resultados corrigidos de D_{ac} para as amostras estudadas.

Tabela 10.8 – Doses acumuladas por RPE corrigidas pelo sinal residual do centro de Ti-Li.

Amostra	D_{ac} sem correção (Gy)	RPE_0	RPE_r	$1 - \frac{RPE_r}{RPE_0}$	D_{ac} corrigida (Gy)	Idades (anos)
2DB11	$14,1 \pm 3,4$	$266,3 \pm 23,4$	$228,8 \pm 11,6$	0,14	$1,9 \pm 0,5$	2.081 ± 552
2DB10	$15,8 \pm 3,4$	$268,7 \pm 62,1$	$228,8 \pm 44,9$	0,15	$2,3 \pm 0,8$	2.394 ± 771
DBM2BASE	$29,9 \pm 3,1$	$491,6 \pm 44,2$	$350,7 \pm 44,1$	0,29	$8,5 \pm 1,6$	12.260 ± 2.359
DB11	$11,2 \pm 1,4$	$127,5 \pm 28,5$	$115,3 \pm 10,4$	0,09	$1,1 \pm 0,3$	1.515 ± 418

Um teste z foi utilizado para aferir a compatibilidade entre as idades obtidas por RPE e as idades obtidas por TL e LOE. O resultado é mostrado nas tabelas 10.09 e 10.10.

Tabela 10.9 – Teste de compatibilidade entre as idades obtidas por RPE e TL.

Amostra	Valor z	Nível significância
2DB11	-0,44	1σ
2DB10	-0,02	1σ
DBM2BASE	-1,50	2σ
DB11	-1,50	2σ

Tabela 10.10 – Teste de compatibilidade entre as idades obtidas por RPE e LOE.

Amostra	Valor z	Nível significância
2DB11	-0,64	1 σ
2DB10	-0,43	1 σ
DBM2BASE	-4,47	< 3 σ
DB11	-1,79	2 σ

As idades calculadas por RPE, descontando o residual, são compatíveis com as idades medidas por LOE e TL. A amostra DBM2BASE apresenta valor muito discrepante, o que reforça a ideia de que tal amostra não tenha sido zerada completamente antes da deposição. Os valores de $1 - \frac{RPE_r}{RPE_0}$, para as amostras estudadas, são próximos a zero, o que significa que a intensidade do sinal natural (RPE_0) é muito próxima da intensidade do sinal residual (RPE_r), que gera uma incerteza maior na determinação de D_{ac} . Isso se deve ao fato da intensidade RPE apresentar baixo aumento na intensidade quando uma dose aditiva é dada (Figura 10.20)

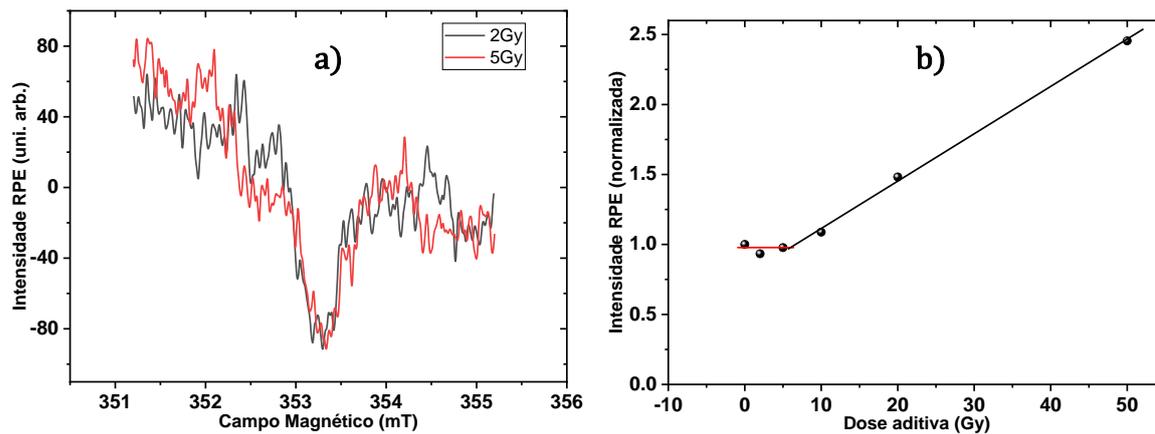


Figura 10.20 – O sinal RPE apresenta baixa variação na intensidade quando doses aditivas abaixo de 10 Gy são dadas (amostra DB11)

Na Figura 10.21, é feita uma comparação entre as idades obtidas pelas três técnicas.

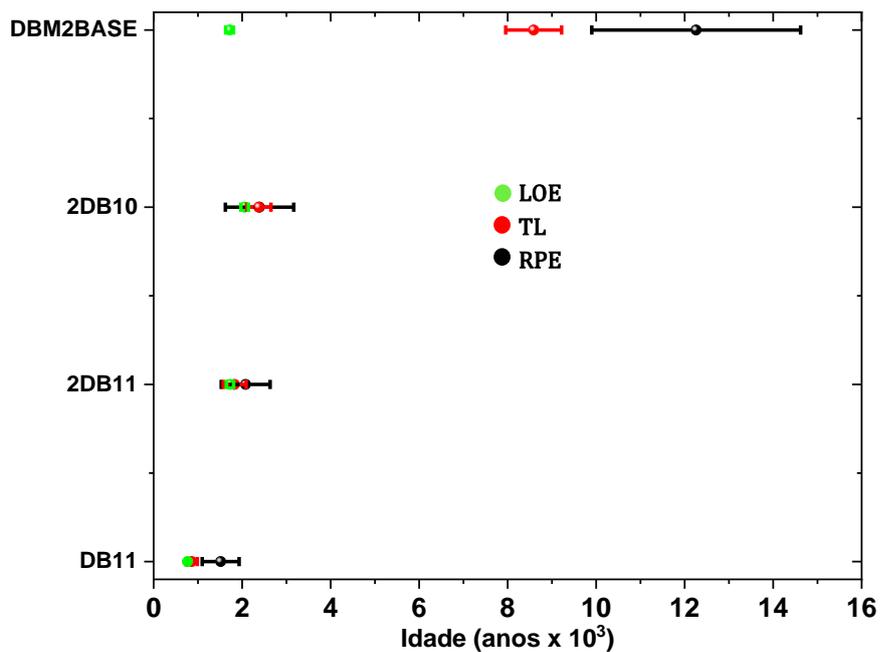


Figura 10.21 – Comparação entre as idades obtidas por LOE, TL e RPE.

10.5) Discussões

10.5.1 - Idades LOE

As idades obtidas por LOE, mostram que as idades dos sedimentos das bases das dunas estudadas são sempre mais antigas (retirando DF1 e DF2) do que aquelas retiradas de posições acima da base. Não é percebida uma distribuição regular das idades no eixo vertical da duna. Tal distribuição, se existisse, daria uma ideia da sequência de deposição do sedimento ao longo do tempo. Entretanto, o resultado obtido sugere que a duna é formada por um volume estável na base com um volume ativo imediatamente (a 1 m da base) e progressivamente (2 m, 3 m e 4 m) acima da base (Figura 10.22).

As amostras da base são DF1 (0 anos), DF2 (0 anos), DB11 (766 ± 37 anos), 2DB11 (1.726 ± 82 anos), 2DB10 (2.058 ± 86 anos), e DBM2BASE (1.717 ± 88 anos). Percebe-se uma distribuição de idades na horizontal (Figura 10.23). A partir da posição DF, as idades crescem até a posição DBM2 ao longo da linha de migração da duna. O transporte de sedimento é afetado, principalmente, pelo vento, umidade e disponibilidade de sedimentos para o transporte eólico. As partes mais frontais dos campos de dunas livres (DF1 e DF2), estão sob constante ação do vento e, assim, o sedimento está sob constante retrabalhamento. O vento atua sobre essas porções levando-o para regiões mais distantes, onde se estabilizará, formando a distribuição vista neste trabalho.

A amostra 2DB10 está 2 m adentro da duna em relação a 2DB11, percebe-se uma distribuição de idade, também, neste sentido, de 332 anos. Por esse resultado, deduz-se que as partes mais externas de uma duna tendem a se estabilizar depois que as partes internas.

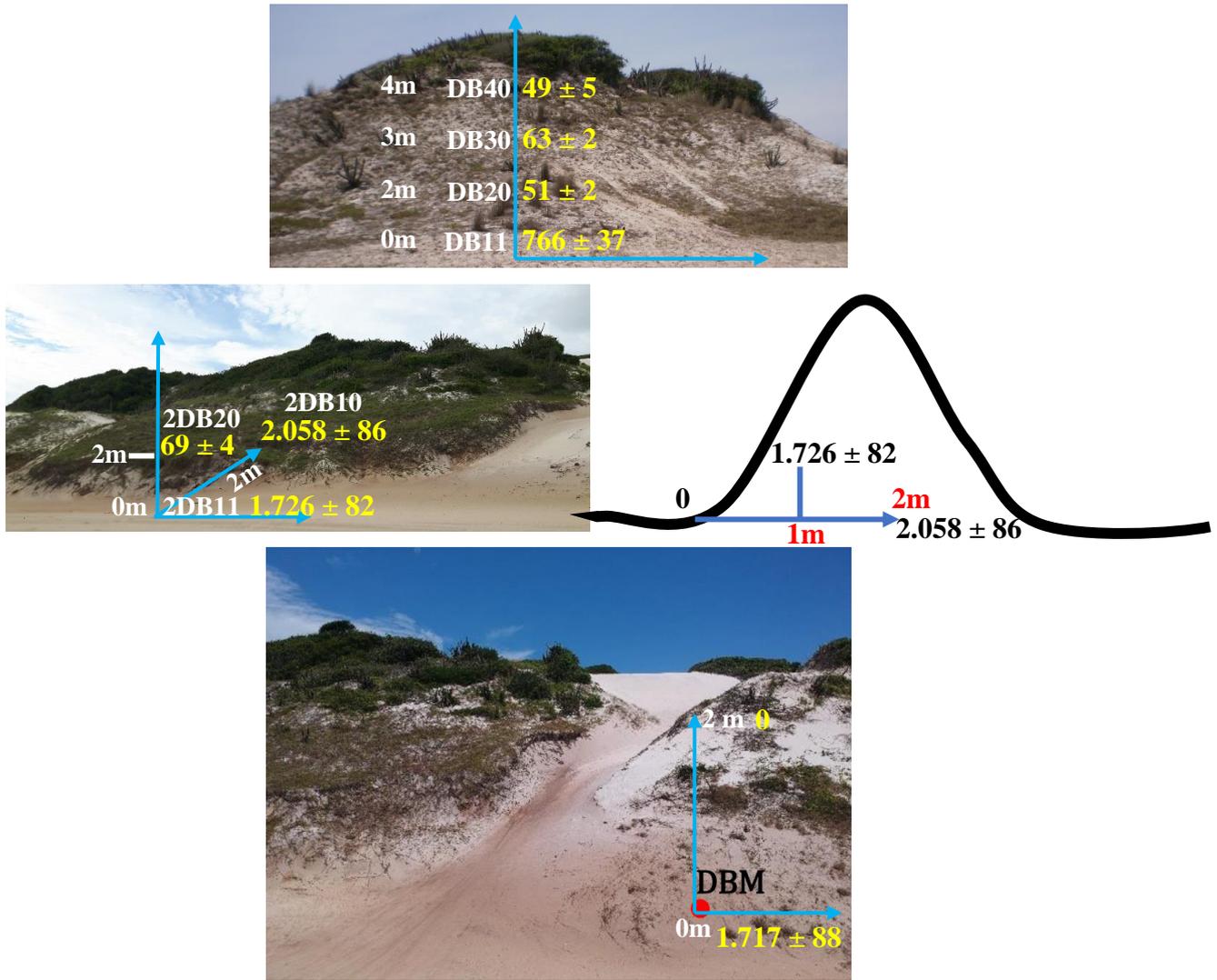


Figura 10.22 – Distribuição vertical das idades LOE para as dunas estudadas

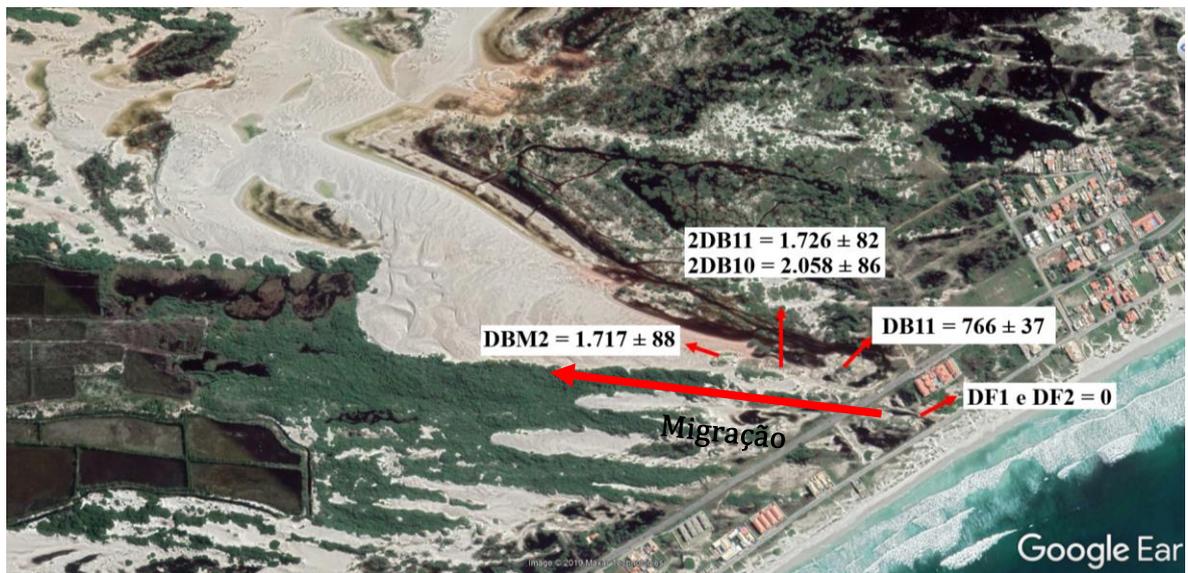


Figura 10.23 – Distribuição horizontal das idades por LOE para as dunas estudadas

A Figura 10.24 mostra a mudança morfológica de Dama Branca desde 1984 até 2017, alguns parâmetros foram medidos, como a área coberta por vegetação, a área coberta por areia e o avanço do campo de dunas. Estes parâmetros foram calculados utilizando o programa Global Mapper® e imagens aéreas disponíveis no programa Google Earth Pro®.

Com os dados das imagens, foi possível medir a taxa de migração, que é um parâmetro que calcula o avanço do campo de dunas. Este dado é obtido pela razão entre a distância percorrida pelo lobo deposicional e o tempo decorrido entre uma aerofotografia e outra (Figura 10.24).

Entre 1984 e 2004 a taxa de migração é de 2,54 m/ano e entre 2004 e 2017 esse valor é de 5,74 m/ano. A área coberta de areia era 2,84 km² em 1984, 1,94 km² em 2004 e 1,22 km² em 2017. De 2004 a 2017, houve uma aceleração na taxa de migração, em relação ao período de 1984 a 2004, essa aceleração pode ser correlacionada ao aumento da influência do vento sobre a disposição de sedimentos, como resultado, vemos o avanço do campo de dunas e uma consequente ampliação da zona de deflação com aumento da vegetação na área central do campo de dunas (MENDES e GIANNINI, 2015).

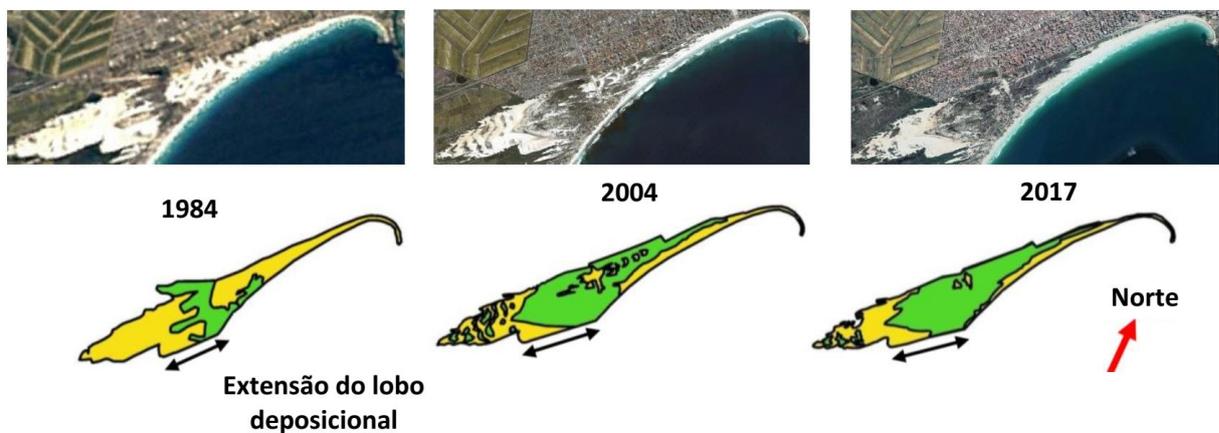


Figura 10.24 – Evolução morfológica do campo de dunas de Dama Branca. As áreas em amarelo e verde são áreas cobertas por areia e vegetação, respectivamente. A taxa de migração é medida observando o avanço, em metros, do lobo deposicional ao longo do tempo. Notou-se uma aceleração do avanço entre 2004 e 2017, juntamente com o alargamento da zona de deflação (região central coberta com vegetação), indicando que o campo de dunas está avançando mais rapidamente em direção ao continente.

Esta análise, juntamente com os valores de idade, reforçam a ideia de que o campo de dunas de Dama Branca está sob a ação de agentes que favorecem o transporte de sedimentos.

Andrade (2015), construiu um quadro organizando as datações de diversas evidências geológicas, biológicas e oceânicas da região de Cabo Frio e Arraial do Cabo, tais como vermitídeos, medidas radiométricas, calcretes e sedimentos de dunas. As evidências estão associadas a eventos climáticos ou a eventos que influenciam o clima na região (Figura 10.25).

As idades encontradas para os sedimentos na base das dunas analisadas, se associam a eventos de aridez e água fria. Em Cabo Frio, a água fria da costa evapora menos e, assim, a pluviosidade é reduzida, resultando em um clima árido.

No presente momento, como apresentado por Mahiques et al. (2005), há uma intensificação da ressurgência, influenciada por ventos de NE. O que ajuda a explicar o porquê não se encontra uma distribuição regular das idades em posições acima da base das dunas estudadas, uma vez que tais ventos têm atuado persistentemente a carregar o sedimento rumo ao continente, acelerando a taxa de migração do campo de dunas.

Unindo as informações das Figuras 10.22 e 10.23, vemos, então, que no período recente, (1984 -2017) o clima seco, a intensificação da ressurgência e o resfriamento das águas causam uma aceleração na migração de Dama Branca rumo SW, o que torna o sedimento do topo mais ativo.

10.5.2 - Idades TL

A determinação de D_{ac} por TL utilizando o método aditivo não é uma tarefa complicada. Entretanto, a correção de D_{ac} , descontando o TL residual, é um processo mais laborioso. Isso se deve ao fato de que nem sempre o material recebeu a intensidade luminosa suficiente para atingir o nível residual. Expor o material a várias horas ao sol ou a simuladores de exposição solar são úteis para determinar o valor de TL_r , embora, nestes experimentos, é assumido que a amostra natural também tenha sido exposta pelo mesmo intervalo de tempo que as amostras usadas em experimentos controlados de laboratório, o que nem sempre é verdadeiro. A lavagem das amostras, também influencia o sinal residual obtido, como demonstrado em Cano et al. (2013).

Neste trabalho, utilizou-se as doses acumulada das amostras de partes superiores das dunas estudadas para corrigir os valores de D_{ac} . Na tabela 10.7, é visto uma concordância estatística entre as idades determinadas por TL e por LOE (significância entre $\pm 3\sigma$), para as amostras das bases. Embora, para a amostra DBM2BASE, não se tenha atingido tal concordância.

A correspondência entre as idades LOE e TL mostra que o material, antes do soterramento, foi zerado por completo (a intensidade TL atingiu o nível residual). Se TL_r (ou a dose acumulada residual) for bem determinada e extraída, as idades LOE e TL são correspondentes. Para o caso de DBM2BASE, a não concordância mostra que a amostra não foi zerada adequadamente antes do soterramento. Isso implica em um soterramento mais abrupto, que pode ter sido causado por um pulso eólico mais intenso que o comum na região.

10.5.3 - Idades RPE

O centro de Ti foi utilizado para a datação dos sedimentos da base. As doses acumuladas, sem qualquer correção, não são correspondentes com as doses acumuladas por LOE e por TL, o que indica a existência de sinal residual. A mesma metodologia que foi adotada para a correção de D_{ac} por TL, foi adotada para RPE. Os resultados mostram que o sinal RPE residual está muito próximo do sinal RPE natural, isso se deve ao fato do sinal RPE não apresentar grande variação de intensidade quando uma dose aditiva é dada abaixo de 10 Gy. As doses acumuladas por LOE, por exemplo, estão na faixa de 0,5 Gy a 2 Gy, o que torna as determinações de D_{ac} , por RPE, mais sujeitas a incertezas. Entretanto, descontando o sinal RPE residual, as idades de 2DB11 e 2DB10 são compatíveis com LOE. Entretanto, DBM2BASE apresentou uma idade muito além daquela determinada por LOE, o que evidencia que tal amostra não foi zerada devidamente antes do soterramento, informação também obtida pelo resultado de TL para esta amostra.

Com relação ao centro de Ti-Li, vemos que este apresenta um aumento em sua intensidade quando o tratamento térmico atinge temperaturas de 180 °C e, em seguida, decresce. A intensidade do aumento depende da dose acumulada, tal fenômeno também é descrito no trabalho de Tsukamoto et al. (2015), embora sem uma explicação mais sistemática de como isso ocorre. Os resultados obtidos neste trabalho também não permitem elaborar alguma explicação para o fenômeno. De qualquer forma, tal efeito não influencia a determinação da dose acumulada.

As doses acumuladas em função da temperatura de tratamento térmico mostraram um patamar entre 160 °C e 200 °C (o tempo de permanência no forno é de 10 min), o que indica que nesta faixa de temperatura o centro é estável. A temperatura de pré-aquecimento, utilizada neste trabalho, foi de 180 °C.

11) Conclusões

- As idades LOE mostram que as amostras retiradas dos topos das dunas estudadas são deposições recentes, enquanto as amostras das bases são formadas por sedimentos mais estáveis (resultado publicado em Do Carmo et al. (2019)).

- As idades das bases vão de 766 anos a 2058 anos. Tais valores, comparados com dados de outras referências, mostram que este período está relacionado a eventos climáticos de tempo seco e água fria, condições favoráveis à formação de dunas na região.

- As idades crescem à medida que se avança no continente, se admitirmos que as idades LOE, sendo tomadas com referência, inferem a idade de um espécime após a última exposição solar, temos, então, o registro no tempo, do pulso eólico de NE (momentos onde o vento de NE agiu mais intensamente carregando o sedimento)

- As amostras do topo (menos de 70 anos), estão sob efeito constante do vento na região, promovendo o transporte de sedimento rumo ao continente. Este fenômeno pode ser observado na Figura 10.24, onde é possível notar que a área vegetada está aumentando, em relação à área coberta de areia, com a expansão da zona de deflação juntamente com o aumento da taxa de migração. A partir destas evidências, com ajuda da Figura 10.25, podemos concluir que tal aceleração do campo de dunas se dá pela intensificação da ressurgência na região que tem forte relação com a intensificação dos ventos de NE.

- As idades TL acompanham as idades das bases medidas por LOE (após a correção da dose acumulada) e, além disso, mostram que a amostra DBM2BASE deve ter passado por um processo mais acelerado de soterramento, tal dado só pôde ser obtido pela comparação entre os resultados de LOE e TL, uma vez que tais técnicas apresentam taxas de *bleaching* diferentes.

- As idades RPE mostram uma forte dependência com a dose acumulada. Neste trabalho, doses aditivas de 2 Gy e 5 Gy causam pouca variação na intensidade do centro de Ti-Li, o que dificulta a datação de amostras com doses acumuladas abaixo de 10 Gy. O sinal RPE residual é elevado e esse fato eleva a incerteza da medição da idade, embora resultados satisfatórios tenham sido obtidos para 2DB10 e 2DB11.

12) Bibliografia

ADAMIEC, G.; AITKEN, M. J. Dose rate conversion factors. **Ancient TL**, v. 16, n. 2, p. 37–50, 1988.

AITKEN, M. J. **Thermoluminescence Dating**. 1. ed. London: Academic Press, 1985a.

AITKEN, M. J. Thermoluminescence dating: Past progress and future trends. **Nuclear Tracks and Radiation Measurements (1982)**, v. 10, n. 1–2, p. 3–6, jan. 1985b.

AITKEN, M. J.; XIE, J. Moisture correction for annual gamma dose. **Ancient TL**, v. 8, p. 6–9, 1990.

ANDRADE, H. A. A. **Evolução sedimentar e cronologia da barreira costeira quaternária de maçambaba: a influência de ventos de rumos opostos e seu possível significado paleoclimático**, Dissertação de Mestrado, Instituto de Geociências, Universidade de São Paulo, 2015.

ANGULO, R. J.; LESSA, G. C. The Brazilian sea-level curves: A critical review with emphasis on the curves from the Paranagua and Cananea regions. **Marine Geology**, v. 140, n. 1–2, p. 141–166, 1997.

ANGULO, R.; LESSA, G.; SOUZA, M. A critical review of mid- to late-Holocene sea-level fluctuations on the eastern Brazilian coastline. **Quaternary Science Reviews**, v. 25, n. 5–6, p. 486–506, mar. 2006.

BAGNOLD, R. A. **The Physics of Blown Sand and Desert Dunes**. 1. ed. London: Chapman and Hall, 1941.

BAGNOLD, R. A. The flow of cohesionless grains in fluids. **Proceedings of the Royal Society**, v. 249, n. 964, 1956.

BAILEY, R. M. Towards a general kinetic model for optically and thermally stimulated luminescence of quartz. **Radiation Measurements**, v. 33, n. 1, p. 17–45, 2001.

BAILEY, R. M.; SMITH, B. W.; RHODES, E. J. Partial bleaching and the decay form characteristics of quartz OSL. **Radiation Measurements**, v. 27, n. 2, p. 123–136, abr. 1997.

BELL, W. T.; ZIMMERMAN, D. W. The effect of hf acid etching on the morphology of quartz inclusions for thermoluminescence dating. **Archaeometry**, v. 20, n. 1, p. 63–65, fev. 1978.

BI, W.; YI, C.; YANG, H. Quantitative relation between the ESR signal intensities in Ge and E' centers and quartz mass. **Radiation Measurements**, v. 120, n. December 2017, p. 66–72, 2018.

BOTIS, S.; NOKHRIN, Y.; PAN, Y.; XU, Y.; BONLI, T.; SOPUCK, V. Natural radiation-induced damage in quartz. i. correlations between cathodoluminescence colors and paramagnetic defects. **The Canadian Mineralogist**, v. 43, n. 5, p. 1565–1580, 1 out. 2005.

CANO, N. F.; TURBIANI-FILHO, I.; GENNARI, R.; MUNITA, C.; SOUZA, M.; ANGULO, R.; WATANABE, S. TL dating of sediments from Ilha do Mel, Brazil. **Quaternary International**, v. 306, p. 137–145, 2013.

CASTELAO, R. M.; BARTH, J. A. Upwelling around Cabo Frio, Brazil: The importance of wind stress curl. **Geophysical Research Letters**, v. 33, n. 3, p. 2–5, 2006.

CCALLATA, H. S. J. **Propriedades de ressonância paramagnética eletrônica , de absorção óptica e termoluminescência do cristal de zoisita natural**, Tese de Doutorado, Instituto de Física, Universidade de São Paulo, 2010.

CHEN, R.; KIRSH, Y. **Analysis of Thermally Stimulated Processes**. 1. ed. Oxford: Pergamon Press Ltd, 1981.

CHEN, R.; MCKEEVER, S. W. S. **Theory of Thermoluminescence and Related Phenomena**. [s.l.] World Scientific, 1997.

CRUZ, F. W.; BURNS, S. J.; KARMANN, I.; SHARP, W. D.; VUILLE, M.; CARDOSO, A. O.; FERRARI, J. A.; DIAS, P. L. S.; VIANA, O. Insolation-driven changes in atmospheric circulation over the past 116,000 years in subtropical Brazil. **Nature**, v. 434, n. 7029, p. 63–66, mar. 2005.

DEER, W. A.; HOWIE, R. A.; ZUSSMAN, J. **An Introduction to the Rock-Forming Minerals**. London: Mineralogical Society of Great Britain and Ireland, 2013.

DEL RÍO, I.; SAWAKUCHI, A. O.; GONZÁLEZ, G. Luminescence dating of sediments from central Atacama Desert, northern Chile. **Quaternary Geochronology**, v. 53, p. 101002, ago. 2019.

DO CARMO, L. S.; WATANABE, S.; DEWITT, R. OSL-SAR dating of sediments from Brazilian aeolian system: Dama Branca, Rio de Janeiro, morphodynamic study. **Brazilian Journal of Radiation Sciences**, v. 7, n. 2A, 20 fev. 2019.

DULLER, G. A. T. Distinguishing quartz and feldspar in single grain luminescence measurements. **Radiation Measurements**, v. 37, n. 2, p. 161–165, abr. 2003.

DULLER, G. A. T. **Luminescence Dating: Guidelines on Using Luminescence Dating in Archaeology**. 1. ed. Swindon: English Heritage Publishing, 2008.

DURCAN, J. A.; KING, G. E.; DULLER, G. A. T. DRAC: Dose Rate and Age Calculator for trapped charge dating. **Quaternary Geochronology**, v. 28, p. 54–61, 2015.

DUVAL, M.; GUILARTE, V. ESR dosimetry of optically bleached quartz grains extracted from Plio-Quaternary sediment: Evaluating some key aspects of the ESR signals associated to the Ti-centers. **Radiation Measurements**, v. 78, p. 28–41, 2015.

FEIGL, F. J.; FOWLER, W. B.; YIP, K. L. Oxygen vacancy model for the E1' center in SiO₂. **Solid State Communications**, v. 14, n. 3, p. 225–229, fev. 1974.

FRYBERGER, S.G; DEAN, G. Dune forms and wind regime. In: McKee, E.D. (Ed.), A Study of Global Sand Seas. **Geological Survey Professional Paper 1052**, v. XXX, p. 137–169, 1989.

GALBRAITH, R. F. Graphical display of estimates having differing standard errors. **Technometrics**, v. 30, n. 3, p. 271, ago. 1988.

GALBRAITH, R. F.; ROBERTS, R. G.; LASLETT, G. M.; YOSHIDA, H.; OLLEY, J. M. Optical dating of single and multiple grains of quartz from Jinmium rock shelter, northern Australia: Part I, experimental design and statistical models. **Archaeometry**, v. 41, n. 2, p. 339–364, 1999.

GARREAUD, R. D.; VUILLE, M.; COMPAGNUCCI, R.; MARENGO, J. Present-day South American climate. **Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology**, v. 281, n. 3–4, p. 180–195, out. 2009.

GIANNINI, P. C. **Sistemas Depositionais Eólicos no Quaternário Costeiro do Brasil**. Tese de Livre Docência, Instituto de Geociências, Universidade de São Paulo, 2007.

GIANNINI, P. C. F.; SAWAKUCHI, A. O.; MENDES, V. R.; ZULAR, A.; ANDRADE, H. A. A.; MARTINHO, C. T.; GUEDES, C. C. F.; NASCIMENTO Jr., D. R.; TANAKA, A. P. B.; FORNARI, M. Morfodinâmica de sistemas eólicos costeiros: um modelo baseado em exemplos do Holocénico brasileiro e seu potencial interpretativo Morphodynamics of coastal aeolian systems: a model based on Holocene brazilian examples and its interpretative potential. **Comunicações Geológicas Especial II**, v. 101, p. 681–685, 2014.

GUEDES, C. C. F.; SAWAKUCHI, A. O.; DeWITT, R.; NASCIMENTO, D.; AGUIAR, V.; ROSSI, M. Determination of controls on Holocene barrier progradation through application of OSL dating: The Ilha Comprida Barrier example, Southeastern Brazil. **Marine Geology**, v. 285, n. 1–4, p. 1–16, jul. 2011.

GUÉRIN, G. et al. On the use of the infinite matrix assumption and associated concepts: A critical review. **Radiation Measurements**, v. 47, n. 9, p. 778–785, set. 2012.

HOTTA, S.; KUBOTA, S.; KATORI, S.; HORIKAWA, K.; SAND TRANSPORT BY WIND ON A WET SAND SURFACE. **Coastal Engineering Proceedings**, v. 1, n. 19, p. 86, 29 jan. 1984.

HUNTLEY, D. J.; GODFREY-SMITH, D. I.; THEWALT, M. L. W. Optical dating of sediments. **Nature**, v. 313, n. 5998, p. 105–107, jan. 1985.

IKEYA, M. **New Applications of Electron Spin Resonance**. Singapore: WORLD SCIENTIFIC, 1993.

JONAS, M. Concepts and methods of ESR dating. **Radiation Measurements**, v. 27, n. 5–6, p. 943–973, 1997.

LANCASTER, N. **Geomorphology of desert dunes**. 1. ed. London: Routledge, 1995.

LEWIS, G. B. **Silicate Chemistry: Teacher Notes and Student Activities**. 19. ed. Canberra: Australian Survey Organisation, 1994.

LIN, M.; GONGMING, Y.; YANQIU, DING.; YING, C.; KESHENG, C.; CHANGPING, W.; LIJUN, X. Reliability study on ESR dating of the aluminum center in quartz. **Radiation Measurements**, v. 41, n. 7–8, p. 1045–1049, ago. 2006.

LIRITZIS, I., SINGHVI, A. K.; FEATHERS, J. K.; WAGNER, G. A.; KADEREIT, A. ZACHARIAS, N.; LI, S. H. **Luminescence Dating in Archaeology, Anthropology, and Geoarchaeology**. Heidelberg: Springer International Publishing, 2013.

MAHIQUES, M. M.; BÍCEGO, M. C.; SILVEIRA, I. C. A.; SOUZA, S. H. M.; LOURENÇO, R. A.; FUKUMOTO, M. M. Modern sedimentation in the Cabo Frio upwelling system, Southeastern Brazilian shelf. **Anais da Academia Brasileira de Ciências**, v. 77, n. 3, p. 535–548, set. 2005.

MARFUNIN, A. S. **Spectroscopy, Luminescence and Radiation Centers in Minerals**. 1. ed. Berlin: Springer-Verlag Berlin and Heidelberg GmbH & Co. KG, 1979.

McKEEVER, S. W. S. **Thermoluminescence of solids**. Cambridge: Cambridge University Press, 1985.

McKEEVER, S. W. S.; CHEN, C. Y.; HALLIBURTON, L. E. Point defects and the pre-dose effect in natural quartz. **Nuclear Tracks and Radiation Measurements (1982)**, v. 10, n. 4–6, p. 489–495, jan. 1985.

MENDES, V. R.; GIANNINI, P. C. F. Coastal dunefields of south Brazil as a record of climatic changes in the South American Monsoon System. **Geomorphology**, v. 246, p. 22–34, 2015.

MURRAY, A. S.; WINTLE, A. G. Isothermal decay of optically stimulated luminescence in quartz. **Radiation Measurements**, v. 30, n. 1, p. 119–125, fev. 1999.

MURRAY, A. S.; WINTLE, A. G. Luminescence dating of quartz using an improved single-aliquot regenerative-dose protocol. **Radiation Measurements**, v. 32, n. 1, p. 57–73, 2000.

MURRAY, A. S.; WINTLE, A. G. The single aliquot regenerative dose protocol: Potential for improvements in reliability. **Radiation Measurements**, v. 37, n. 4–5, p. 377–381, 2003.

PRESCOTT, J. R.; HUTTON, J. T. Cosmic ray and gamma ray dosimetry for TL and ESR. **International Journal of Radiation Applications and Instrumentation. Part D. Nuclear Tracks and Radiation Measurements**, v. 14, n. 1–2, p. 223–227, jan. 1988.

PRESCOTT, J. R.; STEPHAN, L. G. The contribution of cosmic radiation to the environmental dose for thermoluminescence dating. Latitude, altitude and depth dependences. **PACT**, v. 6, p. 17–25, 1982.

PREUSSER, F.; CHITHAMBO, M. L.; GOTTE, T.; MARTINI, M.; RAMSEYER, K.; SENDEZERA, E. J.; SUSINO, G. J.; WINTLE, A. G. Quartz as a natural luminescence dosimeter. **Earth-Science Reviews**, v. 97, n. 1–4, p. 184–214, dez. 2009.

REBOITA, M. S.; GAN, M. A.; ROCHA, R. P.; AMBRIZZI, T. Regimes de precipitação na América do Sul: uma revisão bibliográfica. **Revista Brasileira de Meteorologia**, v. 25, n. 2, p. 185–204, 2010.

RICHTER, M.; TSUKAMOTO, S.; LONG, H. ESR dating of Chinese loess using the quartz Ti centre: A comparison with independent age control. **Quaternary International**, abr. 2019.

ROBERTS, R. G.; SPOONER, N. A.; QUESTIAUX, D. G. Palaeodose underestimates caused by extended-duration preheats in the optical dating of quartz. **Radiation Measurements**, v. 23, n. 2–3, p. 647–653, abr. 1994.

ROCCA, R. R. **Estudo dos Centros Luminescentes de Cristais de Quartzo Aplicados à Datação de Sedimentos por Luminescência Ópticamente Estimulada**, Tese de Doutorado, Instituto de Física, Universidade de São Paulo, 2012.

SCHWARTZ, M. L. The bruun theory of sea-level rise as a cause of shore erosion. **The Journal of Geology**, v. 75, n. 1, p. 76–92, 1967.

SIMMS, A. R.; DeWITT, R.; ZURBUCHEN, J.; VAUGHAN, P. Coastal erosion and recovery from a Cascadia subduction zone earthquake and tsunami. **Marine Geology**, v. 392, p. 30–40, out. 2017.

SMITH, B. W.; AITKEN, M. J.; RHODES, E. J.; ROBINSON, P. D.; GERALD, D. M. Optical Dating: Methodological Aspects. **Radiation Protection Dosimetry**, v. 17, n. 1–4, p. 229–233, 1 dez. 1986.

SMITH, B. W.; RHODES, E. J. Charge movements in quartz and their relevance to optical dating. **Radiation Measurements**, v. 23, n. 2–3, p. 329–333, abr. 1994.

TISSOUX, H.; FALGUÈRES, C.; VOINCHET, P.; TOYODA, S.; BAHAIN, J. J.; DESPRIÉE, J. Potential use of Ti-center in ESR dating of fluvial sediment. **Quaternary Geochronology**, v. 2, n. 1–4, p. 367–372, jan. 2007.

TISSOUX, H.; TOYODA, S.; FALGUÈRES, C.; VOINCHET, P.; TAKADA, M.; BAHAIN, J. J.; DESPRIÉE, J. ESR dating of sedimentary quartz from two pleistocene deposits using Al and Ti-centers. **Geochronometria**, v. 30, n. 1, p. 23–31, 2008.

TOYODA, S., VOINCHET, P.; FALGUÈRES, C.; DOLO, J. M.; LAURENT, M. Bleaching of ESR signals by the sunlight: a laboratory experiment for establishing the ESR dating of sediments. **Applied Radiation and Isotopes**, v. 52, n. 5, p. 1357–1362, 2000.

TOYODA, S.; IKEYA, M. ESR dating of quartz and plagioclase from volcanic ashes using E'1, Al and Ti centers. **International Journal of Radiation Applications and Instrumentation. Part D. Nuclear Tracks and Radiation Measurements**, v. 18, n. 1–2, p. 179–184, jan. 1991.

TOYODA, S.; IKEYA, M. ESR dating of quartz with stable component of impurity centers. **Quaternary Science Reviews**, v. 13, n. 5–7, p. 625–628, jan. 1994.

TSUKAMOTO, S.; TOYODA, S.; TANI, A.; OPPERMANN, F. Single aliquot regenerative dose method for ESR dating using X-ray irradiation and preheat. **Radiation Measurements**, v. 81, p. 9–15, 2015.

VERMEESCH, P. RadialPlotter: A Java application for fission track, luminescence and other radial plots. **Radiation Measurements**, v. 44, n. 4, p. 409–410, abr. 2009.

VOINCHET, P., FALGUÈRES, C.; LAURENT, M.; TOYODA, S.; BAHAIN, J. J.; DOLO, J. M. Artificial optical bleaching of the Aluminium center in quartz implications to ESR dating of sediments. **Quaternary Science Reviews**, v. 22, n. 10–13, p. 1335–1338, maio 2003.

WEIL, J. A. A review of electron spin spectroscopy and its application to the study of paramagnetic defects in crystalline quartz. **Physics and Chemistry of Minerals**, v. 10, n. 4, p. 149–165, mar. 1984.

WINTLE, A. G.; ADAMIEC, G. Optically stimulated luminescence signals from quartz: A review. **Radiation Measurements**, v. 98, p. 10–33, 2017.

WINTLE, A. G.; MURRAY, A. S. A review of quartz optically stimulated luminescence characteristics and their relevance in single-aliquot regeneration dating protocols. **Radiation Measurements**, v. 41, n. 4, p. 369–391, 2006.

YANG, X. H.; McKEEVER, S. W. S. Point defects and the pre-dose effect in quartz. **Radiation Protection Dosimetry**, v. 33, n. 1–4, p. 27–30, 1 out. 1990.

YI, C.; BI, W.; LI, J. ESR dating of glacial moraine deposits: Some insights about the resetting of the germanium (Ge) signal measured in quartz. **Quaternary Geochronology**, v. 35, p. 69–76, 2016.

YUKIHARA, E. G.; McKEEVER, S. W. S. **Optically Stimulated Luminescence**. 1. ed. Chichester, UK: John Wiley & Sons, Ltd, 2011.

ZHAO, H.; LIU, Z.; SONG, L.; WANG, C.; LI, S. H. OSL dating of flood sediments in the North China Plain. **Quaternary Geochronology**, v. 49, p. 101–107, fev. 2019.

ZIMMERMAN, D. W. Thermoluminescent dating using fine grains from pottery. **Archaeometry**, v. 13, n. 1, p. 29–52, fev. 1971.

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

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