



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

**Datação de conchas e sedimentos correlacionados à flutuação do mar na
região de Búzios, RJ**

MONISE BRITO GOMES

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

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

**São Paulo
2020**

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

**Datação de conchas e sedimentos correlacionados à flutuação do mar na
região de Búzios, RJ**

Versão Corrigida

Versão Original disponível no IPEN

MONISE BRITO GOMES

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

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

**São Paulo
2020**

Fonte de Financiamento: Fonte de Financiamento: Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado de São Paulo (FAPESP) Processos: 2017/17116-2 e 2018/19950-2

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

Como citar:

GOMES, M. B. ***Datação de conchas e sedimentos correlacionados à flutuação do mar na região de Búzios, RJ.*** 2020. 86 p. Dissertação (Mestrado em Tecnologia Nuclear), Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares, IPEN-CNEN/SP, São Paulo. Disponível em: (data de consulta no formato: dd/mm/aaaa)

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

<p>Gomes, Monise Brito Datação de conchas e sedimentos correlacionados à flutuação do mar na região de Búzios, RJ / Monise Brito Gomes; orientador Shiguelo Watanabe. -- São Paulo, 2020. 86 p.</p> <p>Dissertação (Mestrado) - Programa de Pós-Graduação em Tecnologia Nuclear (Aplicações) -- Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares, São Paulo, 2020.</p> <p>1. Datação. 2. TL. 3. LOE. 4. RPE. 5. Carbono-14. I. Watanabe, Shiguelo, orient. II. Título.</p>
--

FOLHA DE APROVAÇÃO

MONISE BRITO GOMES

**Datação de conchas e sedimentos correlacionados à flutuação do mar
na região de Búzios, RJ**

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

Data: 17/03/2020

Banca Examinadora

Prof. Dr.: Shigueo Watanabe

Instituição: _____ Julgamento _____

Prof. Dr.: Luiz Tomaz Filho

Instituição: _____ Julgamento _____

Prof. Dr.: Jose Fernando Diniz Chubaci

Instituição: _____ Julgamento _____

Dedico este trabalho a Deus, pois sem ele não estaria aqui.

Agradeço ao meu professor orientador Shigueo Watanabe, pois sem seus ensinamentos e conselhos não seria capaz de concluir mais essa jornada na minha vida.

Aos meus pais, Arismar e Ivanete, por me amar e sempre acreditarem em mim.

Ao meu irmão Diego, por seu apoio e incentivo.

À minha dínha Maria Sinara (in memoriam), que sinto saudades todos os dias e sei que estaria feliz com a minha conquista.

Ao meu esposo George Lucas , por todo amor, incentivo, apoio e compreensão.

Agradecimentos

Primeiramente agradecer a Deus, por sempre ter iluminado minha vida. À minha família, pelo amor, dedicação, apoio, compreensão e incentivo.

Agradeço com muita alegria um grande amigo e incentivador, o professor Dr. Shigueo Watanabe, que sempre soube transmitir seu amor e entusiasmo pela pesquisa. Obrigada por toda orientação e generosidade de compartilhar seus conhecimentos e acreditar em cada aluno seu.

Agradeço ao Prof. Dr. José Fernando Diniz Chubaci, por todas as caronas para coletar as amostras em Búzios, pelas valiosas ideias para o aprimoramento desta pesquisa, e pelo apoio para realizar o período de mestrado “sanduíche” na UNIPA. Ao Prof. Dr. Rene Rojas Rocca por todas as análises de Espectroscopia Gama, LOE e pela didática de ensinar a compreender alguns fundamentos teóricos. Ao Prof. Dr. Luis Tomaz Filho, por me apresentar o mundo acadêmico e incentivo pela pesquisa. Aos professores Dr. Nilo Francisco Cano, Dra. Sonia Hatsue Tatumi, Dra. Roseli Fernandes Gennari e Dra. Linda Viola Ehlin Caldas pela disponibilidade e por todo o suporte para o desenvolvimento da pesquisa.

Agradeço ao meu amigo Fernando pela amizade, incentivo e de alguma forma sempre tenta me ajudar mesmo não estando mais na mesma linha de pesquisa. À Bruna, a minha primeira amiga da graduação e desde então estamos sempre juntas, ela esteve sempre me apoiando e me ajudando em tudo que precisei. À Letícia pela incrível amizade que foi construída durante a IC, os projetos que fizemos juntas, uma ajudando a outra e nosso fruto foi um trabalho incrível na Itália. Ao Prof. Ms Sandro Oliveira dos Santos por todo o suporte, incentivo e sempre se alegrar com as minhas conquistas. À Edna, por toda a força, conselhos e sabedoria. Ao laboratório Lacifid: Edy, Carlos, Lucas, Rogério e Noemi por toda parceria, companhia e ajuda. Aos amigos Bianca e João que o IPEN deu, obrigada por toda amizade, parceria e descontração. À Taise Rebouças por todo o suporte e fazer dos meus 3 meses na Itália, dias incríveis.

I would like to thank Professor Dr. Maurizio Marrale (University of Palermo), for giving me the opportunity to develop part of my dissertation at UNIPA as a Visiting Student, and also for all precious ideas and advice about the methodological part of my research. I am also very grateful to the Department Head Dr. Maurizio Leone and the Department Staff Luigi Tranchina and Maria Cristina D'Oca.

Agradeço à Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado de São Paulo (FAPESP), processo de mestrado nº 2017/17116-2 vinculado no projeto temático (2014/03085-0) pelo financiamento do projeto de pesquisa, tornando possível a produção desta dissertação. Sou muito grata por todo o respaldo durante a Bolsa Estágio de Pesquisa no Exterior (BEPE) - Processo 2018/19950-2, na Itália.

Por último gostaria de agradecer as minhas amigas Aline Marina, Cibele Coelho, Edivania Arruda, Camila L. Oliveira e todas as pessoas que diretamente ou indiretamente

me ajudou a concluir essa jornada, sempre com uma palavra amiga e sempre ficando felizes com as minhas conquistas.

Nada temos a temer quanto ao futuro, a menos que nos esqueçamos como Deus tem nos conduzido no passado.

Ellen G. White

Resumo

GOMES, M. B. **Datação de conchas e sedimentos correlacionados à flutuação do mar na região de Búzios, RJ.** 2020. 83 p. Dissertação (Mestrado em Tecnologia Nuclear), Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares, IPEN-CNEN/SP. São Paulo.

A formação da planície costeira brasileira deve-se principalmente à flutuação do nível relativo do oceano no passado. A Armação dos Búzios é um município da Microrregião dos Lagos, no estado do Rio de Janeiro. Seu limite oeste se estende à região de terras baixas, 2 m acima do atual nível do mar atual. Faz parte da planície do rio Una, uma região chamada de Pântano da Malhada e vestígio de conchas são encontradas nessa região. Nesse estudo, conchas e sedimentos foram coletados da região do Pântano da Malhada e datados, no caso dos cristais de quartzo extraídos dos sedimentos foram utilizadas as técnicas de Termoluminescência (TL) e Luminescência Opticamente Estimulada (LOE), e para as conchas foram utilizadas as técnicas de Ressonância Paramagnética Eletrônica (RPE) e datação por C-14. A taxa de dose anual (D_{an}) obtidas variou de 1,27 até 2,70 mGy/ano, os valores de dose acumulada (D_{ac}) foram determinadas através do método de doses regenerativas para o LOE, utilizando o protocolo SAR “single-aliquot regenerative dose” e para TL e RPE as doses acumuladas foram determinadas através do protocolo MAAD “Multiple Aliquot Additive Dating”. Os resultados das datações mostram idades entre 2480 e 5900 anos. As idades dos cristais de quartzo obtidas por LOE e TL são compatíveis e as idades das conchas obtidas por radiocarbono e RPE não estão compatíveis (foram realizados teste de compatibilidade nas respectivas comparações). Entretanto, alguns fatores podem influenciar na comparação das duas técnicas, como a quantidade de amostra; outro fator que pode afetar as idades obtidas das conchas no caso do método RPE é o teor de água. Como a água é um agente atenuante, a presença de água no local onde estavam as conchas poderiam proteger a concha da irradiação externa dos sedimentos ao redor. Apesar disso, todos os resultados obtidos referem-se às idades do período holocênico. Esse trabalho corrobora com a hipótese da presença natural das conchas, onde no passado houve uma transgressão do mar na região do Pântano da Malhada e com o passar do tempo o mar regrediu deixando na região vestígios de conchas de moluscos.

Palavras-chave: Datação, RPE, LOE, TL e Carbono-14

Abstract

GOMES, M. B. **Dating of shells and sediments related to sea fluctuation in the region of Búzios, RJ.** 2020. 83 p. Dissertação (Mestrado em Tecnologia Nuclear), Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares, IPEN-CNEN/SP. São Paulo.

The formation of the Brazilian coastal plateau is mainly due to the fluctuation of the relative level of the ocean in the past. Armação dos Búzios is a municipality in the Microregion of Lagos, in the state of Rio de Janeiro. Its western limit extends to the lowland region, 2 m above the current sea level. It is part of the plateau of the Una River, a region called Pântano da Malhada and traces of shells are found in this region. In this study, shells and sediments were collected from the Pântano da Malhada region and dated, in the case of quartz crystals extracted from the sediments, the techniques of Thermoluminescence (TL) and Optically Stimulated Luminescence (OSL) were used, and for the shells, the techniques were used Electronic Paramagnetic Resonance (EPR) and C-14 dating. The annual dose rate (D_{an}) obtained ranged from 1.27 to 2.70 mGy / year, the accumulated dose values (D_{ac}) were determined using the OSL regenerative dose method, using the SAR protocol "single-aliquot regenerative dose", And for TL and EPR the accumulated doses were determined using the MAAD protocol "Multiple Aliquot Additive Dating". The dating results show ages between 2480 to 5900 years. The ages of the quartz crystals obtained by OSL and TL are compatible and the ages of the shells obtained by radiocarbon and EPR are not compatible (compatibility test was performed in the respective comparisons). However, some factors may influence the comparison of the two techniques, such as the amount of sample; another factor that can affect the ages obtained from the shells in the case of the EPR method is the water content. As water is a mitigating agent, the presence of water in the place where the shells were located could protect the shell from the external irradiation of the surrounding sediments. Despite this, all of the results obtained refer to the ages of the Holocene period. This work corroborates the hypothesis of the natural presence of shells, that in the past there was a transgression of the sea in the region of Pântano da Malhada and over time the sea regressed leaving traces of mollusk shells in the region.

Keywords: Dating, EPR, OSL, TL and Carbon-14

Lista de ilustrações

Figura 1 – Mapa de localização dos afloramentos de acumulações bioclásticas ao longo da planície costeira do rio Una, Municípios de Cabo Frio e Armação dos Búzios, Litoral Leste do Estado do Rio de Janeiro. (1) – Desembocadura do rio Una; (2) – Canal Marina Porto Búzios; (3)– Pântano da malhada; (4) – Fazenda Campos Novos; (5) – Condomínio Portal de Búzios; e (6) – Fazenda Araçá	19
Figura 2 – Açude em um sítio encontrado dentro do Pântano da Malhada	20
Figura 3 – Curva de variação relativa do nível do mar para o litoral do estado do Rio de Janeiro, sudeste do Brasil.	21
Figura 4 – Afloramento de conchas de moluscos na Reserva de Tauá.	21
Figura 5 – Um tetraedro de SiO_4	23
Figura 6 – (a) Estrutura da calcita (b) Estrutura da aragonita	24
Figura 7 – Faixas de abrangência dos métodos, os limites reais dependem das circunstâncias, por exemplo, os estados de preservação da amostra: também os limites podem se estender com o desenvolvimento técnico contínuo	25
Figura 8 – Tipo de amostra ao qual à várias técnicas de datação são aplicáveis. O círculo completo indica que há boas perspectivas de uma idade confiável; círculos menos que os completos indicam que há qualificações a serem feitas.	25
Figura 9 – Esquema simplificado do fenômeno da 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.	27
Figura 10 – Nível de energia do elétron livre em função de k	28
Figura 11 – Potencial real	28
Figura 12 – Banda de valência (BV) Banda proibida (BP) e Banda de Condução (BC)	29
Figura 13 – Um fóton energético transfere suficiente energia a um elétron na BV e o elétron passa para a BC, deixando um BURACO na BV	30
Figura 14 – Transições eletrônicas possíveis em um cristal iônico	31
Figura 15 – Mecanismo de emissão TL	32
Figura 16 – Modelo de curvas de emissão TL para cinética de primeira (a) e de segunda ordem (b)	34
Figura 17 – Curva de emissão do quartzo natural	35

Figura 18 – Teoria de bandas para LOE: (a) ionização do cristal, liberação de cargas (elétrons e buracos) da Banda de Valência (BV) para a Banda Proibida (BP), o T e L são respectivamente armadilhas de elétrons e buracos; (b) formação dos níveis metaestáveis na BP o (T) mostra o elétron aprisionado, o “E” é a distância da armadilha para a banda de condução e o (L) mostra um buraco aprisionado; (c) estimulação do cristal com luz que provoca a liberação do elétron e posterior a recombinação do elétron com uma lacuna em L com a liberação de luz LOE	36
Figura 19 – Diagrama esquemático do modelo de Bailey consistindo de nove níveis de energia. As flechas indicam as possíveis transições	37
Figura 20 – (a) Elétrons emparelhados sendo irradiados, (b) Ionização e (c) Formação de um elétron desemparelhado. A rotação secundária (<i>spin</i>) de uma esfera carregada negativamente de um elétron não emparelhado atua como um pequeno ímã. O campo magnético é produzido nas proximidades de um elétron desemparelhado. O defeitos com elétrons desemparelhados são chamados de defeitos paramagnéticos.	39
Figura 21 – Legenda: Níveis de energia de um elétron em função de H	40
Figura 22 – A representação da energia de separação de um spin eletrônico desemparelhado na presença de um campo magnético (efeito Zeeman). a) orientação aleatória dos spins sem campo magnético externo, corrente nula ($I=0$), b) orientação parcial na presença de um campo magnético H e c) “flipping” de spins por absorção de microondas e “flopping” de spin	41
Figura 23 – Absorção da potência de microonda em torno de H_0	41
Figura 24 – Sinal de RPE que vem da derivada primeira $\frac{dP}{dH}$	42
Figura 25 – A magnitude do momento magnético ou a interação dos elétrons com o momento magnético orbital através da interação rotação-órbita resulta em diferentes fatores g, ou seja, diferentes inclinações no nível de energia. As posições de absorção na forma derivada são mostradas abaixo.	43
Figura 26 – Espectro de concha (a) Aragonita e (b) Calcita.	44
Figura 27 – Exemplo de curva de calibração aditiva (a) linear, (b) exponencial . .	45
Figura 28 – Valores D_{ac} e D_{acr} no método aditivo: $T_{L0} = BO$ é o valor TL da amostra natural; $BC = T_{Lr}$ é o valor TL residual.	46
Figura 29 – Exemplo de curva de calibração regenerativa	47
Figura 30 – Base do método de radiocarbono: produção, distribuição e decaimento do carbono 14	50
Figura 31 – Parede do açude mostrando as diferentes camadas de conchas e sedimentos	51

Figura 32 – (a) Parede da coleta do PM0-A e PM0-B, (b) introdução do cano de PVC para a realização da coleta dos sedimentos	52
Figura 33 – Demonstração das diferentes camadas dos materiais que foram coletados para realizar as datações de conchas e sedimentos do Pantano da Malhada. Foi introduzido um cano de PVC horizontalmente em uma parede vertical para coletar cada camada.	54
Figura 34 – Demonstração das diferentes camadas dos materiais que foram coletados para realizar as datações de conchas da Reserva de Tauá. Foi introduzido um cano de PVC horizontalmente em uma parede vertical para coletar cada camada	54
Figura 35 – a) Conchas antes de serem lavadas com ácido acético. b) Conchas lavadas com ácido acético 5% (v/v).	55
Figura 36 – a) Conchas antes de executar o procedimento de lavagem. b) Tratamento com ácido acético a 0,5% _(v/v) por 1 h. c) Tratamento com ácido acético a 5% _(v/v) por 30 min. d) Tratamento com ácido acético a 5% _(v/v) na mesma solução por outros 30 min. e) Conchas após a realização do procedimento de lavagem e secagem a uma temperatura de 40°C.	56
Figura 37 – Posição da concha dentro de um béquer com ácido para verificar o efeito do ataque químico, meia concha é imersa em solução ácida e a outra metade está fora	57
Figura 38 – Conchas lavadas com diferentes concentrações de HCl (0,5%, 2,5%, 5% e 10% v/v).	57
Figura 39 – Conchas lavadas com diferentes concentrações de ácido acético (0,5%, 2,5%, 5% e 10% v/v).	58
Figura 40 – Teste experimental com a amostra do tubo PM0-A, com a massa inicial antes de lavar e a massa final depois de realizar a lavagem em água corrente.	59
Figura 41 – Teste experimental com a amostra do tubo PM2, com a massa inicial antes de lavar e a massa final depois de realizar a lavagem em água corrente.	59
Figura 42 – Espectro experimental de DRX de amostras de conchas na forma de pó (linha preta) e espectro do padrão de cristais de Aragonita (linha azul).	63
Figura 43 – (a) Fotos das conchas com os 9 pontos selecionados para a realização da fluorescência de raios X (b) Espectro de fluorescência de raios X obtido para os diferentes pontos da concha.	64

Figura 44 – (a) Curvas de emissão TL em função da dose da amostra PM0-A, (b) Comportamento da intensidade TL com a exposição da radiação UV na amostra PM0-A, (c) Curvas de emissão TL em função da dose da amostra PM0-B, (d) Comportamento da intensidade TL com a exposição da radiação UV na amostra PM0-B.	68
Figura 45 – (a) Comportamento da intensidade TL antes e depois de exposição à lâmpada de UV em 240 min da amostra PM0-A e (b) Comportamento da intensidade TL antes e depois de exposição à lâmpada de UV em 60 min da amostra PM0-B	69
Figura 46 – (a) Curva de calibração obtida através do método de doses aditivas para a amostra PM0-A, (b) Comportamento da Intensidade TL com a exposição à luz UV para apagar o sinal natural do pico em torno de 345°C da amostra de PM0-A, (c) Curva de calibração obtida através do método de doses aditivas para a amostra PM0-B, (d) Comportamento da Intensidade TL com a exposição à luz UV para apagar o sinal natural do pico em torno de 345°C da amostra de PM0-B.	70
Figura 47 – Sinal LOE natural para as amostras PM3-A (a) e PM3-B(b).	71
Figura 48 – Curvas de Regeneração das amostras PM3-A (a) e PM3-B (b) utilizando o protocolo SAR. A linha azul é a Intensidade LOE Natural	72
Figura 49 – (a) Os Espectros de RPE adquiridos em vários valores de potência de micro-ondas da concha irradiada a 30 Gy b) Curva de calibração da amplitude pico a pico do espectro RPE da concha.	73
Figura 50 – Espectros de RPE normalizados, adquiridos em vários valores de modulações da concha irradiada a 30 Gy.	74
Figura 51 – Espectros de RPE da concha adquiridos com potência de microondas de 1 mW e modulação de 0,1 mT. Amostra não irradiada e amostra irradiada com dose de 30 Gy.	75
Figura 52 – Espectro de RPE da amostra de concha irradiada com 50 Gy.	76
Figura 53 – Curvas de crescimento com a dose em amostras de conchas: PM1, PM2, PM3, RT2, RT3 e RT5. Dados experimentais (bolas azuis) e as curvas de melhor ajuste (linhas rosas). A interseção das curvas de melhor ajuste com o eixo x fornece os valores da dose acumulada.	77

Lista de tabelas

Tabela 1 – Sequência do protocolo SAR	38
Tabela 2 – Relação dos radicais presentes em calcitas naturais	44
Tabela 3 – Taxas de doses anuais para os raios β e γ	48
Tabela 4 – Descrição das amostras coletadas para o estudo presente.	53
Tabela 5 – Valores de concentração de elementos maiores e traços obtidos por FRX, nos sedimentos preto (PM0-A) e as amostras com sedimento cinza (PM0-B)	66
Tabela 6 – Concentração de U, Th e K em amostras de sedimentos utilizados para calcular à dose anual das amostras, teor de água (%), raios cósmicos e o resultado da dose anual (D_{an}).	67
Tabela 7 – Cálculo da idade sem correção da TL residual e com a correção da TL residual (TL_r).	70
Tabela 8 – Resultado das idades calculadas pelo método LOE	72
Tabela 9 – Resultado das idades calculadas pelo método RPE	78
Tabela 10 –	79
Tabela 11 – Idades obtidas utilizando as técnicas de TL e LOE para as amostras de sedimentos e estudo da compatibilidade	80

Lista de abreviaturas e siglas

AMS	Accelerator mass spectrometry
A.P	Antes do presente
BC	Banda de Condução
BEPE	Bolsa de Estágio e Pesquisa no Exterior
BO	Boletim de Ocorrência
BP	Banda Proibida
BV	Banda de Valência
°C	Graus Célsius
CTR	Centro de Tecnologia das Radiações
Dac	Dose acumulada
Dan	Dose anual
Dn	Dose natural
DRAC	Dose Rate and Age Calculator
DRX	Difração de Raios-X
FAPESP	Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado de São Paulo
FRX	Fluorescência de Raios-X
IPEN	Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares
LOE	Luminescência Opticamente Estimulada
MAAD	Multiple-aliquot additive-dose
PVC	Policloreto de Polivinila
RPE	Ressonância Paramagnética Eletrônica
SAR	Single-aliquot regenerative-dose
TL	Termoluminescência
UV	Ultra Violeta

Sumário

1	Introdução	18
2	Objetivo	22
3	Revisão da Literatura	23
3.1	Silicatos	23
3.2	Aragonita	23
3.3	Métodos de datação	24
3.4	Princípio de datação	26
3.5	Luminescência	26
3.6	Teoria de bandas de energia	27
3.6.1	Transições eletrônicas envolvidas na luminescência	30
3.7	Termoluminescência (TL)	32
3.8	LOE- Luminescência opticamente estimulada	34
3.8.1	Protocolo SAR (Single Aliquot Regenerative)	37
3.9	Ressonância Paramagnética Eletrônica	38
3.9.1	Fator g	42
3.9.2	Radiação induzindo defeitos na estrutura da concha	43
3.10	Dose Acumulada	44
3.10.1	Dose aditiva	45
3.10.2	Correção da dose acumulada no método aditivo	46
3.10.3	Dose regenerativa	46
3.11	Taxa de Dose Anual	47
3.12	Cálculo da Idade	48
3.13	Radiocarbono	49
4	Materiais e Métodos	51
4.1	Preparação das amostras	55
4.1.1	Conchas	55
4.1.2	Sedimentos	58
4.2	Difração de raios-X (DRX)	60
4.3	Fluorescência de raios-X (FRX)	60
4.4	Irradiação	61
4.4.1	Sedimentos	61
4.4.2	Conchas	61
4.5	Ressonância Paramagnética Eletrônica (RPE)	61
4.6	Radiocarbono	61
4.7	Luminescência Opticamente Estimulada (LOE)	61

4.8	Termoluminescência (TL)	62
4.9	Fonte-UV	62
4.10	Espectroscopia Gama	62
4.11	Estudo de compatibilidade	62
5	Resultados e Discussão	63
5.1	Difração de raios-X (DRX)	63
5.2	Fluorescência de raios-X	64
5.2.1	Estudo da composição das conchas	64
5.2.2	Estudo da composição dos sedimentos	65
5.3	Determinação da dose anual	67
5.4	Termoluminescência	67
5.5	Luminescência Opticamente Estimulada	71
5.6	Ressonância Paramagnética Eletrônica	72
5.7	Radiocarbono	78
5.8	Idades	78
6	Conclusão	81
7	Trabalhos Futuros	82
	Referências	83

1 Introdução

Os geólogos têm se interessado e estudado a flutuação do nível do mar no passado comparado ao nível atual. Identificando existências dessa flutuação até cerca de 123000 anos A.P. (MARTIN et al., 1988). A subida do nível do mar é chamada de transgressão e o oposto, regressão. Na transgressão formam-se lagunas e na regressão, ilhas. Encontram-se, então, sistemas de lagunas-ilhas, quando formadas em diferentes épocas. VILLWOCK et al. (1986) estudaram esses sistemas de lagunas-ilhas, observaram que eles se formaram em diferentes épocas. Conseguiram organizá-las em grupos, sendo que cada grupo formado em épocas diferentes. Dividindo-as em quatro grupos e denominando-as de Barreira I, II, III e IV. Os sistemas de lagunas-ilhas da Barreira IV foram formados entre o tempo atual e cerca de 5100 anos A.P., quando o nível do mar variou de 0 metros (atual) a cerca de 4 metros. A barreira II abrange o período de cerca de 5100 anos A.P. a cerca de 120000 anos A.P., período em que o nível do mar chegou a cerca de 8 metros acima do atual.

A partir de 1974, vários geólogos se empenharam no estudo de flutuação durante os últimos 7000 anos A.P. usando principalmente a datação de conchas absoluta por carbono-14. Foram obtidas curvas de variação do nível do mar na região sul e sudeste da costa brasileira (MARTIN et al., 1984). No estado do Rio de Janeiro tem-se o registro da curva de variação do nível do mar na região de Angra dos Reis. Trabalhos mais recentes, como de CASTRO et al. (2014) usaram de quatro a cinco métodos e determinaram a curva de variação do nível do mar na região de Cabo Frio- Búzios, no período entre 9000 anos A.P. e o presente.

Armação de Búzios, ou simplesmente Búzios, é uma conhecida cidade turística e localiza-se a cerca de 150 km nordeste da cidade de Rio de Janeiro. Situa-se numa península pequena e liga-se ao continente por um istmo. Essa região é conhecida como terra baixa, com um nível de 1,8 a 2,0 metros acima do nível atual de mar. A Figura 1 exibe a planície costeira do rio Una que drena uma área de cerca de 470 km² dos municípios de Cabo Frio e Armação dos Búzios; é uma região em baixa altitude: muitos lugares estão situados a apenas 2 m acima do nível atual do mar, o nome de cada região está descrito na Figura, todas elas possuem afloramento de acumulação bioclásticas.

Figura 1 – Mapa de localização dos afloramentos de acumulações bioclásticas ao longo da planície costeira do rio Una, Municípios de Cabo Frio e Armação dos Búzios, Litoral Leste do Estado do Rio de Janeiro. (1) – Desembocadura do rio Una; (2) – Canal Marina Porto Búzios; (3)– Pântano da malhada; (4) – Fazenda Campos Novos; (5) – Condomínio Portal de Búzios; e (6) – Fazenda Araçá



Adaptado de (CUNHA et al. 2012)

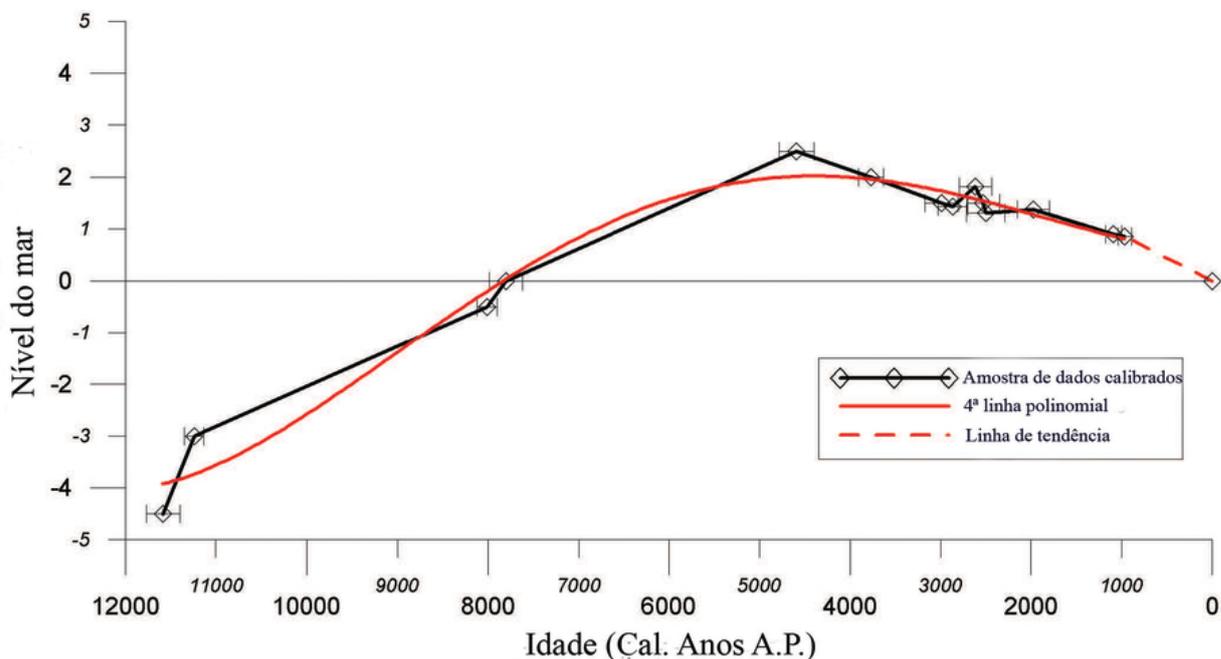
O objetivo do presente trabalho está centrado no Pântano da Malhada, número 3 na Figura 1, no qual se localiza um sítio, e dentro desse sítio cavou-se um açude de cerca de $5 \times 20 \text{ m}^2$ de área e a parede tem cerca de 1,0 m de altura (Figura 2). Existem camadas de conchas de ampla extensão lateral, pertencentes à última transgressão marinha holocênica que ocorreu há cerca de 5000 anos A.P (CUNHA et al., 2012; CASTRO et al., 2014)

Figura 2 – Açude em um sítio encontrado dentro do Pântano da Malhada

Autora da dissertação

CASTRO et al. (2014) utilizaram indicadores biológico e geológico para a reconstrução da curva de variação relativa do nível do mar para o litoral do estado do Rio de Janeiro, sudeste do Brasil (Figura 3). Verifica-se que na Figura que entre 4500-5500 anos A.P., o nível relativo do mar atingiu o primeiro máximo holocênico com altura máxima de cerca de 2,50 m acima do atual. O Pântano da Malhada está entre as chamadas terras baixas no município de Armação dos Búzios. Durante esse período, esta região estava no fundo do mar. Houve então uma proliferação de um número muito grande de moluscos e ostras. A morte de tais moluscos produziu uma camada de conchas dentro do solo antes que o nível do mar retrocedesse ao atual.

Figura 3 – Curva de variação relativa do nível do mar para o litoral do estado do Rio de Janeiro, sudeste do Brasil.



Adaptado de (CASTRO et al., 2014)

Ainda no Pântano da Malhada existe a chamada reserva de Tauá, uma propriedade particular, que ficou conhecida pelo afloramento de conchas numa extensão de 40x100 m² de dimensão e uma camada em torno 50 cm de espessura, repleto de conchas (Figura 4).

Figura 4 – Afloramento de conchas de moluscos na Reserva de Tauá.



Autora da dissertação

2 Objetivo

O objetivo do presente trabalho é datar conchas e sedimentos do Pântano da Malhada, utilizando diversos protocolos e técnicas de datação para os cristais de quartzo obtidos de sedimentos e datação das conchas. Correlacionar os resultados com trabalhos anteriores de idades existentes para corroborar com a teoria da variação do nível do mar no período holocênico.

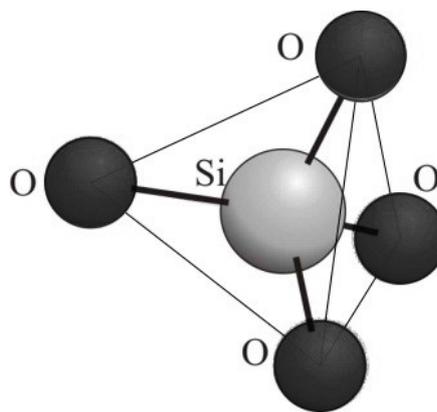
3 Revisão da Literatura

3.1 Silicatos

Os minerais silicatos são considerados o grupo químico mais abundante na crosta terrestre, 75% da crosta é composta de silício e oxigênio (HUHEEY et al., 1993). O silício tem uma alta afinidade pelo oxigênio; encontra-se uma grande quantidade de minerais de silicatos e compostos sintéticos, que são importantes nos estudos em mineralogia (SHRIVER et al., 1994).

O tetraedro SiO_4 tem como base na estrutura cristalina do silicato, às vezes o octaedro (SiO_6) aparece. O cristal de silicato é, então, formado de tetraedro (SiO_4) e um, dois, três, ou mais cátions. Os exemplos mais comuns de silicatos são: quartzo, feldspatos, micas e os piroxênios (WEDEPOHL, 1972).

Figura 5 – Um tetraedro de SiO_4



(ROCCA, 2012)

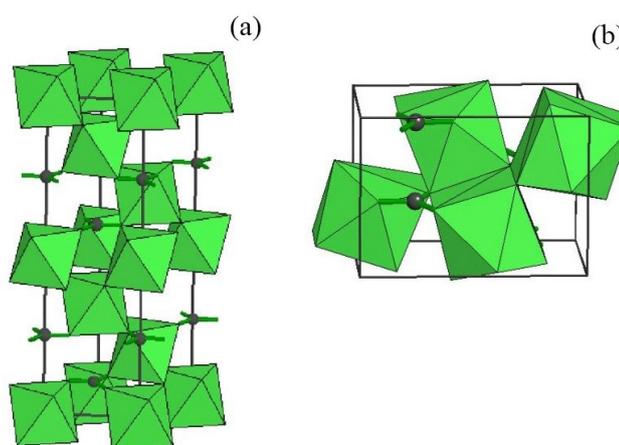
3.2 Aragonita

As conchas são compostas pela deposição contínua do nácar, uma substância dura e brilhante composta de camadas de conchiolina, uma escleroproteína complexa formada de elastina, colágeno e queratina, que é desenvolvido pelo próprio molusco a partir da superfície no interior da concha. O nácar é um mecanismo de defesa contra um corpo estranho. O nácar é secretado pelo molusco e intercalado por camadas de calcita ou aragonita (cristais de carbonato de cálcio) proporcionando alta dureza e rigidez à concha. Dependendo da temperatura, pH, salinidade, e de vários outros fatores de onde as conchas se encontram alguns elementos podem ter-se incorporado na estrutura da concha (SILVA et al., 2010).

A precipitação biológica do carbonato de cálcio (CaCO_3) ocorre principalmente na forma de calcita (Figura 6(a)) e aragonita (Figura 6(b)), apesar existirem outras formas alotrópicas deste cristal, como vaterita, monohidrocalcita, dolomita e carbonato de cálcio amorfo (WEISS et al., 2002).

Calcita e aragonita são fases polimórficas do carbonato de cálcio e contêm estruturas cristalinas diferentes. Na perspectiva cristalográfica, a aragonita e a calcita são formadas por camadas alternadas de grupos de carbonato e cátions de cálcio. O sistema cristalino da calcita é trigonal (romboédrico) e o da aragonita, hexagonal (ortorrômbica), que é um polimorfo da calcita, diferindo na forma de cristalização ortorrômbica (SILVA, 2007).

Figura 6 – (a) Estrutura da calcita (b) Estrutura da aragonita



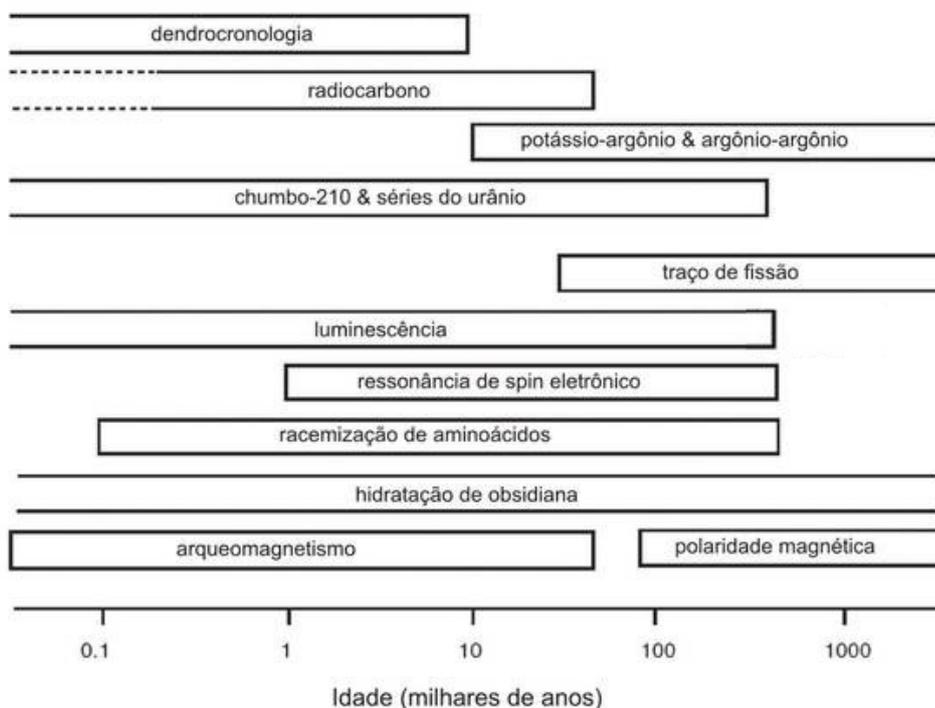
(SILVA, 2007)

A calcita tem dureza 3 (escala Mohs) e densidade $2,72 \text{ g/cm}^3$. Geralmente ocorre na cor branca ou sem cor (hialino), quando contém impurezas a calcita é colorida. A aragonita é menos estável que a calcita e muito menos comum. Forma-se em baixas temperaturas e ocorre em depósitos aflorantes ou próximos à superfície, especialmente nos calcários, em rochas sedimentares e metamórficas, possui uma dureza de 3,5 a 4,0 e densidade de $2,93$ a $2,95 \text{ g/cm}^3$ e usualmente ocorre na forma hialina (ALMEIDA; SAMPAIO, 2008).

3.3 Métodos de datação

Existem vários métodos de datação que podem designar o tempo de formação de uma ampla série de materiais orgânicos e inorgânicos, sendo a datação por radiocarbono predominante em relação às primeiras técnicas; mas para a datação de deposição de sedimentos, os métodos são relativamente poucos. A Figura 7 mostra alguns métodos cronológicos atualmente disponíveis e suas faixas de abrangência.

Figura 7 – Faixas de abrangência dos métodos, os limites reais dependem das circunstâncias, por exemplo, os estados de preservação da amostra: também os limites podem se estender com o desenvolvimento técnico contínuo



Adaptado de (AITKEN, 1998)

A Figura 8 mostra a aplicabilidade do tipo de amostra para cada tipo de método de datação (AITKEN, 1998). As técnicas e tipo de amostras que foram utilizadas no presente trabalho estão destacadas em vermelho.

Figura 8 – Tipo de amostra ao qual à várias técnicas de datação são aplicáveis. O círculo completo indica que há boas perspectivas de uma idade confiável; círculos menos que os completos indicam que há qualificações a serem feitas.

											●	dendrocronologia
	●		◐		◐	◐	◐	◐*	◐	●	●	radiocarbono
●												potássio-argônio
●	●		◐				●	◐	◐	◐		séries de urânio
●		●			◐							traço de fissão
◐			●*	●	○	●	◐					luminescência
◐	●			◐		○	◐	◐*	◐	○		RPE
								◐	◐	◐		aminoácidos
		◐										Hidratação
◐			◐			◐	○					magnetismo
vulcânica	coral	obsidiana	sedimentos	silix queimado & pedra	escória	cerâmicas	stalag. calcita	conchas	esmalte dentário	osso chifre marfim dentes	madeira planta sementes etc	

Adaptado de (AITKEN, 1998)

Neste capítulo estão descritas a dosimetria e a datação de conchas por Resso-

nância Paramagnética Eletrônica (RPE) e Radiocarbono. Datação de sedimentos por Termoluminescência (TL) e Luminescência Paramagnética Eletrônica (LOE).

3.4 Princípio de datação

A datação arqueológica ou geológica por qualquer um dos métodos TL, LOE ou RPE está sujeita aos seguintes princípios (AITKEN, 1985; AITKEN, 1998) .

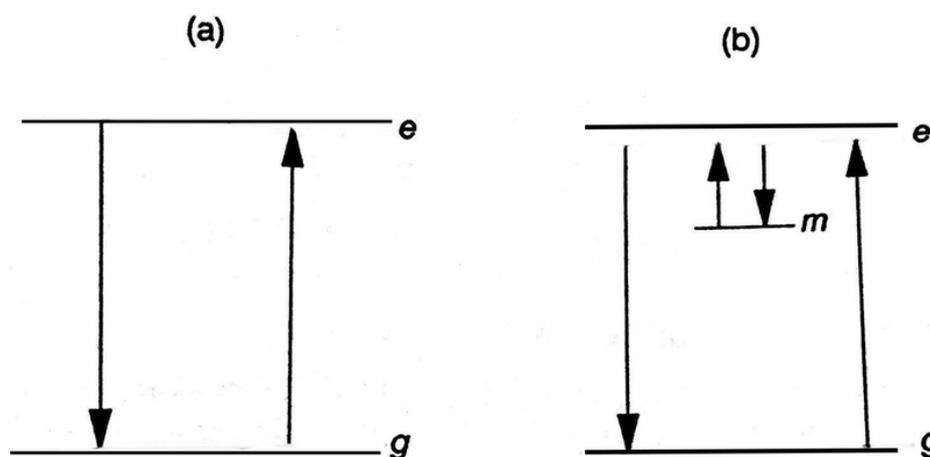
- 1) O material a ser datado deverá conter algum tipo de cristal iônico.
- 2) Saber determinar o começo da contagem da idade a ser obtida, o que costuma ser chamado de marco ou ponto zero do relógio arqueológico ou geológico.
- 3) O material a ser datado sempre deverá estar inserido no meio de material semelhante ou de natureza diferente, por conter elementos radioativos, que emitem radiação alfa, beta e gama, contribuindo para a dose anual (D_{an}). Esta é calculada a partir de teores de ^{238}U , ^{232}Th e ^{40}K . O material a ser datado deve ter sofrido um processo que permite fixar o marco zero. Esse processo em cerâmicas geológicas consiste no aquecimento em altas temperaturas (queima) do molde de argila. No caso de sedimentos geológicos como areia, dunas, que contêm grãos de quartzo, é a exposição solar que zera qualquer TL anteriormente induzido, embora esse processo deixe o chamado TL-residual, que deve ser determinado e corrigido. No caso das conchas, corais e espeleotemas, o momento zero é quando ocorre a formação do material.
- 4) Na etapa 2 foi definido o marco zero do relógio. O material a ser datado, desde o momento zero recebe dose de radiação D_{ac} da vizinhança até o momento da coleta para datação. D_{ac} é chamada de dose acumulada ou dose equivalente.
- 5) A idade será determinada dividindo-se o valor da D_{ac} pela D_{an} , (a equação da idade será mostrada na seção 3.12).

3.5 Luminescência

Luminescência é a emissão de luz de um material após a absorção inicial de energia de uma fonte externa como a radiação ultravioleta. O fenômeno da Luminescência pode ser classificada como fluorescência ou fosforescência, dependendo da vida útil característica do tempo (τ) entre a absorção da energia de excitação e a emissão da luminescência. Para emissão de luminescência com $\tau \leq 10^8$ s, pode-se facilmente classificar o processo como fluorescência, enquanto por $\tau \geq 10^{-8}$ s, por alguns segundos, o processo é certamente fosforescência. Entretanto, nem sempre a distinção entre os dois processos é clara e é mais facilmente feita com a dependência

da temperatura (T). A Figura 9.a mostra um nível de energia no estado fundamental (g) e um nível de estado excitado (e). Fluorescência é a emissão de luz que segue a excitação de um elétron de g para e , subsequente retorna para o nível g . A vida útil no estado excitado pode ser muito curta. A Figura 9.b mostra que se o retorno ao estado fundamental for atrasado por uma transição para dentro e fora de um nível metaestável (m), podem resultar em atrasos muito mais longos entre excitação e emissão, quando uma certa energia (E) é oferecida, o elétron realiza uma transição para o estado “ e ”, podendo retornar para “ g ”, emitindo luz, nesse caso, o processo é conhecido como fosforescência (CHEN; McKEEVER, 1997).

Figura 9 – Esquema simplificado do fenômeno da 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.



(CHEN e McKEEVER, 1997)

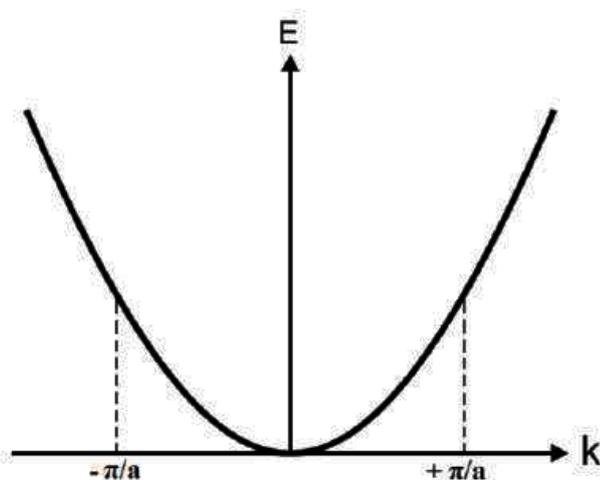
3.6 Teoria de bandas de energia

Quando se pergunta, como os elétrons de um sólido se distribuem, quanto a suas energias, as bandas de energia num cristal iônico pode ser explicado de dois modos: o primeiro é pelo comportamento de elétrons em uma rede cristalina periódica do cristal, o segundo pelo princípio de Pauli, onde um cristal iônico perfeito ou ideal é aquele em que os íons (+) e os íons (-) se distribuem periodicamente no espaço, usando o vetor de onda (k) ao invés do momento linear (p), podendo escrever a energia do elétron como (KITTEL, 1967):

$$E_k = \frac{\hbar^2}{2m} k^2 = \frac{\hbar^2}{2m} (k_x^2 + k_y^2 + k_z^2), \quad (3.1)$$

que é uma equação de parábola no espaço- k (Figura 10).

Figura 10 – Nível de energia do elétron livre em função de k



(KITTEL, 1967)

O elétron no seu movimento sofre a chamada difração de Bragg dada por:

$$(\vec{k} + \vec{G})^2 = k^2, \quad (3.2)$$

onde $G = \pm 2n\pi/a$, $a =$ periodicidade da rede cristalina. Um elétron em um cristal periódico referindo-se unidimensional um potencial da Figura 11

Figura 11 – Potencial real



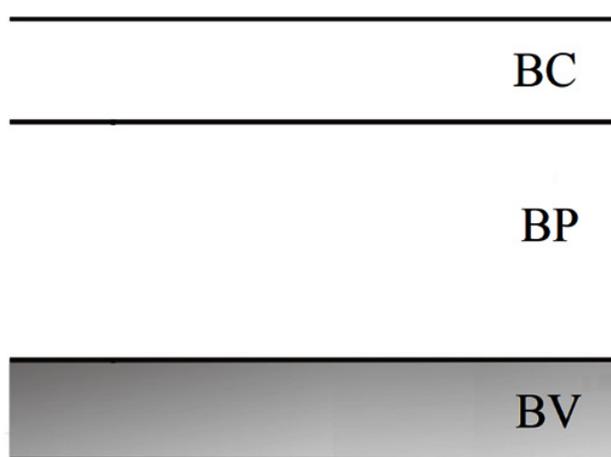
(KITTEL, 1967)

Nesse trabalho não será abordado esse assunto, mas, é possível impondo à condição de periodicidade, resolvendo a equação de Schrödinger que nos pontos k , que satisfazem à condição de Bragg, a energia não é permitida - Banda Proibida (KITTEL, 1967).

As bandas de energia devido ao Princípio de Pauli se baseia em um cristal. Considerando o NaCl sólido, 1 cm^3 de NaCl contém cerca de $N = 10^{22}$ moléculas de NaCl. Um átomo de Na e um átomo de Cl têm respectivamente, as seguintes configurações eletrônicas: $1s^2 2s^2 2p^6 3s^1$ e $1s^2, 2s^2, 2p^6, 3s^2$ e $3p^5$. O índice superior 2,6,5 e assim por diante significa o número de elétrons em cada camada. Evidentemente, essas configurações já são consequências do Princípio de Pauli. Voltando ao 1 cm^3 de NaCl sólido, onde há N átomos de Na e N de Cl, enquanto, por exemplo, os N átomos de

Na estão fora do sólido e separados por uma distância grande, superior à distância dentro do sólido, os 2 N elétrons na camada 1s teriam energia total igual a $2NE_{1s}$, onde E_{1s} é a energia de cada elétron 1s e um estado degenerado. Se os átomos se aproximam a uma distância da ordem de angström para formar o sólido, o Princípio de Pauli diz que os elétrons 1s devem ter energias diferentes exceto os 2 que tem spins opostos. A diferença pode ser muito pequena, por exemplo, $\frac{E_{1s}}{N}$. Então as energias dos elétrons formariam uma banda. Assim cada camada 1s, 2s, etc. de Na e Cl formariam bandas. Vejamos o que acontece com o elétron $3s^1$ do Na e a camada $3p^5$ do Cl. A natureza estabeleceu que o elétron $3s^1$ passaria para a camada $3p^5$ que agora forma camada fechada $3p^6$ (FARIAS, 2008). É claro que resultam com isso Na^+ e Cl^- , que se atraem com forças coulombianas garantindo o sólido NaCl. A camada $3p^6$ daria origem à última camada com elétrons. Como os elétrons $3p^6$ são elétrons de valência, a banda resultante se chama Banda de Valência (BV), completamente tomada por elétrons. A próxima banda fisicamente possível, chama-se banda de Condução (BC) e normalmente não tem nenhum elétron. Entre a BV e a BC existe uma faixa de energia não acessível a elétrons, por isso chamada de Banda Proibida (BP). Nota-se que todas bandas “inferiores” estão ocupadas e os elétrons não têm mobilidade; isto só pode acontecer com elétrons da Banda de Valência. Por isso na discussão do que acontece num cristal iônico a Figura 12 com a sequência de BV, BP e BC torna-se básica (McKEEVER, 1985).

Figura 12 – Banda de valência (BV) Banda proibida (BP) e Banda de Condução (BC)

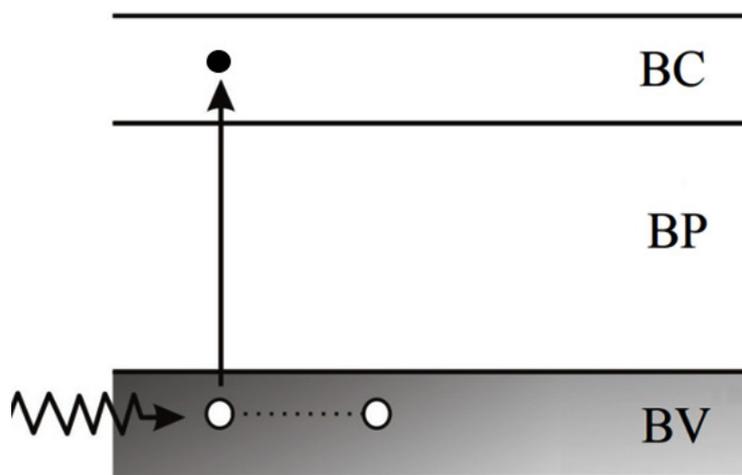


Adaptado de(McKEEVER, 1985)

Os dois fatos notáveis que acontecem nos cristais iônicos. Foi mencionado anteriormente que as BV, BP e BC da Figura 12 desempenham um papel importante no entendimento de muitas propriedades dos cristais iônicos. Quando um cristal iônico é exposto a uma radiação ionizante (radiação capaz de causar a ionização), por exemplo, raios X ou raios gama, um fóton transfere total ou parcialmente sua energia a um elétron da BV, por efeito fotoelétrico ou efeito Compton (produção de pares só quando

o fóton tiver energia superior 1MeV (MIYAMOTO, 1973; McKEEVER, 1985). O elétron ganha suficiente energia para vencer a BP e chegar à BC (Figura 13).

Figura 13 – Um fóton energético transfere suficiente energia a um elétron na BV e o elétron passa para a BC, deixando um BURACO na BV



Adaptado de (McKEEVER, 1985)

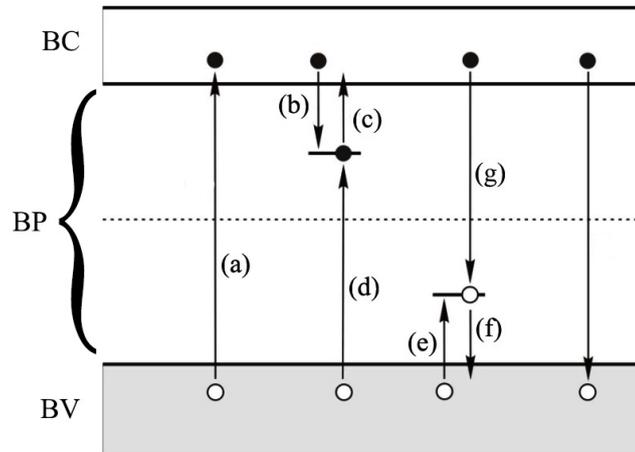
O elétron deixa então um BURACO na BV, buraco esse que agora se comporta como uma partícula de mesma massa e mesmo spin do elétron, porém, com carga oposta à do elétron. Outro fato notável observado num cristal real é a temperatura ambiente são observados defeitos na rede cristalina. Por questão termodinâmica, à temperatura ambiente, vários íons podem deixar suas posições na rede, criando defeitos chamados de vacâncias; os íons que saem ou vão terminar na superfície do cristal, ou mais frequentemente terminam na posição intersticial dando origem a defeitos chamados intersticiais. Esses defeitos que ocorrem na rede cristalina são chamados intrínsecos que podem se associar formando outros defeitos (McKEEVER, 1985).

Outros tipos de defeitos se devem à presença de elementos estranhos ao cristal, são por isso chamados de extrínsecos. Um exemplo é o iodo colocado artificialmente no sal de cozinha, o I pode tomar o lugar do Cl chamando defeito substitutivo. Esses defeitos também denominadas impurezas desempenham um papel importante nas propriedades dos cristais (McKEEVER, 1985).

3.6.1 Transições eletrônicas envolvidas na luminescência

O processo de luminescência tem uma característica crucial, que é a mudança de ocupação dos vários estados de energia localizados. Essas mudanças são realizadas por transições eletrônicas de um estado de energia para outro. Vários tipos de transição são possíveis de ocorrer, para elétrons e buracos (Figura 14).

Figura 14 – Transições eletrônicas possíveis em um cristal iônico



Adaptado de (McKEEVER, 1985)

A transição da Figura 14 (a) mostra a excitação de um elétron de valência por interação com radiação ionizante para a banda de condução, no qual ele possui energia suficiente para se mover livremente através da rede. Para cada elétron livre na banda de condução, um buraco livre aparece na banda de valência. Assim, a ionização gera pares de elétrons-buracos livres que podem vagar pelo cristal até o instante em que cada um pode ser aprisionado em um dos centros de defeitos. Isso resulta no aprisionamento (de elétrons (transição b) e de buracos (transição e)). Esses elétrons e buracos localizados podem ser retirados de suas armadilhas por excitação térmica ou óptica (transição (c) para elétrons e transição (f) para buracos), portanto, ficando novamente livres para se mover em através do cristal (AITKEN, 1985).

Os elétrons e buracos livres podem recombinar-se com um portador de carga com sinal oposto, tanto diretamente (transições (h)) ou indiretamente (transições (d) e (g)), recombinando-se com um portador previamente armadilhado. Se qualquer um desses mecanismos de recombinação for acompanhado pela emissão de luz (radiativa), teremos o fenômeno de luminescência. Os níveis energéticos localizados na Banda Proibida (BP) podem atuar como armadilhas ou como centros de recombinação. A classificação que é usada para distinguir entre armadilhas e centros de recombinação é baseada nas probabilidades relativas de recombinação e excitação térmica. Para o centro de interceptação eletrônica, se a transição (c) for a transição provável de acontecer em vez da transição (d), o centro será classificado como armadilha. Porém, as transições (d) são mais prováveis que a transição (c), o nível de energia corresponde a um centro de recombinação. O mesmo mecanismo é aplicado aos buracos das transições (g) e (f) (AITKEN, 1985).

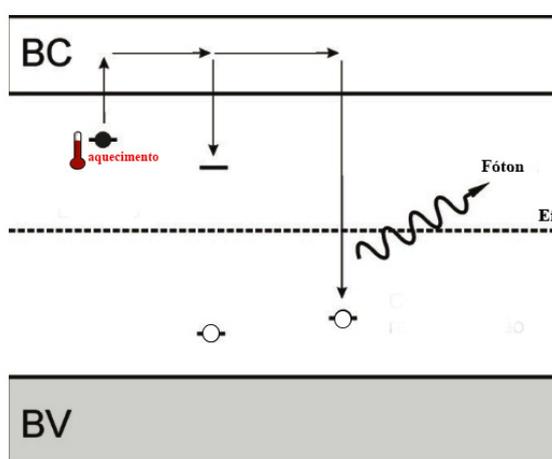
3.7 Termoluminescência (TL)

Termoluminescência (TL) é um fenômeno observado em cristais iônicos. Um cristal iônico perfeito ou ideal é aquele em que seus íons constituintes positivos e negativos se distribuem periodicamente no espaço. Como consequência, os elétrons do sólido se distribuem em bandas de energia. Há duas maneiras de mostrar a formação dessas bandas de energia. Considerando-se os elétrons livres, fora o fato de estarem confinados, por exemplo, num poço quadrado fundo, suas funções de onda são sinusoidais e estacionárias (McKEEVER, 1985).

Se um cristal iônico, previamente irradiado, for aquecido depois, emite luz. É o fenômeno de termoluminescência. A luz TL emitida é, em geral, muito fraca, principalmente, nos experimentos laboratoriais. Por isso e por não poder registrar diretamente a luz emitida, costuma-se transformá-la em corrente elétrica, usando uma válvula fotomultiplicadora. Essa corrente elétrica em função da temperatura de aquecimento do cristal dá origem a uma curva chamada curva de emissão. Ela é típica do cristal e apresenta a mesma quantidade de picos que de armadilhas, o que depende se há um, dois ou mais grupos de armadilhas acima vistos. O mecanismo de emissão pode ser assim descrito. Na Figura 13 mostra que se o cristal for irradiado, elétrons da BV são levados para BC e eventualmente são capturados por armadilhas na BP. (McKEEVER, 1985) .

O fenômeno da TL é geralmente explicado qualitativamente com o auxílio da banda de um sólido em relação aos seus níveis de energia eletrônica. Pode-se imaginar que a banda proibida tem alguns níveis metaestáveis de aceitadores / doadores que são basicamente responsáveis pela TL observada.

Figura 15 – Mecanismo de emissão TL



Adaptado de (McKEEVER, 1985)

Se em um dado momento, aquecendo o cristal a partir de uma certa temperatura, o elétron recebe energia suficiente para transitar para a BC, há dois caminhos a

seguir: uma transição única, do elétron para a armadilha de buraco, recombinando-se com o buraco e conseqüentemente emitindo a luz TL; a segunda alternativa é do elétron ser recapturado pela armadilha de onde veio e então novamente o elétron passa pela BC até se recombinar com o buraco e emitir luz TL. No primeiro caso diz-se que a emissão TL obedece a uma cinética de primeira ordem e, no segundo a uma cinética de segunda ordem.

A probabilidade de reaprisionamento do elétron durante o tempo de excitação térmica pode ser vista como nula, as armadilhas monoenergéticas, e a intensidade TL (I) é proporcional à diminuição da concentração de elétrons aprisionados (n) com o tempo (t) (RANDALL; WILKINS, 1945):

$$I(t) = -\frac{dn}{dt} \quad (3.3)$$

Admitindo que a intensidade I da luz TL é dada pela Equação (3.3) e com um aquecimento linear:

$$\beta = \frac{dT}{dt}, \quad (3.4)$$

onde β é a taxa de aquecimento.

A distribuição Maxwelliana de energias é uma distribuição da probabilidade (p) por unidade de tempo para a excitação térmica de uma armadilha é exponencialmente dependente da temperatura:

$$p = s \exp\left(-\frac{E}{kT}\right), \quad (3.5)$$

onde s é o fator de frequência, E é a energia de ativação, k é a constante de Boltzman e T é a temperatura absoluta.

A variação de n está também definida por:

$$\frac{dn}{dt} = -np \quad (3.6)$$

Substituindo (3.5) em (3.6) e integrando, obtemos a equação:

$$n(t) = n_0 \exp\left(-\frac{E}{kT}\right) \exp\left\{-\left(\frac{s}{\beta}\right) \int_{T_0}^T \exp(-E/kT) dT\right\}, \quad (3.7)$$

onde n_0 é o número inicial de elétrons aprisionados na temperatura T_0 .

Na cinética de segunda ordem, não é nula a probabilidade de reaprisionamento dos elétrons e as armadilhas são consideradas monoenergéticas (CHEN; McKEEVER, 1997):

$$\frac{dn}{dt} = -p'n^2 \quad (3.8)$$

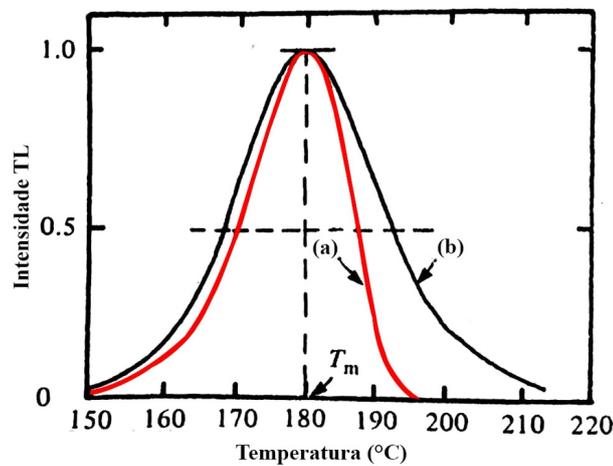
A expressão obtida por Garlick-Gibson, denominada de cinética de segunda ordem:

$$I = \frac{s}{N} n_0^2 \exp\left(-\frac{E}{kT}\right) \left\{ 1 + n_0 \int_{T_0}^T \left(\frac{s}{\beta N}\right) \exp\left(-\frac{E}{kT}\right) dT \right\}^{-2}, \quad (3.9)$$

onde N é o número total de armadilhas de elétrons disponíveis.

A Figura 16 (a) mostra que a curva resultante, para a cinética de primeira ordem, não é simétrica e a Figura 16 (b) mostra que a curva é mais simétrica, comparada com a curva (a).

Figura 16 – Modelo de curvas de emissão TL para cinética de primeira (a) e de segunda ordem (b)

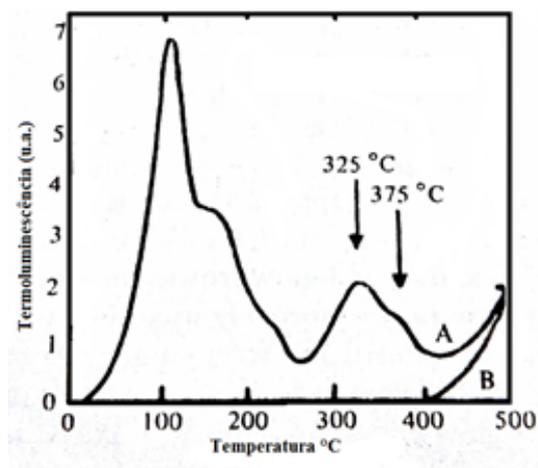


(McKEEVER e CHEN, 1997)

3.8 LOE- Luminescência opticamente estimulada

No início desse século, a técnica de LOE foi estabelecida como um dos métodos mais precisos de datação de depósitos sedimentares de quartzo (CHEN; PAGONIS, 2011). A finalidade de datação por LOE consiste na determinação da dose de radiação recebida pela amostra, desde a última vez que ela foi exposta à radiação solar. Esta dose é conhecida como dose acumulada, D_{ac} . O processo, talvez, mais poderoso, embora relativamente simples na determinação de D_{ac} , é uma sequência conhecida com o nome de Protocolo SAR (single-aliquot regenerative-dose) (WINTLE; MURRAY, 2006). A resposta à dose da TL e LOE do quartzo. A Figura 17 mostra as curvas de emissão do quartzo, usando alíquotas múltiplas, isto é, para cada dose foi usado uma diferente alíquota, com picos em 110 °C, 325 °C e 375 °C.

Figura 17 – Curva de emissão do quartzo natural

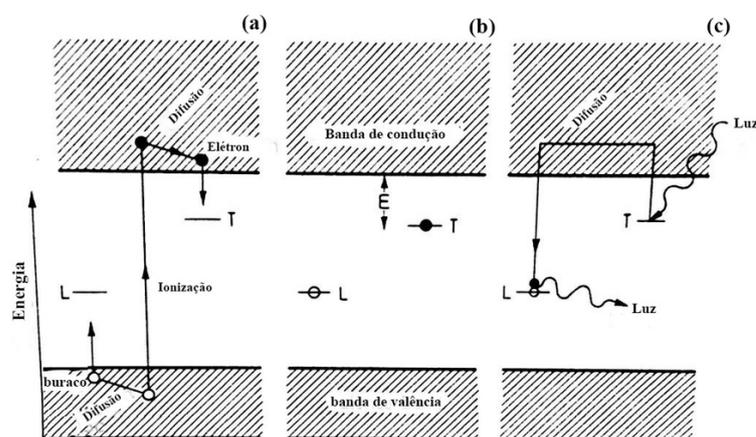


Adaptado de (McKEEVER, 1985)

Enquanto na termoluminescência o estímulo para a emissão da luz é feito por aquecimento, na LOE os lasers de infravermelho ou de luz verde, ou de luz azul que são os estimuladores da emissão da luz. Na fotoluminescência o estímulo é feito com a luz ultravioleta, e não é considerado LOE, embora a LOE possa ser observada em cristais que não seja quartzo ou feldspato, ela é importante quando se trata desses minerais.

A Figura 18 mostra a teoria de bandas como uma representação do mecanismo de captura envolvido na luminescência opticamente estimulada. O (T) é a armadilha de elétrons, (L) armadilha de buracos e (E) é a profundidade da armadilha de elétrons abaixo da banda de condução. A estimulação do cristal por meios ópticos usando um comprimento de onda adequado excitará os elétrons das armadilhas. Quando os elétrons atingem alguns centros de recombinação, a energia é emitida na forma de luz e estes centros são descritos como centros de luminescência. A estimulação óptica produzira LOE. Para que um centro de recombinação seja eficaz, um elétron deve estar faltando no local da rede, criando o que é chamado de buraco. Buracos são criados em materiais por radiação ionizante. A intensidade da luminescência emitida após a estimulação é proporcional ao número de elétrons presos e isso é considerado como proporcional à energia absorvida pela radiação nuclear (AITKEN, 1998).

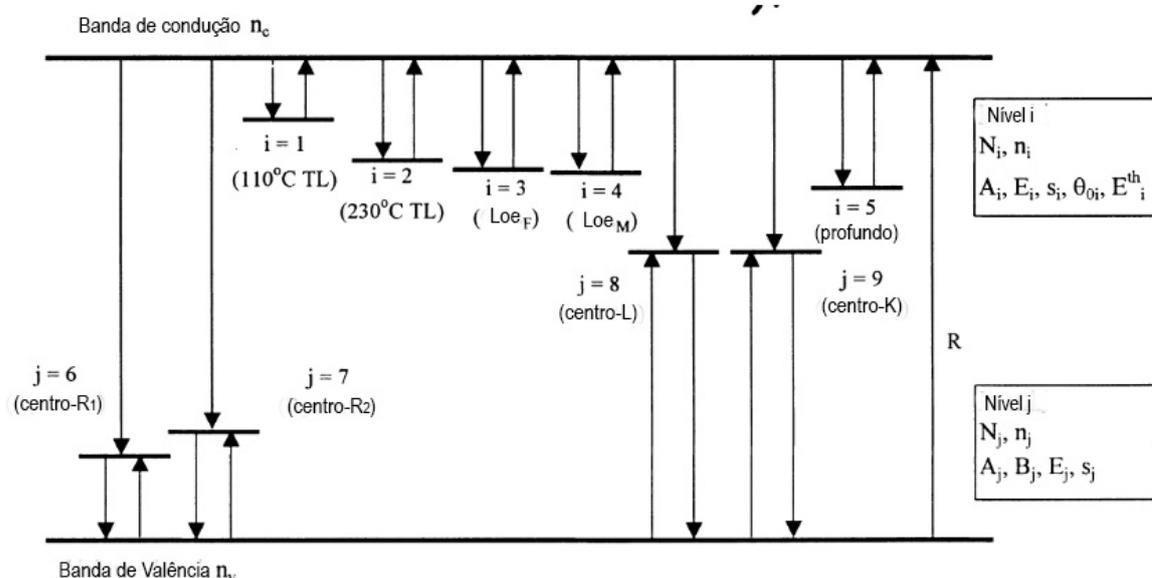
Figura 18 – Teoria de bandas para LOE: (a) ionização do cristal, liberação de cargas (elétrons e buracos) da Banda de Valência (BV) para a Banda Proibida (BP), o T e L são respectivamente armadilhas de elétrons e buracos; (b) formação dos níveis metaestáveis na BP o (T) mostra o elétron aprisionado, o “E” é a distância da armadilha para a banda de condução e o (L) mostra um buraco aprisionado; (c) estimulação do cristal com luz que provoca a liberação do elétron e posterior a recombinação do elétron com uma lacuna em L com a liberação de luz LOE



Adaptado de (AITKEN, 1988)

No caso de quartzo, como Aitken (1998) enfatizou, os picos TL em 325 °C e em 375 °C têm comportamentos diferentes. O primeiro se diz “easy to bleach – fácil de fotoesvaziamento”, o segundo não. Assim, na LOE, quando a luz incide sobre o quartzo, o pico em 325 °C é facilmente esvaziado contribuindo para a luz LOE, enquanto o pico em 375 °C se esvazia pouco. O modelo Bailey (2001) não será considerado em detalhes (Figura 19), será descrito apenas o que são as armadilhas. 1,2,3,4 são armadilhas que dão origem aos picos TL em 110 °C, 230 °C, 345 °C.

Figura 19 – Diagrama esquemático do modelo de Bailey consistindo de nove níveis de energia. As flechas indicam as possíveis transições



Adaptado de (BAILEY, 2001)

A armadilha 5 é considerada termicamente desconectada, mas contribui por meio de competição, as armadilhas 6 e 7 são centros de recombinação não radioativos, termicamente instáveis, uma espécie de reservatórios de buracos. Eles foram inicialmente, introduzidos por ZIMMERMAN (1971) para explicar o fenômeno de sensibilização por pré-dose no quartzo, a armadilha 8 é o centro de recombinação radioativa, estável e a armadilha 9 é o centro de recombinação radioativa, termicamente estável, também conhecida como centro “killer” (CHEN; PAGONIS, 2011).

Desde o início de 2001, a datação usando LOE para os grãos de quartzo nos sedimentos tem sido grandemente desenvolvida pela introdução de uma sequência de medições, conhecida como processo regenerativo da dose de alíquota única SAR (BAILEY, 2001).

3.8.1 Protocolo SAR (Single Aliquot Regenerative)

A introdução de métodos de alíquota única começou com investigações que empregavam a abordagem de dose aditiva. Nos esforços para usar alíquotas únicas para datar o quartzo, observaram que houve alterações de sensibilidade associadas ao pré-aquecimento repetido da alíquota, necessário após cada dose laboratorial sucessiva antes da realização das medições de luminescência. O pré-aquecimento é necessário, pois garante que a distribuição dos elétrons presos após a administração da dose laboratorial seja semelhante à resultante da dose natural (MURRAY; ROBERTS, 1998). Esse protocolo foi inicialmente introduzido por Murray e Roberts (1998) e

completado na forma atual por Murray e Wintle (2000). A Tabela 1 mostra a sequência do protocolo SAR (Single Aliquot Regenerative).

Tabela 1 – Sequência do protocolo SAR

Sequência	Tratamento	Observado
1	Leitura LOE da amostra natural	LN
2	Segunda leitura LOE para ver se tem LOE residual	LR
3	Irradiação com uma dose teste	Dt
4	Leitura LOE com pré-aquecimento de 260 °C	TN
5	Irradiação com uma dose	Di
6	Leitura LOE com pré-aquecimento de 260 °C	Li
7	Irradiação com uma dose teste	Dt
8	Leitura LOE com pré-aquecimento de 260 °C	Ti
9	Retorno ao passo 5	

Adaptado de (MURRAY e WINTLE, 2000)

Para se obter a curva de calibração deve-se fazer o gráfico de Li/Ti em função da dose. A dose acumulada (D_{ac}) é obtida por meio da intersecção da reta LN/TN com a curva de calibração (MURRAY; WINTLE, 2000).

3.9 Ressonância Paramagnética Eletrônica

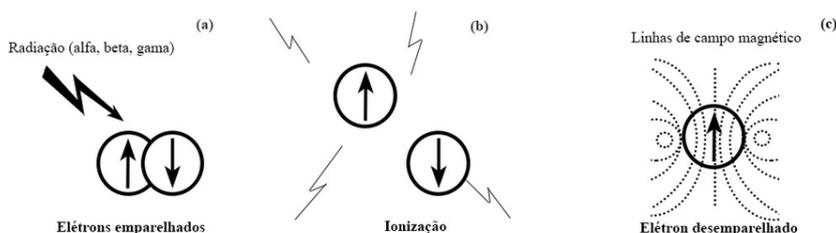
O estudo de centros paramagnéticos estáveis causados por radiação em sólidos é fundamental no estudo da dosimetria de radiação e datação. MASCARENHAS et al. (1973) utilizaram ossos e dentes como dosímetro em acidentes, observando um sinal de RPE intenso em ossos de vítimas da Bomba-A. Foi proposta uma avaliação de doses recebidas pelas vítimas de Hiroshima utilizando o esmalte dental. Esse método foi aplicado para o estudo dos efeitos biológicos da radiação.

A ressonância paramagnética eletrônica (RPE) é um método não interferente de medir a concentração de centros paramagnéticos e radicais livres em sólidos e líquidos. Sua aplicação à datação e dosimetria baseia-se no fato de que a radiação ionizante produz centros paramagnéticos em alguns materiais que podem durar um longo tempo. A quantidade desses centros em uma dada amostra é uma medição da dose total de radiação à qual a amostra foi exposta e essa concentração pode ser

usada para determinar o período de tempo dessa exposição e, portanto, em muitos casos, o tempo que a amostra ficou enterrada recebendo radiação (MARTIN, 1997).

O elétron é o elemento básico na Ressonância Paramagnética Eletrônica. Classicamente, o elétron é uma esfera minúscula carregada com carga negativa e gira como a terra gira em torno de um eixo próprio. Essa rotação produz uma corrente circulante na direção oposta à rotação da esfera, uma vez que a carga de um elétron é negativa. A corrente circular produz um campo magnético nas proximidades do elétron, portanto o spin do elétron (rotação livre) pode ser considerado equivalente a um minúsculo ímã. A Figura 20 (a) mostra que o elétron forma pares magneticamente neutros em átomos e moléculas, quando uma radiação natural ou artificial ioniza os átomos ou moléculas, quebrando o elétron emparelhado (Figura 20 (b)). Quando esse elétron é ionizado, ele passa para a banda de condução, em seguida pode ser capturado por uma armadilha. Um átomo com excesso de elétrons e um outro átomo faltando elétron são formados, ou seja, ambos estão desemparelhados. Um elétron não emparelhado pode ser considerado como um pequeno ímã, como mostrado na Figura 20 (c) (IKEYA, 1993).

Figura 20 – (a) Elétrons emparelhados sendo irradiados, (b) Ionização e (c) Formação de um elétron desemparelhado. A rotação secundária (*spin*) de uma esfera carregada negativamente de um elétron não emparelhado atua como um pequeno ímã. O campo magnético é produzido nas proximidades de um elétron desemparelhado. O defeitos com elétrons desemparelhados são chamados de defeitos paramagnéticos.



Adaptado de (IKEYA, 1993)

Pela lei de Biot-Savart da eletrodinâmica, uma carga em rotação cria em sua volta um campo magnético equivalente ao de um minúsculo ímã de momento magnético \vec{m} . As propriedades magnéticas de um elétron podem ser descritas pelos seguintes parâmetros (IKEYA, 1993):

- Momento angular do Spin -S medido em $\frac{h}{2\pi}$, onde h é a constante de Planck
- Número quântico do Spin: $S \rightarrow S = \pm \frac{1}{2}$ para um elétron
- Número quântico magnético: $M \rightarrow M = \pm \frac{1}{2}$
- Momento magnético: $\vec{\mu} = \mu_e = -g\beta s$, onde β é magnéton de Bohr, g=fator de separação espectroscópica, $g=2,0023$ para um elétron livre,

A energia de interação entre o momento magnético \vec{m} e o campo magnético \vec{H} é dado por:

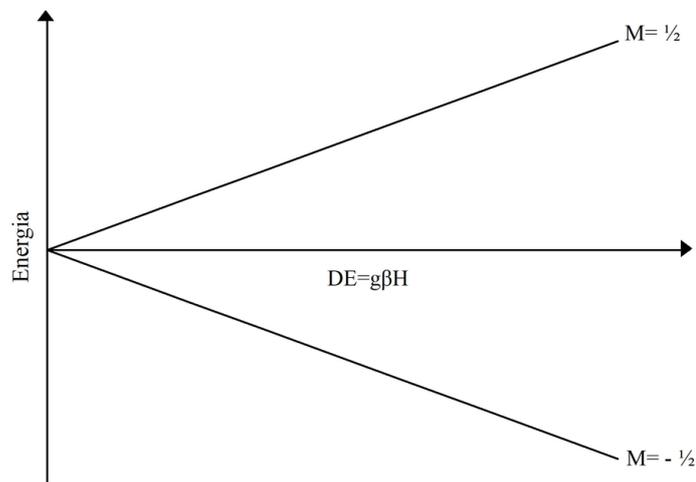
$$E = -\vec{\mu} \cdot \vec{H} \quad (3.10)$$

Esta interação equivale a projetar \vec{m} na direção de \vec{H} e como o spin S tem projeções

$M=+1/2$ e $M=-1/2$, obtemos duas possibilidades de E. No caso geral, é chamado de efeito Zeeman. Assim a energia de Zeeman do elétron pode ser escrito $E_z = g\beta HM$, $M= \pm 1/2$

Então em função de campo H, o nível de energia é dado pela Figura 21

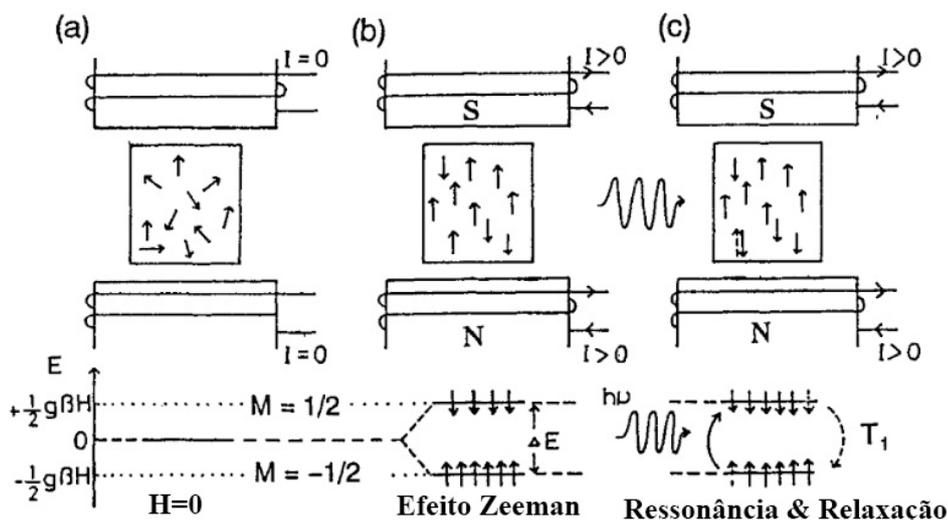
Figura 21 – Legenda: Níveis de energia de um elétron em função de H



(IKEYA, 1993)

Note-se que $M= -1/2$ está no estado mais baixo. Num sólido, no caso um cristal iônico, para se ter um momento magnético nulo na ausência de um campo magnético externo, os momentos magnéticos dos elétrons devem ter orientação randômica (Figura 22).

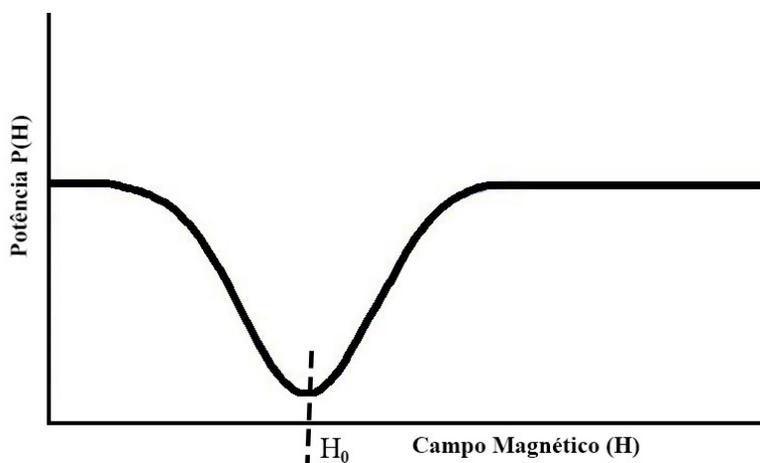
Figura 22 – A representação da energia de separação de um spin eletrônico desemparelhado na presença de um campo magnético (efeito Zeeman). a) orientação aleatória dos spins sem campo magnético externo, corrente nula ($I=0$), b) orientação parcial na presença de um campo magnético H e c) “flipping” de spins por absorção de microondas e “flopping” de spin



Adaptado de (IKEYA, 1993)

Na presença de campo H , os spins se orientam. O estado mais baixo é de $spin=-\frac{1}{2}$ com maior número e o estado mais alto é de $M=\frac{1}{2}$ e mais populoso, Figura 22. Quando se aplica uma microonda de frequência ν , para o campo H_0 tal que $g\beta H_0$ de algumas orientações $M=-\frac{1}{2}$ passam para $M=\frac{1}{2}$. Dizemos que está havendo uma ressonância. Se P é a potência da microonda, para $H=H_0$, P mantém-se constante, mas em $H=H_0$, como alguns elétrons absorvem a microonda, haveria uma diminuição de P , como mostra a Figura 23 .

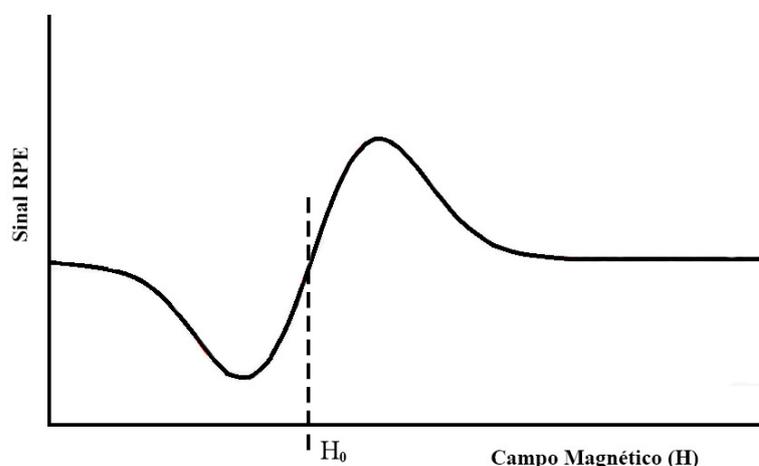
Figura 23 – Absorção da potência de microonda em torno de H_0



Adaptado de (IKEYA, 1993)

Na prática, um espectrômetro RPE é feito para registrar a derivada primeira $\frac{dP}{dH}$ da absorção. É o sinal de RPE que se procura (Figura 24).

Figura 24 – Sinal de RPE que vem da derivada primeira $\frac{dP}{dH}$



Adaptado de (IKEYA, 1993)

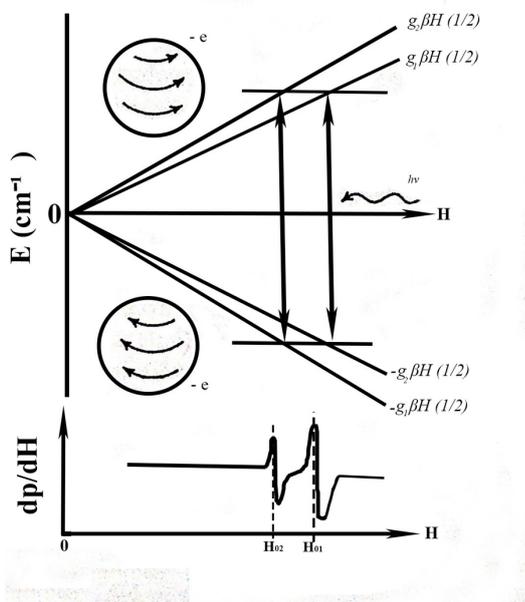
A espectroscopia RPE é capaz de detectar espécies paramagnéticas, como defeitos e radicais livres produzidos por radiações ionizantes, como em amostras de conchas de nosso interesse.

3.9.1 Fator g

O fator de separação espectroscópico, ou simplesmente fator g, é um parâmetro importante. Os elétrons desemparelhados podem ter diferentes valores de g, porque podem se encontrar em ambientes distintos, resultando no aparecimento de sinais em centros com diferentes forças dos campos magnéticos. A alteração do fator g é devida ao ambiente e pode ser atribuída à alteração da carga negativa efetiva pela propagação da função de onda de elétrons (IKEYA, 1993).

A Figura 25 mostra o diagrama de energia para dois elétrons gerados em diferentes ambientes e eles têm diferentes fatores g, g_1 e g_2 . Como o momento magnético, portanto, a energia de Zeeman é diferente para cada rotação de elétrons, a inclinação da mudança do nível de energia é diferente, assim como a frequência incidente do micro-ondas é constante (IKEYA, 1993).

Figura 25 – A magnitude do momento magnético ou a interação dos elétrons com o momento magnético orbital através da interação rotação-órbita resulta em diferentes fatores g , ou seja, diferentes inclinações no nível de energia. As posições de absorção na forma derivada são mostradas abaixo.

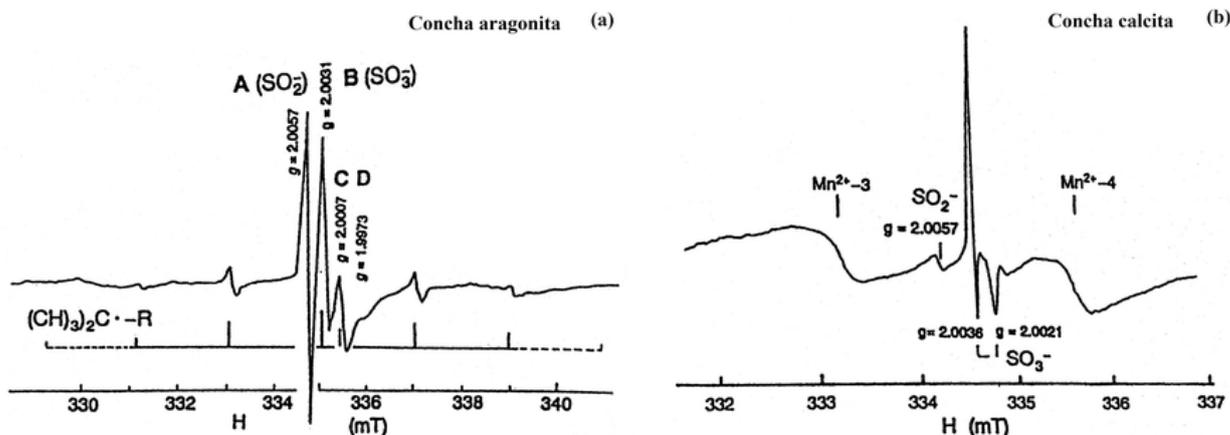


Adaptado de (IKEYA, 1993)

3.9.2 Radiação induzindo defeitos na estrutura da concha

Os minerais formados pela precipitação e cristalização contêm uma quantidade de impurezas relativamente pequena. Dentre as principais impurezas observadas na rede do carbonato, podemos citar o SO_3^- e o SO_4^- , que substituem o CO_3^{2-} no CaCO_3 . Com a ação da radiação forma-se o SO_3^- . A Figura 26 mostra o espectro típico de Aragonita (a) e o espectro típico de Calcita (b).

Figura 26 – Espectro de concha (a) Aragonita e (b) Calcita.



Adaptado de (IKEYA, 1993)

A Tabela 2 mostra a relação dos radicais presentes nesse material, por causa do carbonato e as impurezas presentes na aragonita, que são sinais relevantes para a datação.

Tabela 2 – Relação dos radicais presentes em calcitas naturais

Modelo	Notação	Fator g
SO_2^-	A	$g_A = 2,0057$
SO_3^-	B	$g_{\perp} = 2,0036$ e $g_{//} = 2,0021$
CO_2^-	C	$g_c = 2,0007$
CO_2^-	D	$g_{zz} = 1,9973$ $g_{xx} = 2,0016$ $g_{yy} = 2,0032$
Radicais orgânicos		$g = 2,0040 - 2,0045$

Adaptado de (IKEYA (1993)

3.10 Dose Acumulada

A dose total de radiação que uma espécie recebeu desde a sua formação (conchas), ou desde a última vez que recebeu luz (sedimentos) ou a sua última queima (cerâmicas) chama-se Dose Acumulada (D_{ac}); Nas referências também é conhecida como dose equivalente (AITKEN, 1985; AITKEN, 1970). Esses eventos são conhecidos como a idade zero dos cristais, que durante o passar do tempo irão acumular energia devida à radiação ambiental até o momento da sua coleta. Para

estimar a dose acumulada, existem dois métodos diferentes, o método de doses aditivas e o método de doses regenerativas (AITKEN, 1985; WINTLE; HUNTLEY, 1997).

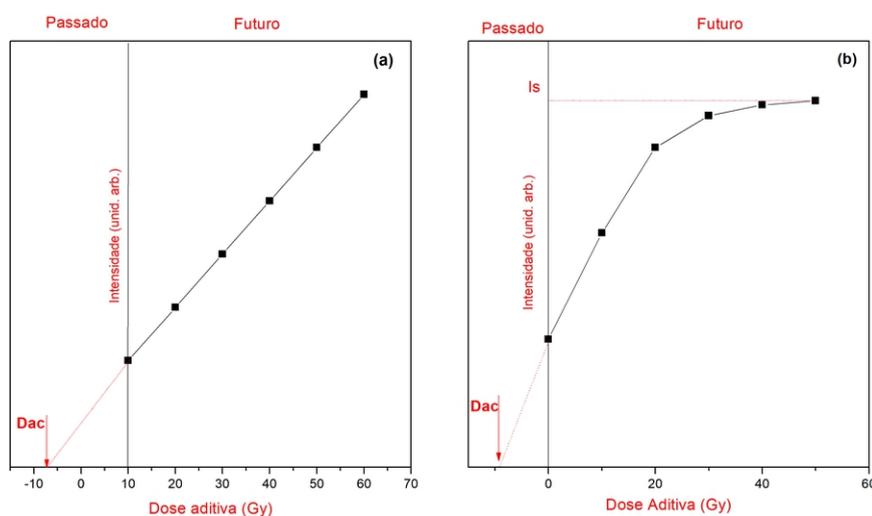
3.10.1 Dose aditiva

No método de dose aditiva é aplicada para produzir defeitos adicionais que podem ser usados para calibrar a concentração em uma amostra. A irradiação artificial aplicada em laboratório é usada para produzir uma concentração em estado futuro; assim, a intensidade do sinal aumenta em função da dose absorvida. Nesse método, múltiplas alíquotas são usadas e uma amostra é dividida em duas partes. Na primeira parte é usada para medição TL ou RPE, sem irradiação no laboratório, que será chamado de dose natural (D_n). Na segunda parte foi dividida em alíquotas que são irradiadas com diferentes doses conhecidas de radiação gama, considerando que as irradiações laboratoriais nas amostras terão a mesma sensibilidade da irradiação natural (WINTLE; HUNTLEY, 1997). Usando a TL como exemplo, depois das amostras serem irradiadas, em seguida realiza a leitura TL das amostras irradiadas e constrói-se o gráfico da intensidade TL em função da dose. Com isso, obtém-se ou uma reta (Figura 27 (a)) ou uma curva (Figura 27 (b)), em geral ajustável à equação de Ikeya (1993):

$$I = I_s \left[1 - \exp\left(-\frac{D + D_{ac}}{a}\right) \right] \quad (3.11)$$

No caso da reta, extrapola-se esta reta para D negativa e o valor absoluto do ponto de intersecção sobre o eixo das doses dá a D_{ac} . O I_s é o valor de saturação na intensidade, D é a dose e a o valor de dose para a qual $I=I_s$.

Figura 27 – Exemplo de curva de calibração aditiva (a) linear, (b) exponencial

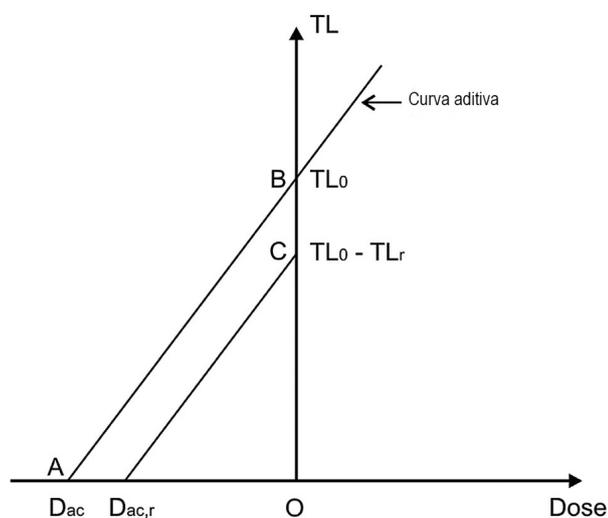


Adaptado de (AITKEN, 1985 ;IKEYA, 1993)

3.10.2 Correção da dose acumulada no método aditivo

O sedimento exposto à radiação solar sofre uma eliminação do sinal TL previamente induzida, mas, ainda consiste uma TL residual (TL_r) que não pode ser apagada pela radiação solar e isso afeta o resultado da datação, podendo levar a um valor de idade errada. A dose acumulada (D_{ac}) é obtida a partir do triângulo ABO mostrado na Figura 28 (CANO et al., 2013).

Figura 28 – Valores D_{ac} e D_{acr} no método aditivo: $TL_0 = BO$ é o valor TL da amostra natural; $BC = TL_r$ é o valor TL residual.



Adaptado de (CANO et al., 2013)

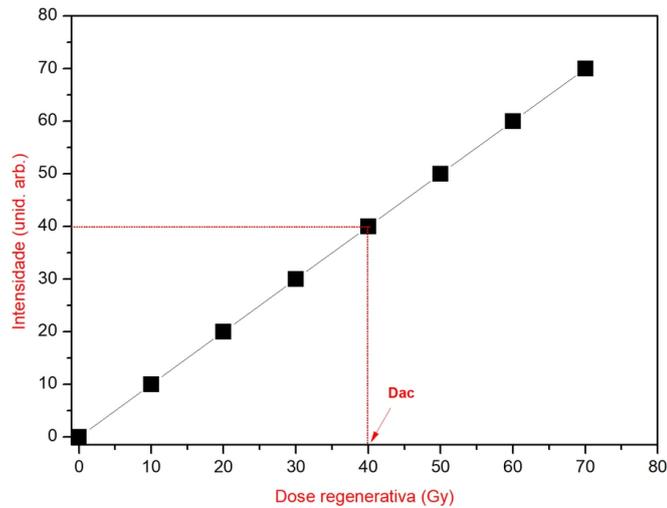
Cano et al. (2013) apresentam a equação da dose acumulada corrigida descontando a TL_r :

$$D_{a,c,r} = D_{a,c} \frac{TL_0 - TL_r}{TL_0} = D_{a,c} \left(1 - \frac{TL_r}{TL_0}\right) \quad (3.12)$$

3.10.3 Dose regenerativa

No método regenerativo, exceto por uma alíquota que é separado para a realização da medição da dose natural, é realizado um tratamento térmico no restante das alíquotas para apagar todo o sinal, de modo a reproduzir a idade zero da amostra, depois do tratamento as alíquotas passa pelo processo de irradiação, com diferentes valores de dose para cada alíquota. realizando as medidas para obter o gráfico da intensidade em função da dose. A partir do valor da medição natural é traçada uma reta paralela ao eixo das doses e da intersecção desta com a curva de calibração traça-se uma reta perpendicular ao eixo das doses. A intersecção com este eixo fornece a dose acumulada (D_{ac}) (Figura 29).

Figura 29 – Exemplo de curva de calibração regenerativa



Adaptado de (AITKEN, 1985)

3.11 Taxa de Dose Anual

A estimativa da taxa de dose anual D_{an} é obtida pela determinação das concentrações (em ppm) dos elementos radioativos, ^{238}U , ^{232}Th e em porcentagem do ^{40}K presentes nas conchas (D_{int}) e nos sedimentos ao redor da amostra (D_{ext}).

A técnica de espectrometria gama foi utilizada para a quantificação dos radioisótopos presentes no interior das conchas e sedimentos (AITKEN, 1985). Medições de espectrometria gama foram realizadas nas conchas para avaliar a contribuição para a taxa de dose anual devido a radioisótopos naturais dentro das próprias conchas. Essas medições mostraram que a presença de radioisótopos naturais no interior do invólucro é insignificante, uma vez que os valores medidos eram comparáveis com a radiação natural de fundo no laboratório. Com base neste resultado, a contribuição para a taxa de dose anual devido a radioisótopos internos (D_{int}) pode ser desprezada.

As taxas de dose são calculadas usando as seguintes equações (IKEYA, 1993) :

$$D_{\beta} = C_U D_{U-\beta} + C_{Th} D_{Th-\beta} + C_k D_{k-\beta} \quad (3.13)$$

$$D_{\gamma} = C_U D_{U-\gamma} + C_{Th} D_{Th-\gamma} + C_k D_{k-\gamma}, \quad (3.14)$$

onde C_U , C_{Th} e C_K são as concentrações dos vários radioisótopos e, por exemplo, $D_{U-\beta}$ é a taxa de dose de raios β de ^{238}U . Os valores da taxa de dose anual devida aos raios β ($D_{U-\beta}$, $D_{Th-\beta}$ e $D_{K-\beta}$) e raios γ ($D_{U-\gamma}$, $D_{Th-\gamma}$ e $D_{K-\gamma}$) para o equilíbrio radioativo das séries ^{238}U e ^{232}Th desintegração e potássio natural são mostrados na Tabela 3.

Tabela 3 – Taxas de doses anuais para os raios β e γ

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

Adaptado de (IKEYA, 1993)

Para levar em conta o efeito devido à presença de água, é utilizada uma correção com as seguintes equações (IKEYA, 1993):

$$D_{\alpha}' = \frac{D_{\alpha}}{\left(1 + \frac{1,49W}{100-W}\right)} \quad (3.15)$$

$$D_{\beta}' = \frac{D_{\beta}}{\left(1 + \frac{1,25W}{100-W}\right)} \quad (3.16)$$

$$D_{\gamma}' = \frac{D_{\gamma}}{\left(1 + \frac{1,14W}{100-W}\right)} \quad (3.17)$$

onde D_{α} , D_{β} e D_{γ} são calculados como a taxa de dose anual sem a presença de água e W denota o conteúdo de água (porcentagem em peso) nos solos circundantes. A quantidade de água contida no sedimento é determinada pela pesagem das amostras antes e após a secagem. O efeito das partículas alfa não foi considerado no cálculo, porque a superfície da concha foi atacada por tratamento químico que removeu a camada afetada pelas partículas alfa liberadas pelos sedimentos circundantes nas conchas.

3.12 Cálculo da Idade

Depois de determinar a chamada dose acumulada, D_{ac} , no qual foi observado que a D_{ac} é a dose de radiação que as amostras recebem desde o início até o momento em que foram coletadas para a datação. E as amostras circundantes que contêm elementos radioativos que emitem raios alfa, beta e gama (AITKEN, 1985). É preciso medir o conteúdo de ^{238}U , ^{232}Th e ^{40}K nas amostras circundantes. A partir do conhecimento de seu conteúdo em radionuclídeos, calcula-se a dose de radiação por ano que irradiou as amostras, a chamada taxa de dose anual natural (D_{an}). A equação da idade é a razão da dose acumulada pela dose anual:

$$Idade = \frac{Dose\ acumulada\ (Gy)}{Dose\ Anual\ (\frac{Gy}{ano})} \quad (3.18)$$

3.13 Radiocarbono

Os principais problemas em muitos campos científicos não podem ser declarados ou resolvidos sem referência à cronologia. Por muitos anos, os cientistas vêm desenvolvendo métodos de contagem de tempo, e, como esses são refinados, tornando-se mais precisos e úteis. No entanto, os inúmeros sistemas atuais têm limitações significativas e é frequentemente difícil correlacionar um sistema com outro. Mais tarde, avanços foram realizados em grande parte através da combinação de conhecimento em vários campos. A datação por anéis de árvores, por exemplo, baseia-se na coordenação de conhecimentos astronômicos, meteorológicos e botânicos. Novamente, o sistema de datação desenvolvido pela análise de pólen, palinologia para uso em novo nome, depende da geologia, botânica, arqueologia, limnologia e assim por diante. Embora o valor desses sistemas não deva ser minimizado, é claro que os limites de materiais básicos utilizáveis impedem que isso se torne universalmente útil (JOHNSON et al., 1951).

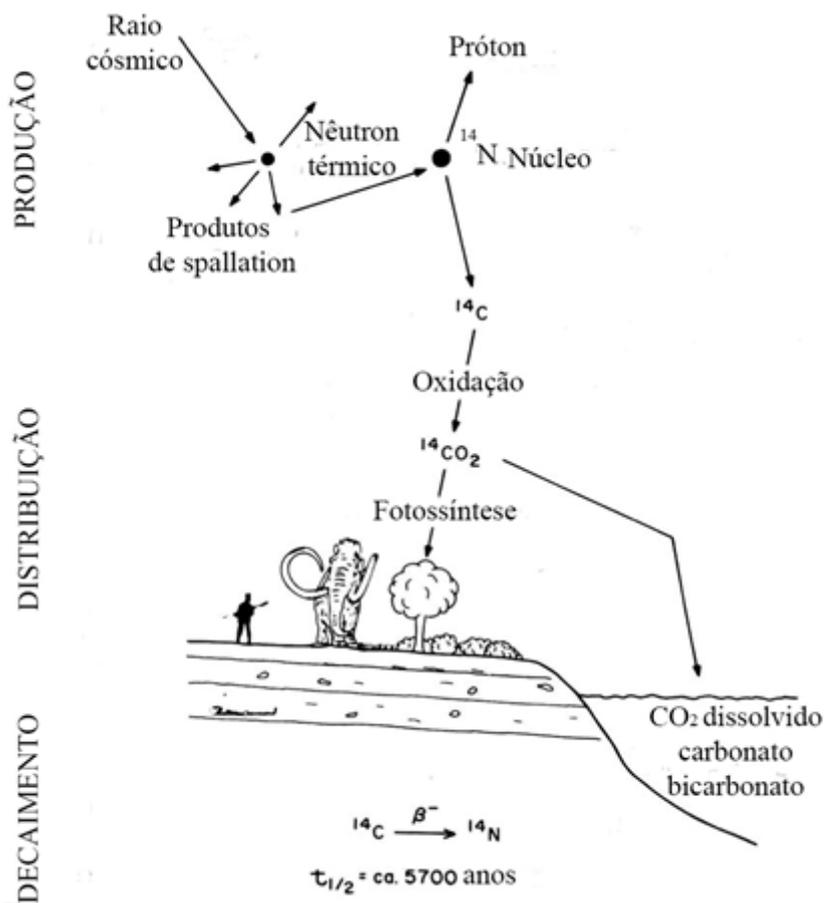
Em 1908, o ano em que o físico Antoine Henri Becquerel, um descobridor da radioatividade, nasceu nos Estados Unidos da América, Willard F. Libby, que, por sua profunda pesquisa no campo da química geral, receberia o Prêmio Nobel em 1960. Dr. Libby é o autor do método cronológico de radiocarbono. Quando o Dr. W. F. Libby estudou quimicamente os resíduos de esgoto da cidade de Baltimore, Estados Unidos da América, ele descobriu a presença de elementos radioativos e descobriu que eles eram de origem orgânica, tanto de vegetais quanto de animais e de humanos. O estudo metódico dos vestígios descobertos abriu diante do Dr. Libby todas as possibilidades de um enigma. De que maneira os restos orgânicos, vegetais ou animais acumularam elementos radioativos? A resposta foi dada por Caborno 14, descoberto nos tempos pré-históricos. A diferença entre esses dois tipos de carbono é evidente em comparação com os sensíveis dispositivos dos laboratórios (DUPUY, 1967).

Os compostos que contêm carbono são amplamente distribuídos de várias formas pelos diversos ambientes da Terra. Esses materiais são alternados entre os vários reservatórios de carbono em diferentes escalas de tempo, influenciada pela energia solar. Esse processo inclui a operação de dois principais sistemas de interação: (1) um ciclo fotossintético envolvendo a fixação do dióxido de carbono atmosférico em materiais vegetais, uma incorporação de uma pequena porção disso, no tecido animal e subsequente decomposição e (2) a ciclagem nos oceanos e nos principais sistemas lacustres de várias espécies químicas (dióxido de carbono-carbonato-bicarbonato). Vários processos geológicos, incluindo a deposição de carbonatos em sedimentos e atividade vulcânica, também estão envolvidos na operação do ciclo do carbono (TAYLOR, 1987)

O carbono apresenta três isótopos, dos quais dois são estáveis (^{12}C e ^{13}C) e um instável (^{14}C). A concentração de ^{14}C é cerca de 10^{-12} vezes menor que a do ^{12}C , em

todas as plantas, animais vivos, e carbonatos dissolvidos nos oceanos (AITKEN, 1970; TAYLOR, 1987). Essa concentração, que se permanece quase constante, representa o nível de equilíbrio entre o decaimento radioativo do ^{14}C e sua produção. A produção natural de ^{14}C é um efeito secundário do bombardeio de raios cósmicos na alta atmosfera. Após a produção, é oxidado para formar $^{14}\text{CO}_2$. Nesta forma, o ^{14}C é distribuído por toda a atmosfera da Terra. A maior parte é absorvida nos oceanos, enquanto uma pequena porcentagem se torna parte da biosfera terrestre, pelo processo de fotossíntese é incorporado pelas plantas e então sendo dispersado diretamente pelos animais através da ingestão destas plantas. Quando um ser vivo morre, o ciclo de carbono cessa. Uma vez que os processos metabólicos cessam (morte de um animal ou planta), o isótopo ^{14}C é radioativo, ocorre o decaimento dos átomos presentes no organismo morto no decorrer dos anos, possibilitando determinar quantos anos se passaram desde a sua morte. Portanto, sabendo o número de átomos de ^{14}C presente numa determinada quantidade de matéria, associado à meia-vida de ^{14}C , que é de 5700 anos, pode-se estabelecer uma data para o fim da cadeia do carbono na amostra (Figura 30). A idade do radiocarbono de uma amostra é baseada na medição do conteúdo residual de ^{14}C (TAYLOR, 1987; LIBBY, 1955).

Figura 30 – Base do método de radiocarbono: produção, distribuição e decaimento do carbono 14

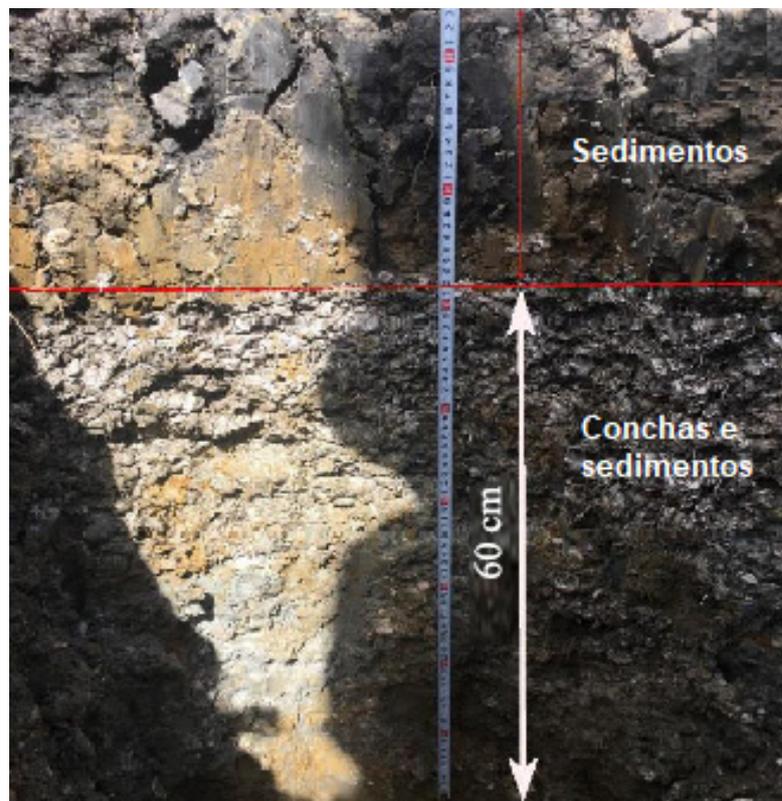


Adaptado de (LIBBY, 1955)

4 Materiais e Métodos

No presente trabalho, foram datados conchas e quartzo dos sedimentos coletados. As conchas datadas, são conchas coletadas da parede do açude (Figura 2) do Pântano da Malhada e da Reserva de Tauá (Figura 4). A Figura 31 mostra que a parede do poço possui duas partes, a primeira camada, perto da superfície, compreende sedimentos sem conchas, a segunda com uma espessura de 60 cm contendo grande número de conchas e sedimentos.

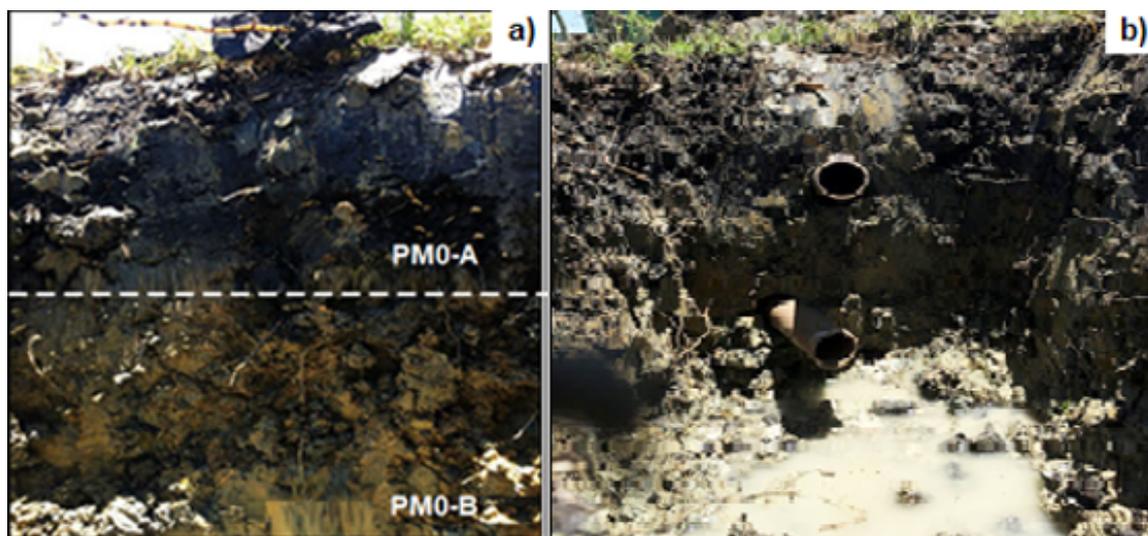
Figura 31 – Parede do açude mostrando as diferentes camadas de conchas e sedimentos



Autora da dissertação

Os sedimentos foram coletados no mesmo sítio do açude, porém o material foi coletado um pouco distante do açude, para não correr o risco de a terra ter sido mexida e conseqüentemente ter recebido luz. A coleta de amostras de sedimentos foi feita horizontalmente, os tubos foram inseridos em superfícies verticais, em diferentes camadas (Figura 32), evitando que as amostras coletadas tivessem contato com a luz solar. Para um registro mais preciso foram registradas as coordenadas geográficas dos locais de coleta das amostras e a profundidade em que cada amostra foi coletada horizontalmente com os tubos de PVC (Tabela 4).

Figura 32 – (a) Parede da coleta do PM0-A e PM0-B, (b) introdução do cano de PVC para a realização da coleta dos sedimentos



Autora da dissertação

Tabela 4 – Descrição das amostras coletadas para o estudo presente.

Amostra	Local	Latitude	Longitude	Profundidade em relação à superfície	Tipo de material
PM3	Açude	-22,754868	-41,998245	70 cm	Conchas e sedimentos
PM2	Açude	-22,754873	-41,998201	50 cm	Conchas e sedimentos
PM1	Açude	-22,724903	-41,998195	20 cm	Conchas e sedimentos
RT5	Reserva de Tauá	-22,754114	-41,997975	25 cm	Conchas e sedimentos
RT3	Reserva de Tauá	-22,754110	-41,997971	15 cm	Conchas e sedimentos
RT2	Reserva de Tauá	-22,754099	-41,997970	10 cm	Conchas e sedimentos
PM0-B	Açude	-22,754789	-41,997937	5 cm	Sedimentos
PM0-A	Açude	-22,754868	-41,998245	10 cm	Sedimentos

Autora da dissertação

Para se entender melhor como foi realizada a coleta, a Figura 33 ilustra as diferentes camadas que existem no sítio onde se situa o Açude do Pântano da Malhada. Existe grama por todo o sítio, abaixo da grama vem a primeira camada que é um sedimento com coloração preta, a segunda camada é um sedimento que tem coloração mais clara, depois vem a camada de conchas com sedimentos. Essa camada foi dividida em três partes para identificar as respectivas idades.

Figura 33 – Demonstração das diferentes camadas dos materiais que foram coletados para realizar as datações de conchas e sedimentos do Pantano da Malhada. Foi introduzido um cano de PVC horizontalmente em uma parede vertical para coletar cada camada.



Autora da dissertação

A Figura 34 ilustra a Reserva de Tauá, que diferentemente do Açude do Pântano da Malhada, não possui grama e sim um afloramento de conchas em volta de uma pequena quantidade de sedimentos. A camada de conchas foi dividida em 3 partes, abaixo da camada de conchas existe camada de sedimentos, que não foram coletados para realizar datação.

Figura 34 – Demonstração das diferentes camadas dos materiais que foram coletados para realizar as datações de conchas da Reserva de Tauá. Foi introduzido um cano de PVC horizontalmente em uma parede vertical para coletar cada camada .



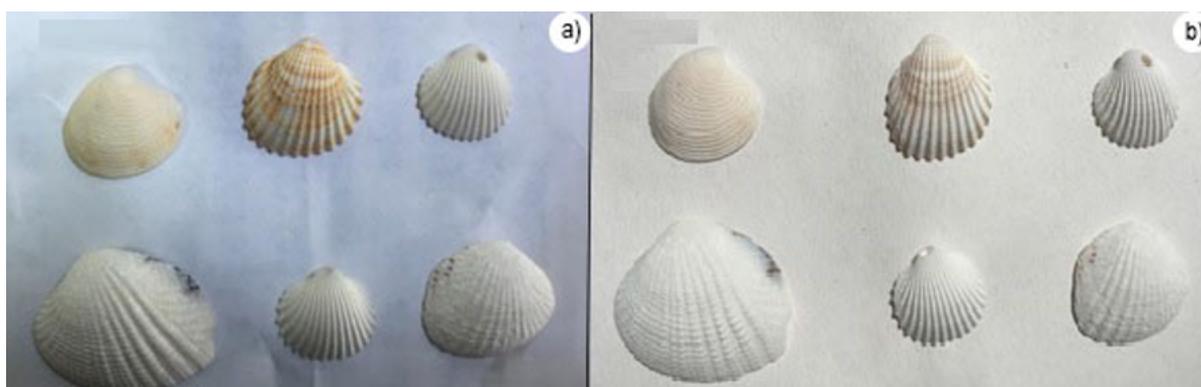
Autora da dissertação

4.1 Preparação das amostras

4.1.1 Conchas

Todo o procedimento de lavagem e preparo para as medições de Ressonância Paramagnética Eletrônica foram realizadas na Universidade de Palermo (Palermo/Itália), em um estágio financiado pela Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado de São Paulo (FAPESP) com Bolsa Estágio de Pesquisa no Exterior (BEPE). Para definir o melhor procedimento de lavagem química das conchas, foram utilizadas conchas coletadas na Itália (conchas sicilianas), devido à quantidade de conchas coletadas do Brasil (e levadas para Palermo) não era suficiente para poder sacrificá-las nesse procedimento. Como primeiro passo, utilizou-se o procedimento relatado na literatura de Engin et al. (2006) para definir a primeira escolha do tipo de ácido e concentração. As conchas foram lixiviadas com uma solução de ácido acético 0,5%_(V/V) por 1 h para remover a porção da superfície que sofria irradiação pelas partículas alfa liberadas pelos radioisótopos presentes no interior do sedimento e depois limpas com água destilada. Nesse procedimento aparentemente não mudou a cor da superfície da casca nem a espessura. Portanto, depois as mesmas conchas foram lavadas, lixiviadas com ácido acético 5%_(V/V) por 30 minutos, depois limpas com água destilada. Como resultado, o ácido reagiu com a concha, alterando a cor da superfície, removendo a cor, como mostrado na Figura 35

Figura 35 – a) Conchas antes de serem lavadas com ácido acético. b) Conchas lavadas com ácido acético 5%_(v/v).

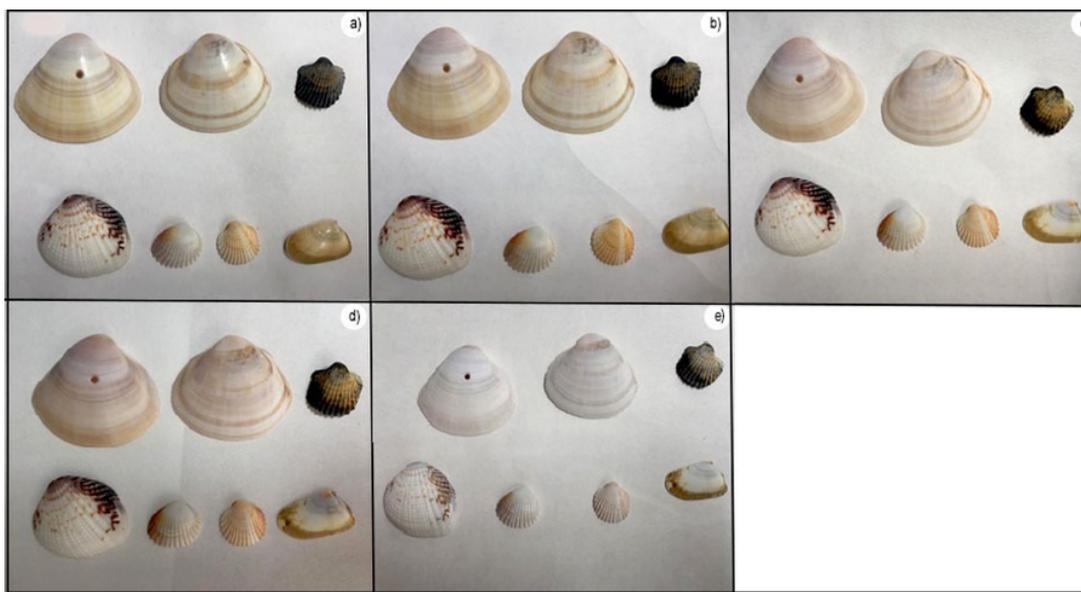


Autora da dissertação

O segundo teste foi realizado com outras conchas da Sicília, que foram lavadas com diferentes concentrações de ácido e por diferentes durações de tempo. As conchas foram lavadas com ácido acético 0,5%_(V/V) por 1 hora e depois com ácido acético com uma concentração de 5%_(V/V) por 30 min. Utilizando a mesma solução de ácido acético 5%_(V/V), as conchas foram colocadas novamente dentro da solução por mais 30 min. Após técnicas de lavagem com diferentes concentrações de ácido, as conchas foram

lavadas com água destilada e secas a uma temperatura de 40 °C para observar a mudança de cor após serem atacadas pelo ácido (Figura 36).

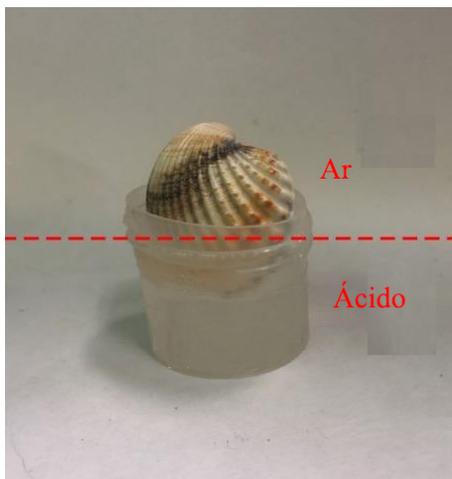
Figura 36 – a) Conchas antes de executar o procedimento de lavagem. b) Tratamento com ácido acético a 0,5%_(V/V) por 1 h. c) Tratamento com ácido acético a 5%_(V/V) por 30 min. d) Tratamento com ácido acético a 5%_(V/V) na mesma solução por outros 30 min. e) Conchas após a realização do procedimento de lavagem e secagem a uma temperatura de 40 °C.



Autora da dissertação

O terceiro passo para escolher o procedimento de lavagem das conchas foi definir o tipo de ácido e sua concentração. Ikeya (1993) menciona que, para atacar a superfície da concha, é melhor usar ácido acético que o HCl. Ambos os dois ácidos foram usados para estender esta nossa investigação. Em uma proveta, apenas metade da concha foi imersa no interior da solução com ácido de interesse para poder identificar a diferença de cor após o ataque do ácido (Figura 37). Foram utilizadas diferentes concentrações de ácido acético e HCl: 0,5%, 2,5%, 5% e 10%_(V/V). Cada procedimento de lixiviação química dura uma hora.

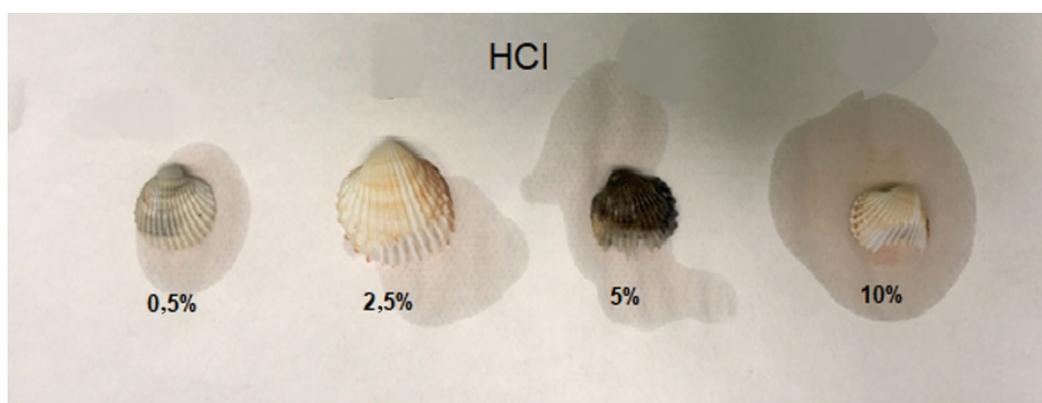
Figura 37 – Posição da concha dentro de um béquer com ácido para verificar o efeito do ataque químico, meia concha é imersa em solução ácida e a outra metade está fora



Autora da dissertação

Após uma hora, as conchas foram lavadas com água destilada e secas. A Figura 38 mostra como as conchas foram modificadas após serem atacadas com HCl. As experiências com soluções de HCl nas concentrações de 2,5%, 5% e 10%_(V/V) dissolveu a concha, fazendo com que a concha desaparecesse.

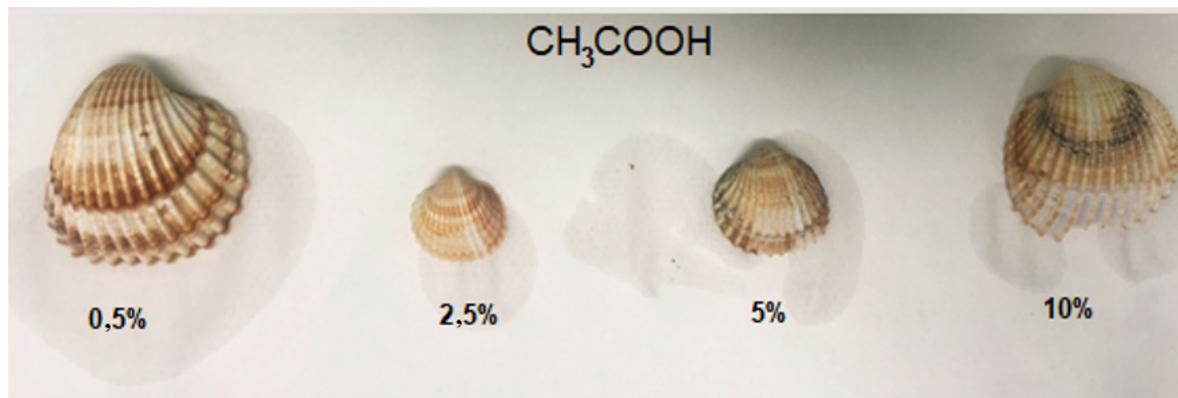
Figura 38 – Conchas lavadas com diferentes concentrações de HCl (0,5%, 2,5%, 5% e 10%_{V/V}).



Autora da dissertação

A Figura 39 mostra o resultado do ataque das conchas com diferentes concentrações com ácido acético. A concentração de 0,5%_(V/V) não induziu diferença de coloração visível a olho nu; no entanto, a concentração de 10%_(V/V) derreteu a concha, sendo um valor muito alto para atacar uma concha fina. A concentração de 2,5%_(V/V) e a concentração de 5%_(V/V) produziram uma mudança de cor nas conchas sem eliminar muita massa.

Figura 39 – Conchas lavadas com diferentes concentrações de ácido acético (0,5%, 2,5%, 5% e 10% v/v).



Autora da dissertação

O ácido acético foi o ácido escolhido, com a concentração de 2%_(v/v), na seção 5 será abordado o motivo da escolha. As amostras PM1, PM2, PM3, RT2, RT3 e RT5 foram lavadas quimicamente com ácido acético 2,5%_(v/v). Em seguida, as amostras foram trituradas com almofariz e pistilo de ágata e peneiradas para reter grãos de 80 a 180 μm . Os grãos retidos foram condicionados com 0,5% de ácido acético por alguns minutos para remover o sinal de defeito na superfície em $g = 2.0002$ causado pela pressão na moagem (VICHADID et al., 2007). Depois foram lavados com água destilada e secos a uma temperatura de 40 °C.

Cada amostra foi dividida em alíquotas, aproximadamente de 300 a 500 mg, e irradiadas com doses entre 10 Gy e 120 Gy para reconstrução da dose acumulada (D_{ac}). Uma alíquota não foi irradiada para a leitura da RPE natural, para determinar a quantidade dos defeitos produzidos durante o tempo em que ficou no campo amostral.

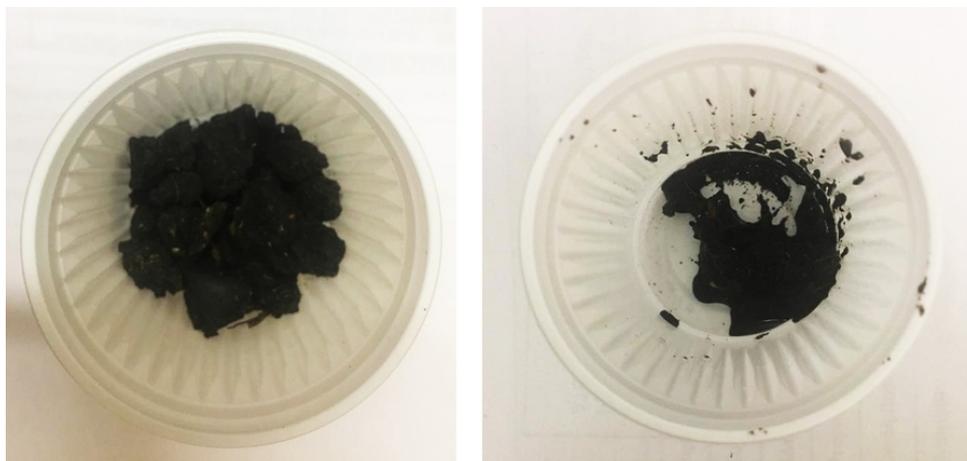
4.1.2 Sedimentos

Na primeira tentativa de extrair somente os grãos de quartzo dos sedimentos coletados, foram realizados tratamentos químicos, passando por uma sequência de lavagem em ambiente com luz vermelha de baixa intensidade em uma solução de H_2O_2 37%_(v/v) para remover as impurezas orgânicas. Entretanto, ocorreu muita dificuldade para a extração do quartzo, surgindo dúvidas se os sedimentos realmente continham quartzo. A segunda tentativa de ver se tinha quartzo nos sedimentos coletados foi de usar um pouco dos sedimentos para realizar um teste com uma peneira de 75 μm , lavando-as em água corrente.

Cerca de 13,02 g da amostra PM0-A foi pesada em cadinho e em seguida levadas à lavagem dentro de uma peneira de 75 μm , após a lavagem o material foi pesado novamente com a massa final de 3,09 g (Figura 40). Com a massa final da amostra foi feito tratamento químico da amostra para a extração do quartzo com H_2O_2

e foi obtido menos de 10% de quartzo.

Figura 40 – Teste experimental com a amostra do tubo PM0-A, com a massa inicial antes de lavar e a massa final depois de realizar a lavagem em água corrente.



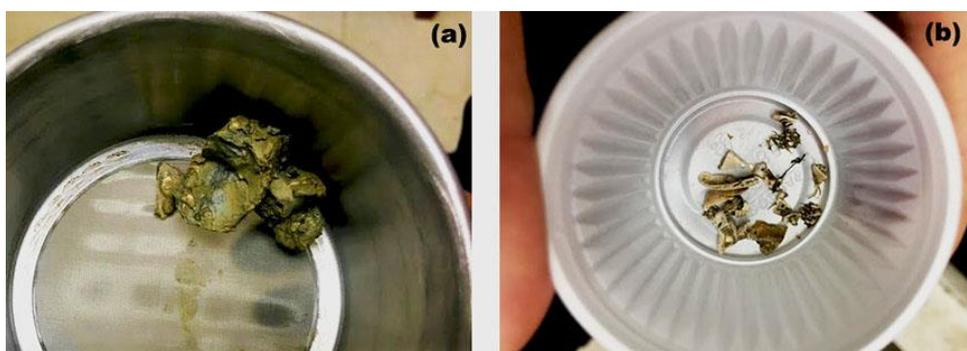
Massa inicial: 13,02 g

Massa final: 3,09 g

Autora da dissertação

Cerca de 10,33 g da amostra PM0-B foi pesada em cadinho e em seguida levada à lavagem com uma peneira de 75 μm ; após a lavagem, o material foi pesado novamente com a massa final de 0,77 g (Figura 41). Entretanto, a massa final resultou apenas de fragmentos de conchas e algumas raízes, não sobrando nada para tratamento químico, ocorrendo uma dúvida se nesse sedimento tinha quartzo e, se tivesse, o quartzo teria uma gramatura $< 80 \mu\text{m}$.

Figura 41 – Teste experimental com a amostra do tubo PM2, com a massa inicial antes de lavar e a massa final depois de realizar a lavagem em água corrente.



Massa inicial: 10,33 g

Massa final: 0,77 g

Autora da dissertação

Como o material continha muito produto orgânico, foi utilizada a amostra do tubo inteiro para a realização da lavagem em água corrente. O processo foi iniciado com a eliminação de produtos orgânicos presentes nas amostras PM0-A e PM0-B, deixando-os

em água corrente dentro de uma peneira de 80 μm de diâmetro até o desaparecimento visual do composto. Para finalizar a eliminação dos produtos orgânicos as amostras foram imersas em H_2O_2 27%_(V/V); posteriormente, as amostras foram tratadas com uma solução de HF 23%_(V/V) por uma hora, para eliminar o efeito de partículas alfas da superfície. Por fim, as amostras foram tratadas com HCl 18%_(V/V) para remover resíduos de carbonato por duas horas (TATUMI et al., 2006). Entre cada tratamento químico, as amostras foram lavadas com água destilada. Depois de finalizadas as lavagens químicas, as amostras foram secas a uma temperatura de 40 °C. As amostras foram trituradas com almofariz e pistilo de ágata e peneiradas para reter grãos de 80 a 180 μm . Para as medidas TL, cada amostra foi dividida em alíquotas, cerca de 40 mg cada, e irradiadas com doses que variam entre 5 Gy a 150 Gy para reconstrução da dose acumulada (D_{ac}). Para o estudo do LOE foi aplicado o protocolo SAR (The Single Aliquot Regenerative dose). Vale ressaltar que todo o processo foi realizado em temperatura ambiente e com luz vermelha de baixa intensidade, de modo a não prejudicar os resultados da dose acumulada da amostra (ROCCA, 2012).

4.2 Difração de raios-X (DRX)

Com o intuito da determinação das fases cristalinas das conchas, as análises de DRX foram realizadas no Laboratório de Cristalografia, no Instituto de Física, utilizando o aparelho Bruker D8 Discover, utilizando-se radiação $K\alpha$ do cobre ($\lambda = 1,5418 \text{ \AA}$), detector LYNXEYE com 192 canais, varredura entre 2θ de 10 a 90° e velocidade de varredura de 2°/min.

4.3 Fluorescência de raios-X (FRX)

Para fins de caracterização químico-mineralógica das conchas, foi utilizado um fragmento para realizar medições de fluorescência de raios-X (FRX) no Instituto de Física da Universidade de Palermo. O tubo de raios-X foi submetido a uma tensão de 50 kV e corrente de 700 μA . O tempo de irradiação para cada ponto foi de 200 s.

No caso das amostras de sedimentos, foram realizadas análises por espectroscopia de fluorescência de raios-X. Os teores apresentados foram determinados em amostra prensada, na calibração STD-1 (Standardless), relativa à análise sem padrões dos elementos químicos compreendidos entre o flúor e o urânio, em espectrômetro de fluorescência de raios-X, marca Malvern Panalytical, modelo Zetium. Os valores foram normalizados a 100%. A Perda ao Fogo (PF) foi realizada a 1020 °C por 2h.

4.4 Irradiação

4.4.1 Sedimentos

A irradiação dos sedimentos para leituras de TL e LOE foi realizada no Laboratório do Centro de Tecnologia das Radiações (CTR) do Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares (IPEN), utilizando dois tipos de fontes de ^{60}Co : fonte Panorâmica (doses baixas) com uma taxa de dose de 39,4 Gy/h e fonte Gamma Cell (doses altas), com uma taxa de dose de 1,89 kGy/h. As irradiações foram feitas em temperatura ambiente, mas as amostras foram devidamente protegidas da luz, em envelopes de cerca de 40 mg para cada alíquota.

4.4.2 Conchas

A irradiação das conchas para leitura de RPE foi realizada no Departamento de Engenharia da Universidade de Palermo, com fonte de ^{60}Co , irradiador IGS-3, fótons- γ (com energia média de 1,25 MeV). As irradiações foram feitas em temperatura ambiente, em envelopes de cerca de 500 mg para cada alíquota.

4.5 Ressonância Paramagnética Eletrônica (RPE)

Para medir as intensidades do sinal de RPE, as amostras foram registradas em um espectrômetro de pulso RPE Bruker ELExysis E580, com 1 mW de potência sob uma modulação de campo de 100 kHz e uma modulação de amplitude de 0,1 mT.

4.6 Radiocarbono

As amostras de concha foram datadas no Laboratório Beta Analytics em Miami nos Estados Unidos, pelo método de espectrometria por aceleração de massa (AMS, accelerator mass spectrometry).

4.7 Luminescência Opticamente Estimulada (LOE)

Foi utilizado o leitor RISO TL/LOE, modelo DA-20, do Departamento de Ciências do Mar do Instituto de Saúde e Sociedade da Unifesp – Campus Baixada Santista, o equipamento está equipado para estimular a amostra com luz azul, verde ou infravermelha, utilizando para a detecção o filtro Hoya U-340. Esse equipamento está acoplado a uma fonte beta $^{90}\text{Sr}/^{90}\text{Y}$ com uma taxa de irradiação de 0,089 Gy/s para eventual exposição das amostras estudadas.

4.8 Termoluminescência (TL)

Para realizar as leituras TL foi utilizado um equipamento Harshaw TL Reader model 4500 do laboratório Lacifid (Laboratório de Cristais Iônicos, Filmes Finos e Datação), o equipamento está equipado com dois tubos fotomultiplicadores, os quais podem medir os sinais luminescentes de maneira independente. O leitor é controlado pelo software WinREMS que foi adquirido junto com o próprio equipamento. A taxa de aquecimento utilizada para todas as leituras foi de 4 °C/s.

4.9 Fonte-UV

Para a realização do ajuste TL-residual, foi utilizada no laboratório Lacifid a lâmpada de Xenônio (Xe) (Oriental Instruments - modelo 6427 60W), que simula a exposição solar, a energia controlada de 800 mJ. A distância da amostra para a luz ultravioleta é de 65 cm. Foram separadas várias alíquotas e cada alíquota foi exposta à luz UV em diferentes tempos de 5 min a 200 min.

4.10 Espectroscopia Gama

Para a determinação da taxa de dose anual (D_{an}), no laboratório Lacifid, foi separado cerca de 20 g de sedimento em potes de plástico para cada amostra. As amostras foram pesadas antes e depois de secarem, o teor de água contida no sedimento foi determinado, utilizado nas correções do cálculo da dose anual (D_{an}). Para conchas considera-se, além da taxa de radiação ambiental proveniente do solo e raios cósmicos (Dose Externa), a taxa de radiação da própria concha (Dose Interna). A determinação da D_{an} foi realizada pela espectroscopia Gama com um detector de Ge hiperpuro da Camberra.

4.11 Estudo de compatibilidade

Para comparar os resultados das idades obtidas, foi realizado um estudo de compatibilidade das idades obtidas em cada técnica. Os resultados de RPE foram comparados com os de Radiocarbono e os resultados de TL foram comparados com os de LOE.

$$Z = \left(\frac{a^1 - a^2}{\sqrt{\sigma_1^2 - \sigma_2^2}} \right) \quad (4.1)$$

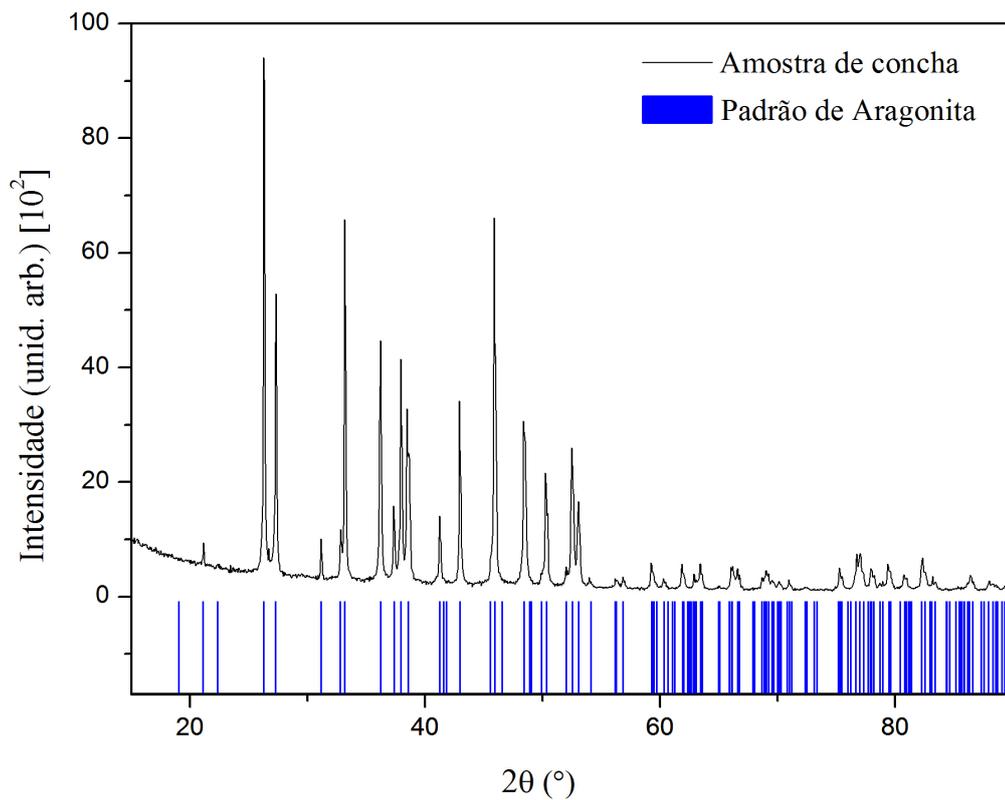
Onde a^1 e a^2 são os resultados das idades que estão sendo comparados e σ_1^2 e σ_2^2 são os desvios padrões. Se o resultado do cálculo for até 3σ os resultados são compatíveis, passando de 3σ os resultados são incompatíveis.

5 Resultados e Discussão

5.1 Difração de raios-X (DRX)

O difratograma de raio X obtido da amostra de concha está apresentado na Figura 42. Na amostra analisada, o carbonato de cálcio é o constituinte principal da fase cristalina, sendo a concha composta por estrutura cristalina de aragonita (linha azul indica sinais característicos da aragonita). A aragonita é uma das formas trimórficas do CaCO_3 ; diferente da calcita e da veterita, a aragonita é menos comum e menos estável que a calcita com pressão e temperatura elevadas (IKEYA, 1993). Skinner (1988) explica que, como a datação por termoluminescência requer aquecimento de amostras, a instabilidade térmica da aragonita torna o método TL inadequado. Consequentemente, o melhor método neste caso para datar é a Ressonância Paramagnética Eletrônica (RPE).

Figura 42 – Espectro experimental de DRX de amostras de conchas na forma de pó (linha preta) e espectro do padrão de cristais de Aragonita (linha azul).



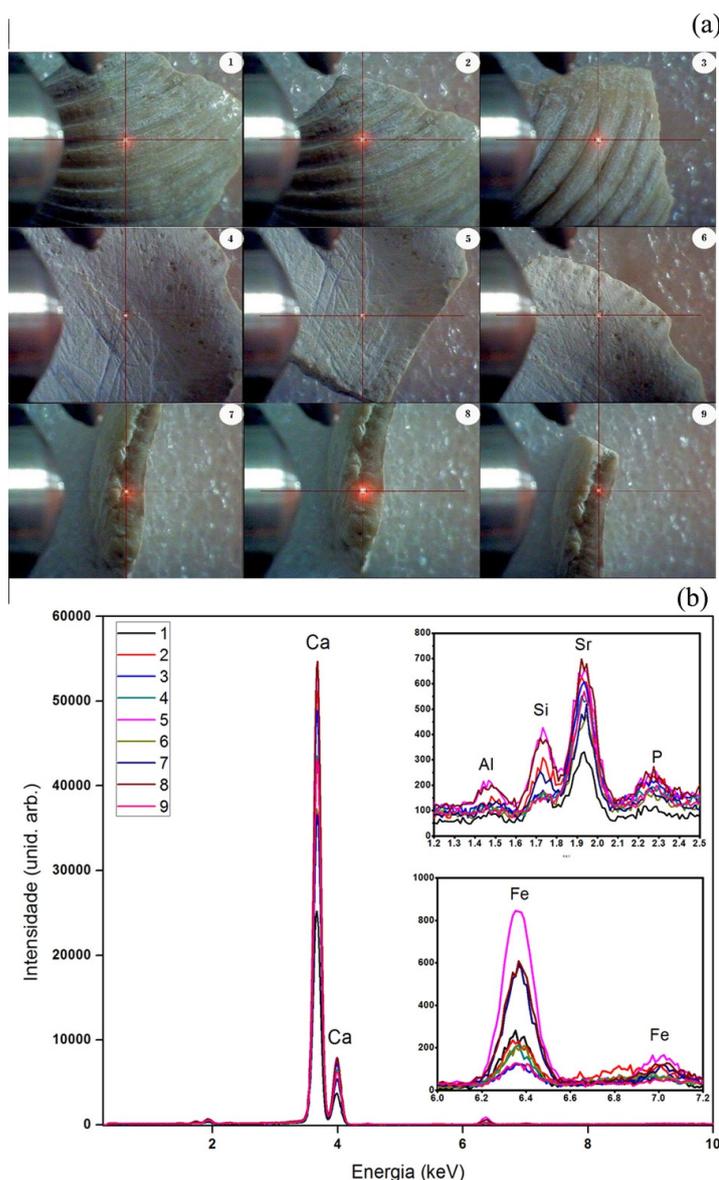
Autora da dissertação

5.2 Fluorescência de raios-X

5.2.1 Estudo da composição das conchas

A técnica de fluorescência de raios X permitiu investigar a composição de alguns elementos químicos presentes na concha. Como mostrado na Figura 43 (a), nove pontos diferentes do fragmento de concha foram analisados. Os espectros obtidos foram interpretados pelo software Artax presente na instrumentação, estimando as intensidades características dos raios-X para os elementos, Ca, Fe, Al, Si, Sr e P na Figura 43 (b).

Figura 43 – (a) Fotos das conchas com os 9 pontos selecionados para a realização da fluorescência de raios X (b) Espectro de fluorescência de raios X obtido para os diferentes pontos da concha.



É importante identificar os elementos constituintes na concha para definir a preparação da amostra. Por exemplo, Ikeya (1993) menciona o problema do manganês presente no interior da concha para realizar medições de RPE pelo fato do Mn^{2+} paramagnético mascarar sinais radicais induzidos por radiação. Como pode ser visto na Figura 43 (b), o Mn não está presente ou o Mn ou estão abaixo do nível de detecção do equipamento. O Mn não consegue entrar na rede cristalina da aragonita, só na calcita. Esse resultado corrobora com o resultado de DRX, que indicou que a concha é formada de aragonita, esse é um bom resultado para o nosso estudo, pois, não temos um centro paramagnético que modifique o sinal RPE devido a espécies induzidas por radiação e útil para datar.

5.2.2 Estudo da composição dos sedimentos

É de grande importância avaliar as características químicas da estrutura do sedimento. A avaliação da concentração química das amostras de sedimento nas diferentes áreas de captação foi feita utilizando-se análise de fluorescência de raios X. Os resultados são mostrados na Tabela 5. Pode-se observar que os principais constituintes são a sílica e o óxido de alumínio, seguidos pelo óxido de ferro, óxido de enxofre e óxido de manganês.

Tabela 5 – Valores de concentração de elementos maiores e traços obtidos por FRX, nos sedimentos preto (PM0-A) e as amostras com sedimento cinza (PM0-B)

Amostra (%)	PM0-A	PM0-B	Amostra (%)	PM0-A	PM0-B
Na₂O	0,30	0,21	Fe₂O₃	8,11	9,23
MgO	1,11	0,97	NiO	<0,01	-
Al₂O₃	20,7	22,7	CuO	<0,01	<0,01
SiO₂	40,6	39,9	ZnO	0,02	0,18
P₂O₅	0,14	0,08	Br	0,01	-
SO₃	1,03	2,27	Rb₂O	<0,01	<0,01
Cl	0,09	0,05	SrO	0,02	0,03
K₂O	1,25	1,08	Y₂O₃	<0,01	<0,01
CaO	1,44	3,99	ZrO₂	0,03	0,03
TiO₂	1,28	1,52	Nb₂O₅	<0,01	<0,01
Cr₂O₃	0,03	0,03	BaO	-	0,02
MnO	0,03	0,03	PbO	<0,01	0,02
			PF	23,8	17,7

5.3 Determinação da dose anual

A Tabela 6 apresenta os valores de doses anuais estimados para oito amostras. Os valores das taxas de dose anual foram obtidos somando-se o valor da dose externa de cada amostra com o valor da dose referente aos raios cósmicos. As taxas foram corrigidas devida a quantidade de água no sedimento, resultado o qual foi utilizado nas correções do cálculo da D_{an} . Para estimar a contribuição devida aos raios cósmicos da região, foi utilizado o programa DRAC (*Dose Rate Calculator*), considerando as coordenadas geográficas do local (DURCAN et al., 2015).

Tabela 6 – Concentração de U, Th e K em amostras de sedimentos utilizados para calcular a dose anual das amostras, teor de água (%), raios cósmicos e o resultado da dose anual (D_{an}).

Amostra	^{238}Th (ppm)	^{232}U (ppm)	^{40}K (%)	Água (%)	Raios cósmicos (mGy/ano)	D_{an} (mGy/ano)
PM1	8,01 ± 0,40	1,28 ± 0,08	0,33 ± 0,02	16,2 ± 0,8	0,27	1,27 ± 0,04
PM2	10,06 ± 0,45	2,48 ± 0,14	0,45 ± 0,03	20,6 ± 1,0	0,27	1,64 ± 0,05
PM3	14,43 ± 0,62	2,18 ± 0,13	0,60 ± 0,03	28,7 ± 1,4	0,27	1,75 ± 0,05
RT2	10,27 ± 0,49	1,69 ± 0,11	0,39 ± 0,03	3,9 ± 0,2	0,27	1,76 ± 0,05
RT3	12,60 ± 0,60	2,00 ± 0,14	0,60 ± 0,03	6,0 ± 0,3	0,27	2,14 ± 0,06
RT5	15,31 ± 0,70	3,95 ± 0,22	0,52 ± 0,03	6,4 ± 0,3	0,27	2,70 ± 0,07
PM0-A	17,41 ± 0,74	3,75 ± 0,20	0,87 ± 0,04	21,03 ± 1,1	0,27	2,58 ± 0,06
PM0-B	15,02 ± 0,66	2,43 ± 0,15	0,56 ± 0,03	17,2 ± 0,9	0,27	2,08 ± 0,05

Autora da dissertação

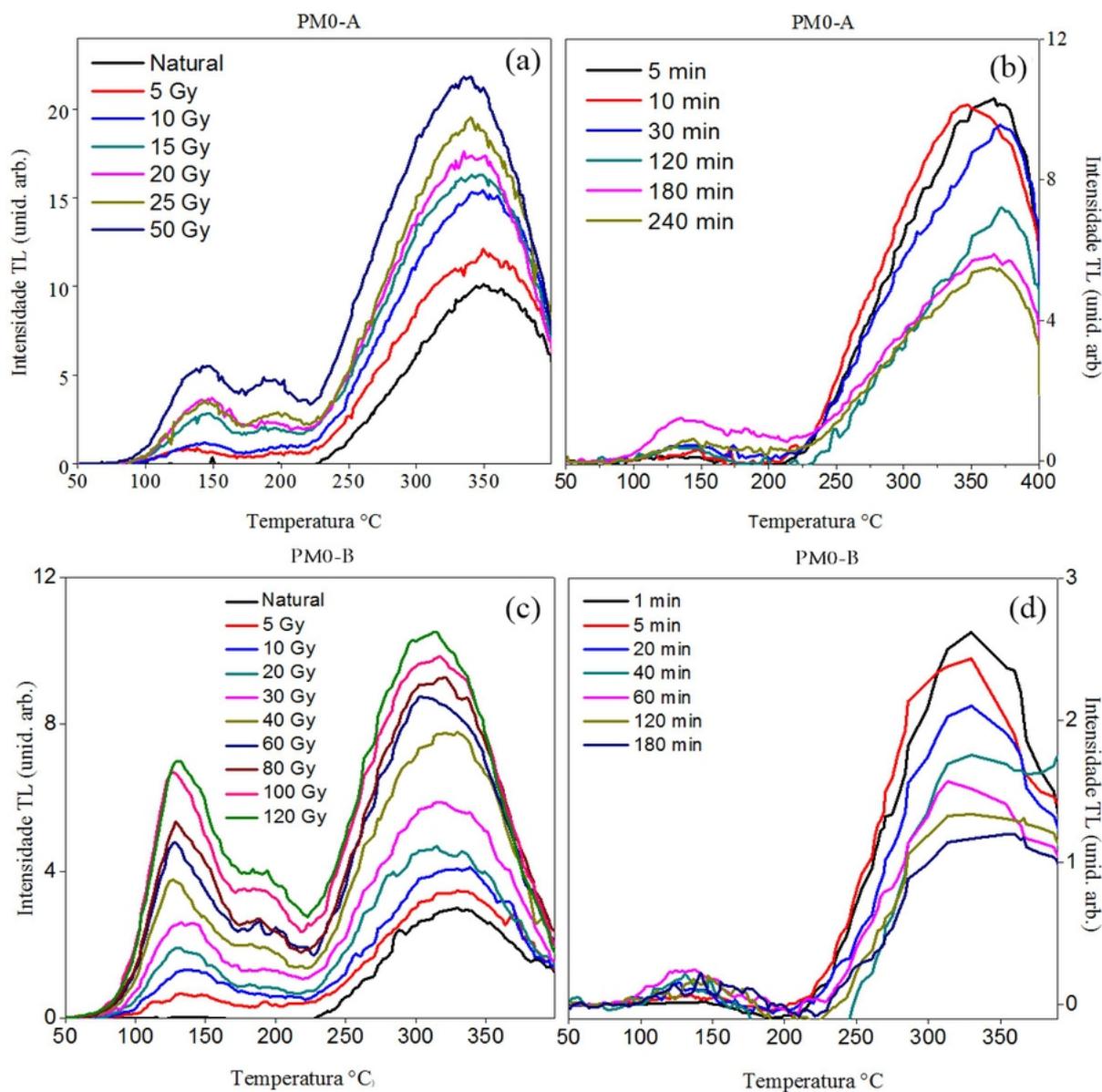
5.4 Termoluminescência

O protocolo MAAD (Multiple Aliquot Additive Dating) foi usado para o cálculo de D_{ac} por TL. A Figura 44(a) representa as curvas de emissão do quartzo da amostra PM0-A e a Figura 44(c) da amostra PM0-B; as curvas de emissão referem-se à amostra natural, isto é, como recebida, e amostras irradiadas com diferentes doses gama. Em ambos os casos foram utilizados o pico de 345 °C que, não sofre decaimento, por milhões de anos, a temperatura ambiente (WATANABE et al., 2006). Esse pico como demonstrado, cresce com a dose.

Após a medição da TL natural, parte das amostras foi exposta à fonte de radiação UV, para saber se o sinal decaiu com a exposição. Nas Figuras 44(b) (para PM0-A) e

44(d) (para PM0-B), foi possível observar a presença de uma resposta TL residual

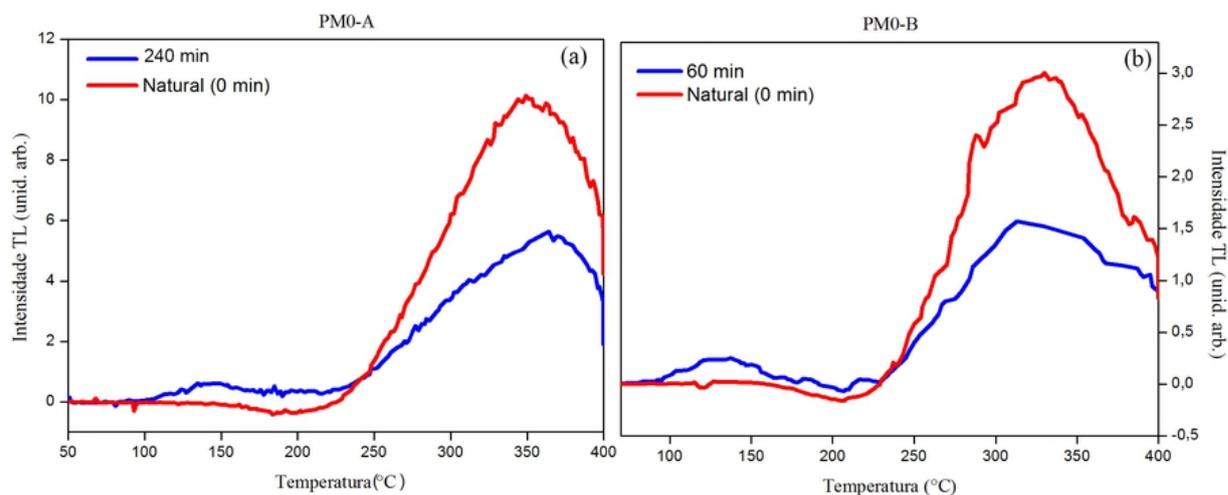
Figura 44 – (a) Curvas de emissão TL em função da dose da amostra PM0-A, (b) Comportamento da intensidade TL com a exposição da radiação UV na amostra PM0-A, (c) Curvas de emissão TL em função da dose da amostra PM0-B, (d) Comportamento da intensidade TL com a exposição da radiação UV na amostra PM0-B.



Autora da dissertação

Comparando o sinal da amostra natural (protegida da luz ambiente), com o sinal que foi exposta à luz UV (Figura 45), nota-se que aparece um pico em temperatura baixa, na faixa entre 100 e 200 °C, produzido pelo fenômeno de fototransferência (AITKEN, 1985). No entanto, o interesse está na faixa entre 300 e 350 °C, no qual ocorreu uma diminuição do sinal de TL.

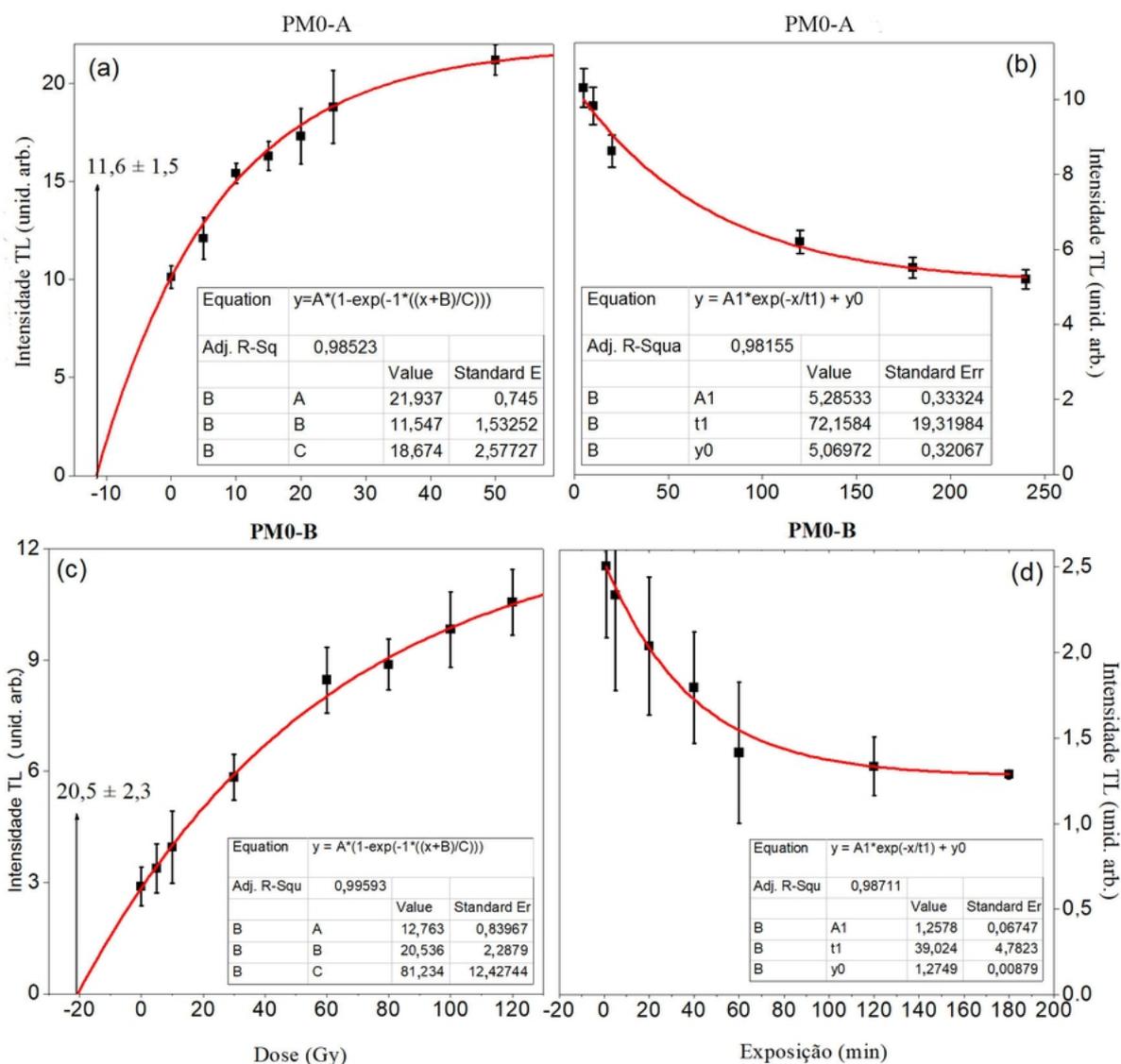
Figura 45 – (a) Comportamento da intensidade TL antes e depois de exposição à lâmpada de UV em 240 min da amostra PM0-A e (b) Comportamento da intensidade TL antes e depois de exposição à lâmpada de UV em 60 min da amostra PM0-B



Autora da dissertação

A dose acumulada corrigida utilizando o valor da TL residual é obtida a partir da Equação (3.12). A partir das curvas de resposta à dose mostrada nas Figuras 44(a) e 44(c), as respectivas doses acumuladas foram estimadas para as amostras PM0-A da Figura 46(a) e PM0-B da Figura 46(c). As Figuras 46(b) e 46(d) mostram respectivamente o decaimento da intensidade TL com a exposição à luz ultravioleta para o pico de 345 °C das amostras PM0-A e PM0-B.

Figura 46 – (a) Curva de calibração obtida através do método de doses aditivas para a amostra PM0-A, (b) Comportamento da Intensidade TL com a exposição à luz UV para apagar o sinal natural do pico em torno de 345 °C da amostra de PM0-A, (c) Curva de calibração obtida através do método de doses aditivas para a amostra PM0-B, (d) Comportamento da Intensidade TL com a exposição à luz UV para apagar o sinal natural do pico em torno de 345 °C da amostra de PM0-B.



Autora da dissertação

A Tabela 7 mostra as idades obtidas por TL para as amostras estudadas.

Tabela 7 – Cálculo da idade sem correção da TL residual e com a correção da TL residual (TL_r).

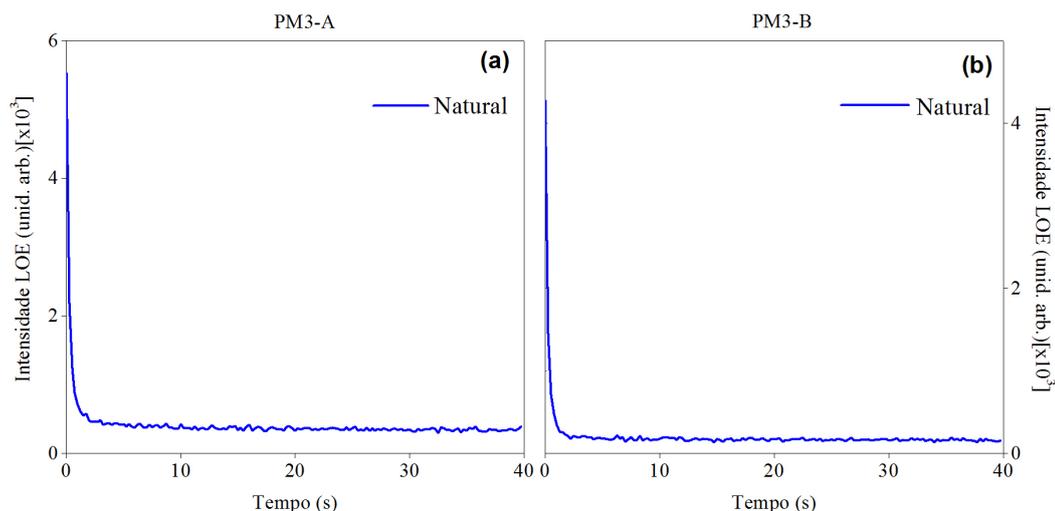
Amostra	D _{an} (mGy/ano)	D _{ac} (Gy)	Idade TL (anos)	Idade corrigida TL _r (anos)
PM0-A	2,58 ± 0,06	11,6 ± 1,5	4489 ± 590	2242 ± 351
PM0-B	2,08 ± 0,05	20,5 ± 2,3	9790 ± 1119	5487 ± 995

Autora da dissertação

5.5 Luminescência Opticamente Estimulada

O protocolo SAR foi aplicado para calcular D_{ac} das amostras analisadas por LOE. A Figura 47 mostra os gráficos correspondentes à contagem dos fótons obtidos ao longo da estimulação por 40 s para o sinal natural de uma alíquota das amostras PM0-A e PM0-B.

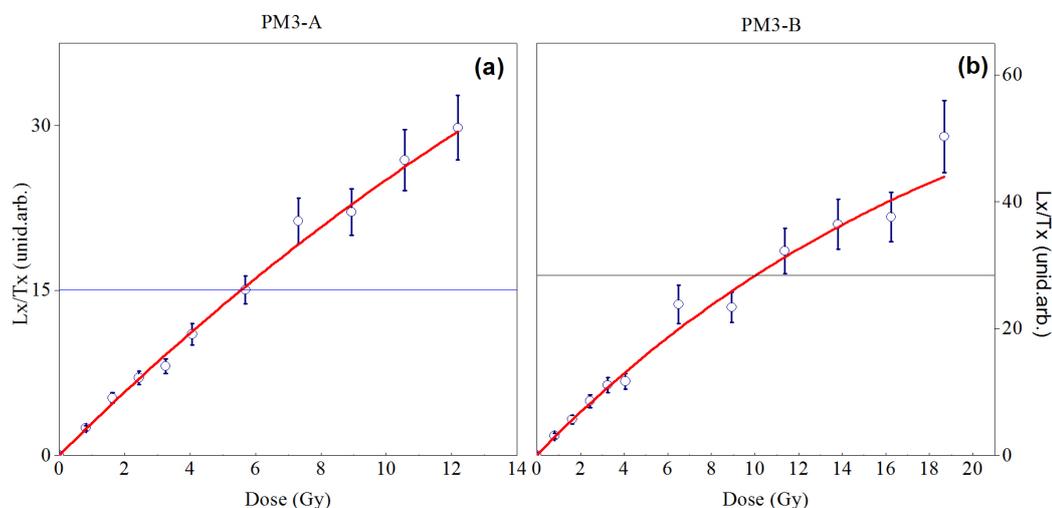
Figura 47 – Sinal LOE natural para as amostras PM3-A (a) e PM3-B(b).



Autora da dissertação

Esse sinal natural mostrado na Figura 47 é padronizado por uma dose-teste e comparado com a curva de dose-resposta adquirida para a mesma alíquota (Figura 48). Considerando o valor da dose teste para normalizar as intensidades LOE, foi realizado um gráfico com a taxa Li/Ti como função de doses irradiada, obtendo a curva de calibração de cada alíquota e obtendo assim a D_{ac} . Um fator importante nas medições LOE é a variação de dose entre as alíquotas de cada amostra, calculadas pelo parâmetro *overdispersion* de distribuição de dados. Um mínimo de 16 alíquotas deve se encaixar nos padrões estabelecidos nos testes de seleção de alíquotas. No caso das análises presentes, 16 amostras passaram no teste. A vantagem do protocolo SAR é que essas alíquotas podem ser identificadas e descartadas do processo de datação. Assim foi possível selecionar um grupo de alíquotas com resposta similar.

Figura 48 – Curvas de Regeneração das amostras PM3-A (a) e PM3-B (b) utilizando o protocolo SAR. A linha azul é a Intensidade LOE Natural



Autora da dissertação

As idades obtidas pelo protocolo SAR estão apresentadas na Tabela 8.

Tabela 8 – Resultado das idades calculadas pelo método LOE

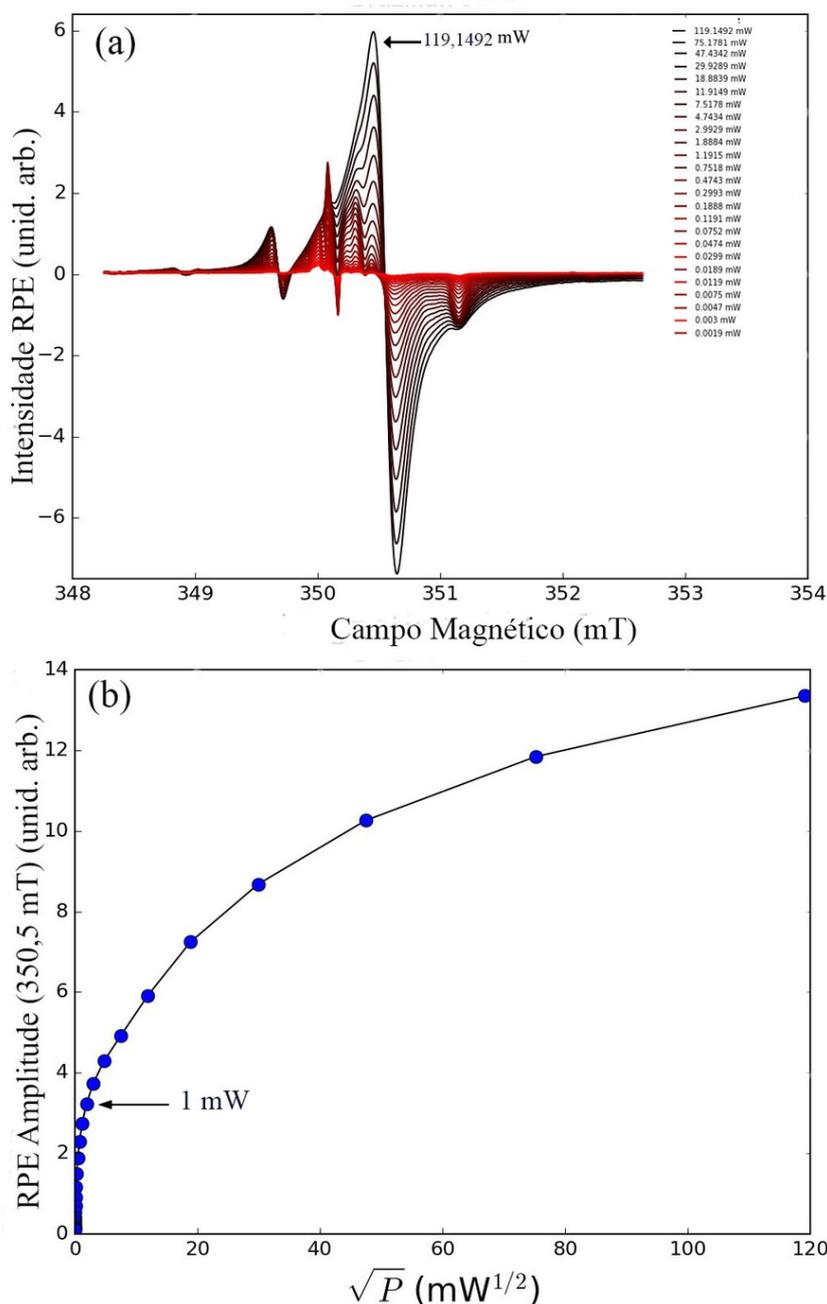
Amostra	D_{an} (mGy/ano)	D_{ac} (Gy)	Idade (anos)
PM3-A	$2,58 \pm 0,06$	$6,1 \pm 0,7$	2364 ± 277
PM3-B	$2,08 \pm 0,05$	$10,8 \pm 0,7$	5192 ± 359

Autora da dissertação

5.6 Ressonância Paramagnética Eletrônica

Esses experimentos foram realizados no Departamento de Física e Química “Emilio Segrè” da Universidade de Palermo. Inicialmente foram realizados testes para se obter um espectro RPE que mostrasse uma boa resolução, para uma determinada configuração dos parâmetros do equipamento, planejando obter o melhor valor da potência das micro-ondas e modulações. A escolha da potência de micro-ondas é importante, porque permite encontrar um compromisso entre aumentar a proporção sinal-ruído e evitar a saturação do sinal. Para isto foram realizadas 25 diferentes medições em uma concha irradiada com 30 Gy, variando o campo de micro-ondas de 0,002 até 120 mW (Figura 49).

Figura 49 – (a) Os Espectros de RPE adquiridos em vários valores de potência de micro-ondas da concha irradiada a 30 Gy b) Curva de calibração da amplitude pico a pico do espectro RPE da concha.



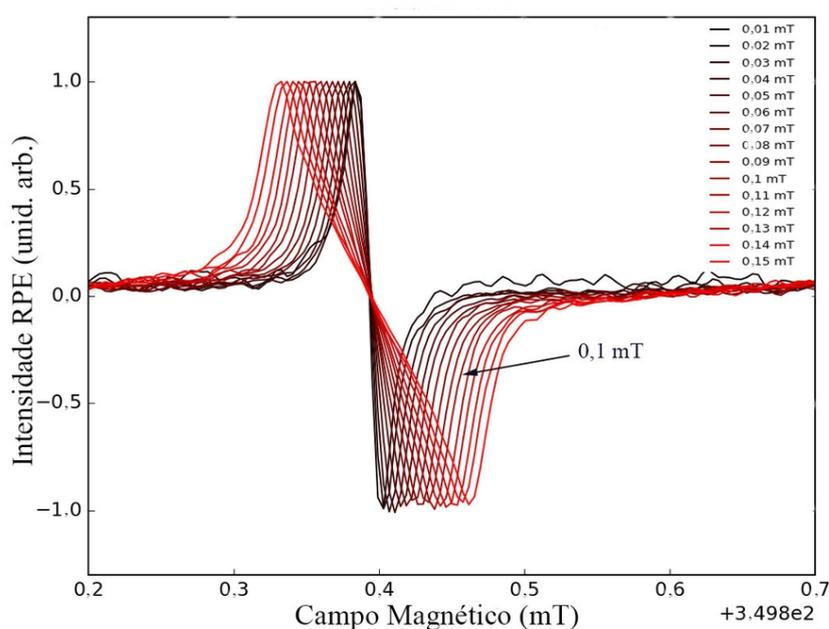
Autora da dissertação

A intensidade relativa do sinal aumentou à medida que a potência de micro-ondas aumentou, embora para valores de potência acima de 4 mW seja observado um comportamento de saturação. Os valores de potência para os quais a saturação de micro-ondas não ocorre, o valor da potência escolhida de micro-ondas para fins de datação foi de 1 mW.

A escolha da amplitude de modulação foi realizada tentando aumentar a sensibilidade e a relação sinal/ruído. No entanto, deve-se sublinhar que valores de amplitude

de modulação muito altos envolvem uma distorção do espectro que não poderia ser ideal para a reconstrução da dose. Foram realizadas 15 diferentes medições em uma concha irradiada com 30 Gy, variando de 0,01 até 0,15 mT. As amplitudes dos espectros foram normalizadas e ampliadas (Figura 50), com o propósito de mostrar a distorção conforme aumenta o valor da modulação.

Figura 50 – Espectros de RPE normalizados, adquiridos em vários valores de modulações da concha irradiada a 30 Gy.

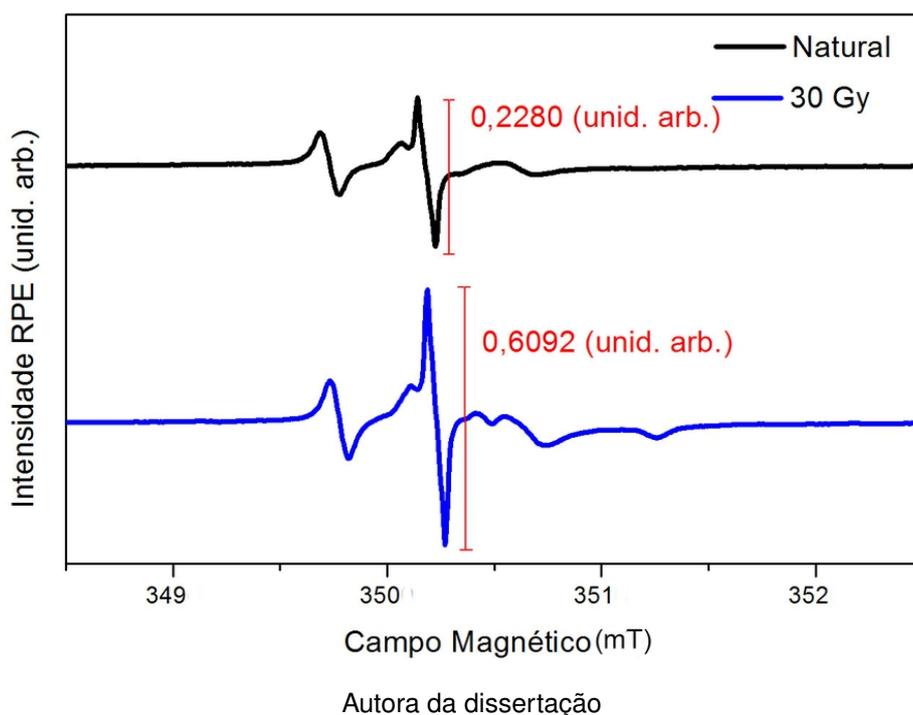


Autora da dissertação

Com o aumento da amplitude de modulação os espectros tornou-se mais largo. Portanto, para melhorar a relação sinal/ruído, mas tentando evitar uma distorção excessiva do espectro, foi escolhido um valor de amplitude de modulação de 1 G (0,1 mT). Portanto, para melhorar a relação, sinal/ruído, mas tentando evitar uma distorção excessiva do espectro, foi escolhido um valor de amplitude de modulação de 1 G (0,1 mT).

A Figura 51 mostra o comportamento dos espectros adquiridos com potência de micro-ondas de 1 mW e amplitude de modulação de 0,1 mT da amostra não irradiada e a amostra irradiada com uma dose de 30 Gy.

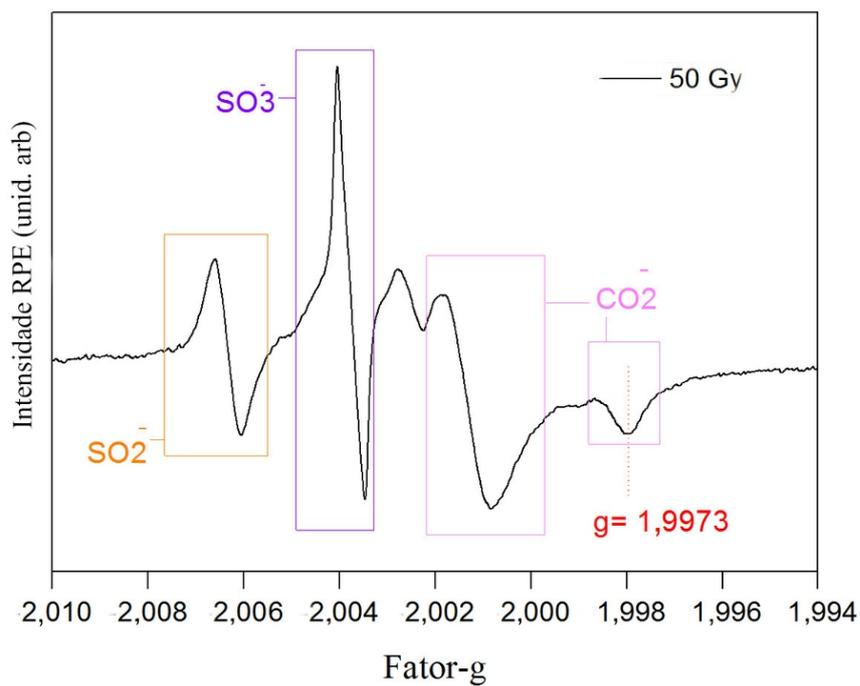
Figura 51 – Espectros de RPE da concha adquiridos com potência de microondas de 1 mW e modulação de 0,1 mT. Amostra não irradiada e amostra irradiada com dose de 30 Gy.



Esses resultados indicam que as intensidades dos picos de RPE da amostra aumentam com a dose adicionada e o sinal é sensível à radiação, conforme descrito na literatura (IKEYA, 1993).

O espectro RPE da amostra de concha, após o tratamento químico e irradiado com dose de 50 Gy, é mostrado na Figura 52. Nas conchas analisadas, foram encontradas características típicas da aragonita. O sinal com $g = 2,0057$ está relacionado ao SO_2^- de rotação livre, $g = 2,0031$ está relacionado ao SO_3^- isotrópico, $g = 2,0007$ está relacionado ao CO_2^- de rotação livre e o $g = 1,9973$ está relacionado ao CO_2^- ortorrômbico (IKEYA, 1993) O sinal usado para a datação é aquele em $g = 1,9973$.

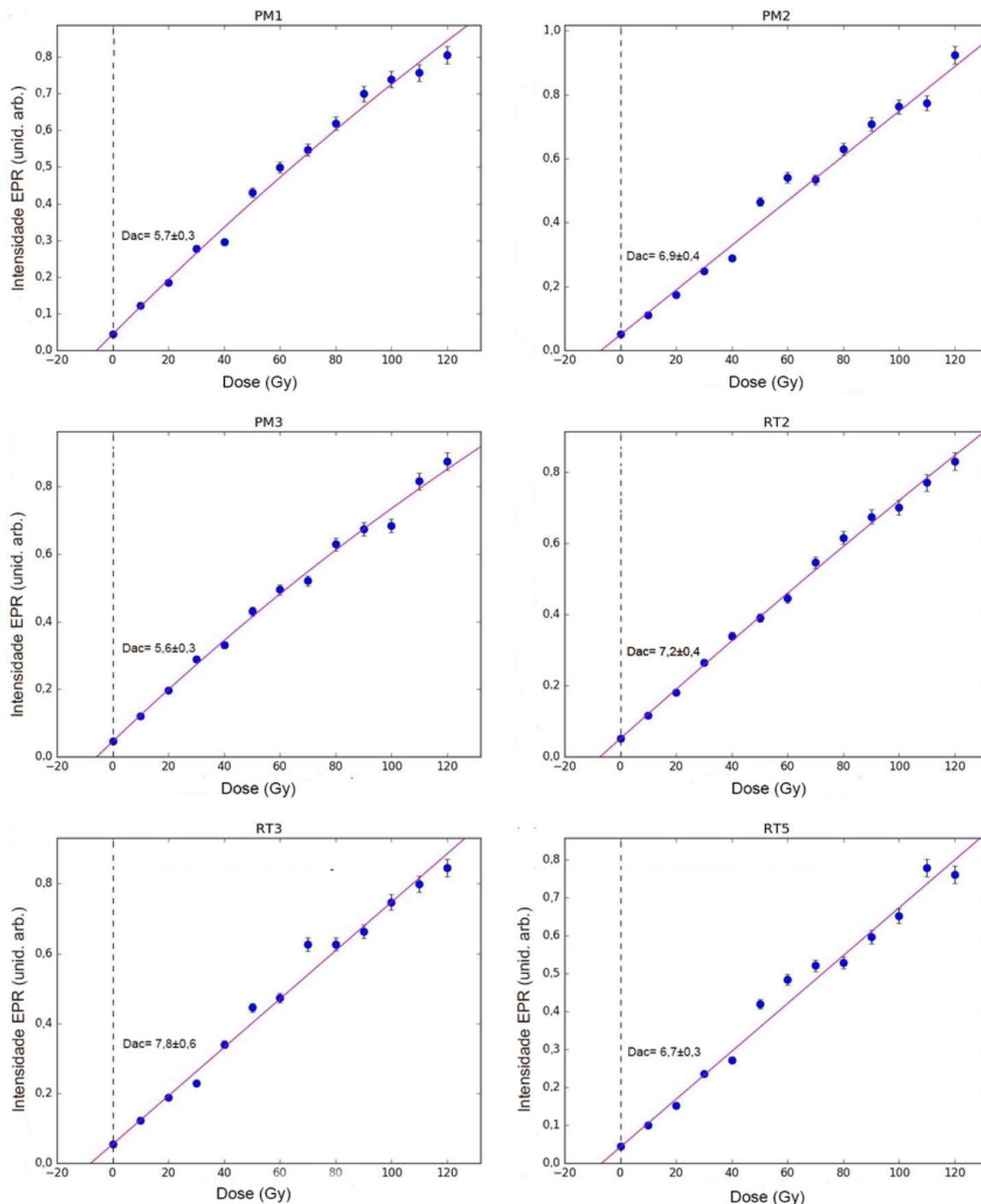
Figura 52 – Espectro de RPE da amostra de concha irradiada com 50 Gy.



Autora da dissertação

A partir das curvas do sinal de RPE versus valores de dose, as respectivas D_{ac} foram estimadas para cada amostra, essas curvas foram ajustadas com a Equação (3.11). Os valores das doses acumuladas foram obtidos e apresentados em cada gráfico da Figura 53.

Figura 53 – Curvas de crescimento com a dose em amostras de conchas: PM1, PM2, PM3, RT2, RT3 e RT5. Dados experimentais (bolas azuis) e as curvas de melhor ajuste (linhas rosas). A interseção das curvas de melhor ajuste com o eixo x fornece os valores da dose acumulada.



Autora da dissertação

A Tabela 9 mostra as idades obtidas por RPE para as amostras estudadas.

Tabela 9 – Resultado das idades usando o método RPE

Amostra	D_{an} (mGy/ano)	D_{ac} (Gy)	Idade (anos)
PM1	$1,27 \pm 0,04$	$5,7 \pm 0,3$	4490 ± 270
PM2	$1,64 \pm 0,05$	$6,9 \pm 0,4$	4200 ± 270
PM3	$1,75 \pm 0,05$	$5,6 \pm 0,3$	3200 ± 200
RT2	$1,76 \pm 0,05$	$7,2 \pm 0,4$	4090 ± 260
RT3	$2,14 \pm 0,06$	$7,8 \pm 0,6$	3650 ± 300
RT5	$2,70 \pm 0,07$	$6,7 \pm 0,3$	2480 ± 130

Autora da dissertação

5.7 Radiocarbono

As datações das amostras foram realizadas pelo Laboratório Beta Analytic Radiocarbon Dating, em Miami/Estados Unidos, por meio do método de carbono-14 AMS (*Accelerator mass spectrometry*), em conchas de moluscos, e produziu resultados de 5900 ± 30 anos A.P (PM3) e 5500 ± 30 anos A.P (PM1).

5.8 Idades

A Tabela 10 mostra os resultados obtidos utilizando as técnicas de RPE e radiocarbono, e o nível de significância no qual foi realizado um estudo da compatibilidade dos resultados. Pode-se observar que os valores de idades por RPE são menores que os determinados por radiocarbono. Vários são os fatores que podem ocasionar esse desvio. É necessário avaliar a diferença dos parâmetros utilizados para realizar a datação, no caso das conchas analisadas não foi usada a mesma concha para as diferentes técnicas e sim a mesma camada que foi coletada horizontalmente em uma parede vertical com o tubo de PVC; no caso da técnica, é necessário um miligrama de amostra ou até menos para realizar a datação. A pequena quantidade de amostra necessária para análise pode permitir amostragens mais seletivas, mas isso implica que os resultados podem depender da parte da concha selecionada. Na análise de RPE, foi necessário selecionar uma quantidade significativa de conchas da mesma camada para obter a quantidade de massa necessária para serem separadas, irradiadas e medidas.

Um outro fator que pode afetar as idades obtidas das conchas, no caso do método RPE, é o teor de água. Como a água é um agente atenuante, a presença de água no local onde estavam as conchas poderia proteger a concha da irradiação externa do sedimento ao redor. Para realizar essa correção, o sedimento foi pesado antes e após a secagem e o valor da diferença de massa foi corrigido com as Equações (3.15), (3.16) e (3.17). No entanto, deve-se enfatizar que a quantidade de água na região não é a mesma durante 365 dias por ano, embora seja conhecida como Pântano da Malhada. Foram realizadas cinco visitas técnicas na região, dessas cinco visitas, duas falharam em coletar amostras devido à imensa quantidade de água na região que não permitiu que a camada de concha fosse encontrada. Na Reserva de Tauá, as amostras foram coletadas apenas uma vez, porque o local foi transformado em um lago e não foi possível obter mais conchas. Observando a Tabela 10, nota-se que para o PM3 (camada de concha e sedimentos mais profunda), a dose anual é maior que a dose anual do PM1 (camada de conchas e sedimentos mais rasa); se isso permaneceu constante ao longo dos anos, a dose acumulada do PM3 seria maior que a dose acumulada do PM1, mas, ao contrário disso, a dose acumulada tem uma diferença mínima entre elas; o mesmo seria para as amostras RT-5 e RT-2.

Tabela 10 – Idades obtidas utilizando as técnicas de RPE e Radiocarbono para as amostras de conchas e estudo da compatibilidade

Amostra	RPE (anos)	Radiocarbono (anos)	Nível de significância
PM1	4490 ± 270	5500 ± 30	4 σ
PM2	4200 ± 270		
PM3	3200 ± 200	5900 ± 30	14 σ
RT2	4090 ± 260		
RT3	3650 ± 300		
RT5	2480 ± 130		

Autora da dissertação

A Tabela 11 mostra os resultados obtidos utilizando as técnicas de TL e os resultados utilizando a técnica LOE e o nível de significância, no qual foi realizado um estudo da compatibilidade dos resultados. As idades foram obtidas dividindo-se o valor da dose acumulada de cada amostra pela sua respectiva taxa de dose anual. As idades são proporcionais às profundidades de coleta. A Figura 32 mostra que existe uma diferença de coloração nas camadas PM0-A e PM0-B, e os resultados das idades são proporcionais às profundidades de coleta; no caso, o PM0-A seria a última camada

a se formar no Pântano da Malhada, sendo conseqüentemente a mais nova.

Tabela 11 – Idades obtidas utilizando as técnicas de TL e LOE para as amostras de sedimentos e estudo da compatibilidade

Amostra	TL (anos)	LOE (anos)	Profundidade em relação a superfície	Nível de significância
PM0-A	2242 ± 351	2364 ± 277	5 cm	1 σ
PM0-B	5487 ± 995	5192 ± 359	10 cm	1 σ

Autora da dissertação

6 Conclusão

A análise de fluorescência de raios-X dos sedimentos antes da lavagem mostrou o composto dióxido de silício SiO_2 nas proporções de 40,6% e 39,9% para as amostras PM0-A e PM0-B respectivamente. Houve uma dificuldade maior de extrair o quartzo devido aos muitos produtos orgânicos na amostra, necessitando adicionar a lavagem das amostras em água corrente antes de começar o processo da lavagem química das amostras para ajudar na retirada de produtos orgânicos. As amostras obtidas foram suficientes para a realização da datação pelas técnicas de LOE e TL. A composição das amostras obtidas por Fluorescência de Raios X das conchas revelam a presença de Ca, Fe, Al, Si, Sr e P, e o mais importante para a técnica de RPE foi a falta de presença de Mn na amostra, pois o Mn^{2+} paramagnético mascara o espectro das conchas induzidos por radiação.

Foram encontradas dose anuais de 1,27 até 2,70 mGy/ano. Nas amostras PM1, PM2, PM3, RT2, RT3 E RT5 observou-se que a dose anual aumentava de acordo com a profundidade, mas no caso das amostras de PM0-A e PM0-B a dose anual não aumentou com a profundidade. A amostra com a coloração preta (PM0-A) tem mais teor de Tório, Urânio e Potássio do que a de coloração cinza amarelado (PM0-B).

Os resultados de DRX identificou a concha como sendo composta por cristais aragonita, o que viabilizou o uso da datação por RPE. Posteriormente, uma análise extensa e precisa foi realizada sobre o efeito da lavagem química em termos de tipologia e concentração de ácido a ser usado para remover a camada externa de conchas afetadas por partículas alfa; o CH_3COOH com concentração de 2,5%_(v/v) foi escolhida.

Para comparar as idades obtidas pelos métodos de TL e LOE, e comparar as idades obtidas pelos métodos RPE e radiocarbono foi realizado teste de compatibilidade. Os testes mostraram que os resultados de TL e LOE são compatíveis e os resultados de RPE e Radiocarbono não são compatíveis.

As idades obtidas pelos métodos de TL, LOE, Radiocarbono e RPE indicaram que a formação do nível do mar no passado corresponde ao período Holoceno, concordando com o trabalho de CASTRO et al. (2014).

7 Trabalhos Futuros

- Datação dos sítios vizinhos, que contém vestígios de conchas.
- Estudo da concentração de água do local durante o ano, para obter um melhor resultado de idade RPE.

Referências

- AITKEN, M. J. Dating by Archaeomagnetic and Thermoluminescent Methods. **Philosophical Transactions of the Royal Society of London. Series A, Mathematical and Physical Sciences**, v. 269, p. 77 – 88, 12 1970.
- AITKEN, M. J. **Thermoluminescence Dating**. xi. London: London Academic, 1985. 359 p.
- AITKEN, M. J. **An introduction to optical dating: The dating of Quaternary sediments by the use of photon-stimulated luminescence**. xi. New York: Oxford science publications, 1998. 267 p.
- ALMEIDA, S.; SAMPAIO, J. Calcário e Dolomito. In: ALMEIDA, S.; SAMPAIO, J. (Ed.). **Rochas e Minerais Industriais**. Rio de Janeiro: CETEM, 2008. v. 2, cap. 16, p. 363 – 387.
- BAILEY, R. Towards a general kinetic model for optically and thermally stimulated luminescence of quartz. **Radiation Measurements**, n. 33, p. 17 – 45, 2001.
- CANO, N. F.; TURBIANI-FILHO, I. T.; GENNARI, R. F.; MUNITA, C. S.; SOUZA, M. C.; ANGULO, R. J.; WATANABE, S. TL dating of sediments from Ilha do Mel, Brazil. **Quaternary International**, v. 306, p. 137 – 145, 2013.
- CASTRO, J.W.A; KENITIRO SUGUIO; JOSÉ C.S. SEOANE; ALINE M. DA CUNHA; FABIO F. DIAS. Sea-level fluctuations and coastal evolution in the state of Rio de Janeiro, southeastern Brazil. **Anais da Academia Brasileira de Ciências**, v. 86, n. 2, p. 671 – 683, 2014.
- CHEN, R.; PAGONIS, V. Optically Stimulated Luminescence (OSL). In: CHEN, R.; PAGONIS, V. (Ed.). **Thermally and Optically Stimulated Luminescence: A simulation approach**. Nova Jersey: John Wiley & Sons,, 2011. cap. 7, p. 143 – 192.
- CHEN, R. R.; McKEEVER, S. W. S. **Theory of Thermoluminescence and Related Phenomena**. Singapore World Scientific River Edge, N.J., 1997. II. 559 p.
- CUNHA, A. M. da; CASTRO, J. W. de A.; DIAS, F. F. A importância da preservação das acumulações bioclásticas da Planície Costeira do Rio Una, Municípios de Cabo Frio e Armação dos Búzios, RJ, Brasil. **Anuário do Instituto de Geociências**, v. 35, n. 1, p. 58 – 67, 2012.
- DUPUY, D. H. **El metodo cronológico del carbono catorce, sus aportes a la historia y sus limitaciones respecto a la prehistoria**. Lima Talleres Gráficos del Colegio Unión, 1967. 192 p.
- DURCAN, J. A.; KING, G. E.; DULLER, G. A. T.; DURCAN, J. A.; KING, G. E. DRAC: Dose rate and age calculator for trapped charge dating. **Quaternary Geochronology**, v. 28, p. 54 – 61, 2015.
- ENGIN, B.; KAPAN-YEŞİLYURT, S.; TANER, G.; DEMIRTAŞ, H.; EKEN, M. ESR dating of Soma (Manisa, West Anatolia - Turkey) fossil gastropoda shells. **Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms**, v. 243, n. 2, p. 397 – 406, 2006.

FARIAS, T. M. de B. **Estudo das Propriedades Termoluminescentes e de Absorção Óptica de Oito Variedades de Quartzo**. 2008. 81 p. Tese (Física) — Instituto de Física, Universidade de São Paulo.

HUHEEY, J.; KEITER, E.; KEITER, R. **Inorganic Chemistry: Principles of Structure and Reactivity**. 4.º ed. New York: Harper Collins, 1993.

IKEYA. **New Applications of Electron Spin Resonance: Dating, Dosimetry and Microscopy**. Singapore: World Scientific, 1993. 500 p.

JOHNSON, F.; ROBERTS, F. H.; HEIZER, R. F.; GRIFFIN, J. B.; WEBB, W. S.; RITCHIE, W. A.; JACOBSEN, T. Radiocarbon Dating a Report on the Program to Aid in the Development of the Method of Dating. **Memoirs of the Society for American Archaeology**, Salt Lake City, Utah Society for American Archaeology, n. 8, p. 1 – 65, 1951.

KITTEL. **Introduction to Solid State Physics**. 3. ed. New York: John Wiley & Sons,, 1967. 456 p.

LIBBY, W. **Radiocarbon Dating**. 2. ed. Chicago: University of Chicago Press, 1955. 175 p.

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

MARTIN, L.; FLEXOR, J.; SUGUÍO, K. Enregistrement des périodes de fortes et faibles énergies à l'embouchure d'un fleuve: le cas du rio Paraíba do Sul (Brésil): implications climatiques. **Comptes Rendus de l'Académie des Sciences de Paris**, v. 10, p. 661 – 664, 1984.

MARTIN, L.; SUGUIO, K.; FLEXOR, J.; AZEVEDO, A. **Mapa Geológico Quaternário Costeiro dos Estados do Paraná e Santa Catarina, escala 1:200.000**. Brasília: Série Geologia n.28, Seção Geológica Básica n.18, 1988. 40 p.

MASCARENHAS, S.; HASEGAWA, A.; TAKESHITA, K. EPR Dosimetry of bones from Hiroshima A-bomb site. **Bulletin of the American Physical Society**, New York, v. 18, n. 4, p. 579 – 579, 1973.

McKEEVER, S. W. S. **Thermoluminescence of Solids**. New York: Cambridge Cambridgeshire New York Cambridge University Press, 1985. 376 p.

MIYAMOTO, M. **Estudo e Aplicação da Dosimetria Termoluminescente na Datação**. 1973. Dissertação (Física) — Instituto de Física, Universidade de São Paulo.

MURRAY, A. S.; ROBERTS, R. G. Measurement of the equivalent dose in quartz using a regenerative-dose single-aliquot protocol. **Radiation Measurements**, v. 29, n. 5, p. 503 – 515, 1998.

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.

RANDALL; WILKINS. Phosphorescence and electron traps-I. The study of trap distributions. **Proceedings of the Royal Society of London. Series A. Mathematical and Physical Sciences**, London, v. 184, n. 999, p. 365 – 389, 1945.

- ROCCA, R. R. **Estudo dos centros luminescentes de cristais de quartzo aplicados à datação de sedimentos por Luminescência Opticamente Estimulada**. 2012. 128 p. Tese (Doutorado) — Instituto de Física, Universidade de São Paulo.
- SHRIVER, D.; ATKINS, P.; LANGFORD, C. **Inorganic Chemistry**. 2. ed. University Press, Oxford, 1994.
- SILVA, D. **Resíduos Sólidos da Malacocultura Caracterização e Potencialidade de Utilização de Conchas de Ostras (*Crassostrea gigas*) e Mexilhão (*Perna perna*)**. 2007. 136 p. Dissertação (Engenharia Ambiental) — Centro Tecnológico da Universidade Federal de Santa Catarina.
- SILVA, D.; DEBACHER, N.; CASTILHOS, A.; ROHERS, F. Caracterização físico-química e microestrutural de conchas de moluscos bivalves provenientes de cultivos da região litorânea da ilha de Santa Catarina. **Química Nova**, v. 33, n. 5, p. 1053 – 1058, 2010.
- SKINNER, A. Dating of marine aragonite by electron spin resonance. **Quaternary Science Reviews**, v. 7, n. 3-4, p. 461 – 464, 1988.
- TATUMI, S. H.; GOZZI, G.; YEE, M.; OLIVEIRA, V. I. de; SALLUN, A. E. M.; SUGUIO, K. Luminescence dating of quaternary deposits in geology in Brazil. v. 119, n. 1-4, p. 462 – 469, 2006.
- TAYLOR, R. E. **Radiocarbon Dating: An Archaeological Perspective**. xxi. Orlando: Orlando Academic Press, 1987. 212 p.
- VICHAIDID, T.; YOUNGCHUAY, U.; LIMSUWAN, P. Dating of aragonite fossil shell by ESR for paramagnetic species assignment of Mae Moh basin. **Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms**, v. 262, n. 2, p. 323 – 328, 2007.
- VILLWOCK, J.; TOMAZELLI, L.; LOSS, E. Geology of the Rio Grande do Sul coastal province. **International Symposium on Sea-Level Changes and Quaternary Shorelines**, p. 79 – 97, 1986.
- WATANABE, S.; TATUMI, S. H.; FARIAS, T. M. D. B.; SOUZA, S. D. O.; GENNARI, R. F.; KUNZL, R.; FARIAS, D. S. E. de. Testes de confiabilidade dos métodos de datação por termoluminescência (TL) e luminescência opticamente estimulada (OSL). **Revista do Museu de Arqueologia e Etnologia**, n. 15-16, p. 383 – 391, 2006.
- WEDEPOHL, K. **Geochemistry**. New York: Holt, Rinehart & Winston, 1972.
- WEISS, I.; TUROSS, N.; ADDADI, L.; WEINER, S. Mollusc larval shell formation: amorphous calcium carbonate is a precursor phase for aragonite. **Journal of Experimental Zoology**, v. 293, n. 5, p. 478 – 491, 10 2002.
- WINTLE, A.; MURRAY, A. A review of optically stimulated luminescence characteristic and their relevance in single-aliquot regeneration dating protocol. **Radiation Measurements**, v. 414, p. 369 – 391, 2006.
- WINTLE, A. G.; HUNTLEY, D. J. Luminescence dating: laboratory procedures and protocols. **Radiation Measurements**, v. 27, n. 5/6, p. 769 – 817, 1997.
- ZIMMERMAN, D. W. Thermoluminescent dating using fine grains from pottery. **Archaeometry**, v. 13, n. 1, p. 29 – 52, 1971.