



UNIVERSIDADE DE BRASÍLIA-UnB
INSTITUTO DE GEOCIÊNCIAS-IG

A METODOLOGIA ^{238}U - ^{234}U - ^{230}Th APLICADA À
CONCHAS DE *ANOMALOCARDIA BRASILIENSIS* DO
SÍTIO CUBATÃO I, EM JOINVILLE, SANTA
CATARINA, SC

DISSERTAÇÃO DE MESTRADO Nº 301

Lígia Falcão Alencar

BRASÍLIA - DF

2012



UNIVERSIDADE DE BRASÍLIA-UnB
INSTITUTO DE GEOCIÊNCIAS-IG

A METODOLOGIA ^{238}U - ^{234}U - ^{230}Th APLICADA À
CONCHAS DE ANOMALOCARDIA BRASILIENSIS DO
SÍTIO CUBATÃO I, EM JOINVILLE, SANTA
CATARINA, SC

Lígia Falcão Alencar

ORIENTADOR: Prof. Dr. ROBERTO VENTURA SANTOS (UnB)

EXAMINADORES: Prof^a. Dr^a. Lucieth Vieira

Prof^a. Dr^a. Cláudia Rodrigues

BRASÍLIA – DF

2012

Agradecimentos

Este trabalho foi realizado graças à generosidade e assistência de um grande grupo de pessoas. Gostaria de agradecer especialmente:

À minha família, em especial meus pais e meu irmão, sem os quais este trabalho não teria sido possível;

Ao professor Roberto Ventura Santos pelo comprometimento comigo e com a pesquisa, sempre me incentivando a atingir novos limites.

À equipe de profissionais do Laboratório de Geocronologia, em especial aos colegas Bárbara Alcântara Ferreira Lima, Érico Natal Pedro Zacchi e Luís Henrique Mancini que me apoiaram e aconselharam durante toda a etapa de desenvolvimento do trabalho;

Aos professores do Instituto de Geociências: Elton Luiz Dantas, Lucieth Cruz Vieira, Koji Kawashita pelas conversas e conselhos, e também pela concessão do espaço no Laboratório de Geocronologia pra a realização da pesquisa;

Ao professor Márcio Martins Pimentel que me incentivou à iniciar um projeto de pós-graduação;

A Antônio Celso Jardim por todos ensinamentos, principalmente sobre o manuseio do espectrômetros.

Ao professor Francisco William da Cruz pela oportunidade fornecida, assim como pelos conselhos e palavras sábias;

A Nicolás Strikis e James Apaestegui pelo auxílio na obtenção e discussão dos dados;

À professora Edi Mendes Guimarães pelo auxílio na realização das análises dos difratogramas de raio-X;

Ao professor Francis Sondag por ceder gentilmente padrões para a calibração do espectrômetro de massa;

À Universidade de Minnesota e aos profissionais do Laboratório de Geologia e Geofísica pela oportunidade a mim oferecida, em especial aos professores Hai Cheng e Lawrence Edwards;

Aos profissionais do Museu de Arqueologia e Etnologia da Universidade de São Paulo, Fundação Oswaldo Cruz, Museu Arqueológico de Sambaqui de Joinville e Centre Nacional de la Recherche Scientifique pela gentil concessão das amostras;

A Prof^ª. Verônica Wesolowski, Prof^ª. Sheila M. F. M Mendonça de Souza, Prof^ª. Dione Bandeira e aos profissionais do MASP pelas conversas e ensinamentos sobre os aspectos arqueológicos do sítio estudado, e também pela ajuda na etapa de campo;

Aos amigos do Laboratório de Geocronologia: Jaqueline, Kátia, Juliane, Eduardo, Raphael, Marcelo, Kamila, Jeane, Rachel, Karin pelo compreensão e apoio durante todo o processo;

À Nathalia Alencar Antunes, Laura Diaz Abramo, Bruno Ouriques, Eduardo Carvalho e Jean Marcel Roque da Costa pelo auxílio na confecção de tabelas, imagens e correções;

Ao Instituto de Geociências, desde a direção, coordenação de pós-graduação e funcionários;

A todos os meus amigos que me apoiaram e me ajudaram durante esse período;

Ao CNPq pela concessão da bolsa;

A todos: Muito Obrigada!!

Resumo

Descoberta em meados dos anos 40, a metodologia radiocarbônica se responsabilizou pela datação de materiais orgânicos. No entanto, esta metodologia carece de um grande volume de amostra se comparada com outros métodos, por exemplo, o de desequilíbrio radioativo da série do urânio ($^{238}\text{U} - ^{234}\text{U} - ^{232}\text{Th}$) que utiliza da dependência-tempo da perturbação geoquímica entre isótopos “pai” e “filho” em água. Este método provou ser uma ótima ferramenta para datação de carbonatos autigênicos, sendo mais aplicados, especificamente, em espeleotemas. No entanto, trabalhos publicados tem sugerido a possibilidade da aplicação também em carbonatos bioinduzidos. Conchas, ossos e dentes frequentemente encontrados como materiais arqueológicos tem sido alvo deste tipo de datação. Esses materiais apresentam frequentemente partículas detríticas que resultam em um desafio à análise quanto à precisão e acurácia do dado. No entanto, mesmo com tais dificuldades, as conchas ainda são almejadas para este tipo de análise, logo que poupariam o uso de fósseis de maior valor em estudos arqueológicos, como os humanos. A aplicação do método $^{238}\text{U} - ^{234}\text{U} - ^{232}\text{Th}$ em conchas bivalves da espécie *Anomalocardia Brasiliensis* é o foco principal desse trabalho. Os dados analíticos foram avaliados e aplicados no estudo de caso do sambaqui Cubatão I, situado em Joinville, Santa Catarina – SC. A metodologia consiste da preparação da amostra, abertura do sistema carbonático, separação cromatográfica dos elementos U e Th e posterior análise no espectrômetro de massa. Neste trabalho, se deu maior enfoque à etapa instrumental, logo que a parte laboratorial química já havia sido calibrada no laboratório onde as amostras foram trabalhadas. Os resultados demonstraram a alta incidência de abertura do sistema impossibilitando, nestes casos, a utilização deste método radiométrico. No entanto, cerca de 50% dos dados que forneceram desvios padrões com até 15% apresentaram congruência, sem alta resolução, com os demais estudos de atividade demográfica do sambaqui Cubatão.

Abstract

Discovered in the mid-'40s, the radiocarbon dating methodology was responsible for the study of organic materials. However, this method needs a large sample volume compared with other methods, for example, the one based on the disequilibrium of the uranium radioactive series ($^{238}\text{U} - ^{234}\text{U} - ^{232}\text{Th}$) using the geochemical time-dependent disturbance between “parent” and “child” isotopes in water. This method proved to be a great tool for dating of authigenic carbonates, and applied more specifically in speleothems. However, studies have suggested the possibility of applying it also in carbonates bioinduced. Shells, bones and teeth often found as archaeological materials has been the target of this type of dating. These materials often have detrital particles that result in a challenge to the analysis on the precision and accuracy of the data. However, even with these difficulties, the shells are still sought for this kind of analysis, once it would save the use of the most important fossil in the archaeological purpose, the humans. The method $^{238}\text{U} - ^{234}\text{U} - ^{232}\text{Th}$ in the shells of bivalve species, such as *Anomalocardia brasiliensis* is the main focus of this work. Analytical data were evaluated and applied in the case study of the sambaqui Cubatão I, located in Joinville, Santa Catarina - SC. The method consist in sample preparation, opening of the carbonate system, chromatographic separation of the components U and Th and subsequent analysis in the mass spectrometer. In this work, greater emphasis is given to the instrumental step, once the chemical conditions had been already calibrated in the laboratory where the samples were prepared. The results show the high incidence of open systems, making impossible the use of the radiometric method in such cases. However, about 50% of the data provided standard deviations less then 15% showed congruence, without high resolution, with the other demographic studies of activity in sambaqui Cubatão I.

Sumário

Agradecimentos.....	iii
Resumo.....	v
Abstract.....	vi
Índice de Figuras.....	ix
Índice de Tabelas.....	xi
1. Introdução.....	12
1.1 Objetivos.....	13
2. Revisão	
Bibliográfica.....	15
2.1 A geocronologia e os Métodos de datação.....	15
2.2 O Geocronômetro ^{238}U - ^{234}U - ^{230}Th	18
2.2.1 Água.....	21
2.2.2 Espeleotemas.....	21
2.2.3 Ossos e Dentes.....	23
2.2.3.1 “Early-Uptake” (EU) e “Linear-Uptake” (LU).....	23
2.2.3.2 Modelo D-A.....	23
2.2.4 Corais.....	24
2.2.5 Conchas.....	26
2.2.5.1 Arqueologia Brasileira: Sambaquis.....	27
2.2.5.2 <i>Anomalocardia Brasiliensis</i> : O molusco.....	29
2.2.5.3 Datação de conchas pelo método ^{238}U - ^{234}U - ^{230}Th	31
2.2.5.4 $\delta^{13}\text{C}$ e $\delta^{18}\text{O}$ em conchas.....	34
2.3 Princípios dos Métodos Analíticos.....	36
2.6.1 Separação Cromatográfica.....	36
2.6.1.1 Resinas trocadoras de íons e suas características.....	38
2.6.2 Espectrometria Inorgânica de Massa.....	38
2.6.2.1 MC-ICP-MS.....	40
3. Área de Estudo.....	43
4. Metodologia.....	49
4.1 Coleta do material.....	50

4.1.1 Perfil Leste.....	50
4.1.2 Perfil Oeste.....	53
4.2 Procedimentos Químicos.....	55
4.2.1 Limpeza das amostras.....	56
4.2.2 Pesagem e abertura das amostras.....	56
4.2.2.1 Traçador Interno.....	57
4.2.3 Separação Cromatográfica das amostras.....	58
4.3 Etapa Instrumental.....	59
4.4 Cálculo das idades.....	61
5. Resultados.....	62
5.1 Isótopos Radiogênicos.....	62
5.2 Isótopos Estáveis.....	66
6. Discussão.....	69
6.1 Análise mineralógica por raio-X (DRX) e o sistema carbonático.....	69
6.2 Comparação dos dados.....	70
6.3 Precisão e acurácia da datação.....	71
6.3.1 Evidências de material detrítico.....	71
6.3.2 Mobilização de Urânio.....	73
6.3.3 Sepultamento 14.....	75
6.4 Isótopos Estáveis: $\delta^{18}\text{O}$ e $\delta^{13}\text{C}$ nas conchas.....	76
6.5 Estudo de caso: Datações no contexto do estudo de caso Sambaqui Cubatão I.....	77
7. Conclusão.....	82
8. Bibliografia.....	83
9. Anexo.....	93

Índice de Figuras

Figura 2.1	Esquemas das séries de decaimento do ^{238}U , ^{235}U e ^{232}Th .	18
Figura 2.2	Previsões com base no modelo D-A para amostras em diferentes condições geoquímicas: a) incorporação rápida e logo após o enterramento, em um ambiente com condições químicas constantes; b) incorporação rápida e logo após o enterramento, amostra em equilíbrio com o ambiente; c) incorporação rápida e logo após o enterramento em um ambiente com alteração do potencial de oxidação desmobilizando o urânio solúvel cessando a incorporação do mesmo; d) incorporação recente em quantidade moderada, água subterrânea com concentração de 0.5 por 5 ka e depois 1 por mais 5 ka; e) incorporação recente em quantidade intensa, concentração da água subterrânea de 0,01 por 9ka depois um aumento para 1 por mais 1ka, e f) difusão de urânio, lixiviação. (Pike <i>et al.</i> , 2005, p. 4276).	26
Figura 2.3	Concha do molusco <i>Anomalocardia Brasiliensis</i> coletada no sítio Cubatão I.	31
Figura 2.4	Valvas de <i>Anomalocardia Brasiliensis</i> selecionadas de camadas sítio Cubatão I.	33
Figura 2.5	Foto de três sistemas cromatográficos: suporte, coluna de teflon e resina de troca catiônica na Universidade de Minnesota.	39
Figura 2.6	Imagem esquemática da eluição da fase móvel através da fase estacionária em três etapas.	40
Figura 2.7	Desenho esquemático do ICP-MS Neptune (fonte: Finnigan Mat, 2001)	44
Figura 3.1	Litoral Norte de Santa Catarina (fonte: Brasil, 2009).	47
Figura 3.2	Sambaqui Cubatão I. Vista pelo rio Cubatão (fonte: Acervo MASJ).	47
Figura 3.3	Carta de localização dos Sambaquis do canal do Palmital (fonte: Bandeira <i>et al.</i> , 2009).	48
Figura 3.4	Foto das estruturas na base do Sambaqui Cubatão I. A) estacas de	49

	madeira; B) fibra vegetal tecida em nós (fonte: Bandeira <i>et al.</i> , 2009).	
Figura 3.5	Datações do sítio Cubatão I (fonte: Brasil, 2009).	51
Figura 4.1	Planta topográfica do sítio arqueológico Cubatão I em 2007. (fonte: Brasil, 2009).	52
Figura 4.2	Foto das coletas das camadas (fonte: Brasil, 2009).	53
Figura 4.3	Foto do perfil leste com a subdivisão das camadas (fonte: MASJ).	55
Figura 4.4	Distribuição dos sepultamentos nas trincheiras (fonte: Brasil, 2009).	56
Figura 4.5	Da direita para esquerda, sepultamentos 14 e 17 (fonte: Brasil, 2009).	56
Figura 4.6	Fotos do perfil oeste. A) Foto das três seções; B) Foto da primeira seção; C)Foto da coleta da segunda seção.	57
Figura 4.7	Foto do precipitado alaranjado – Fe(OH) ₃ .	60
Figura 4.8	Foto das colunas cromatográficas no laboratório de Geocronologia da UnB.	61
Figura 4.9	Foto do MC-ICP-MS Neptune acoplado ao micronebulizador Aridus II.	63
Figura 6.1	Relação da concentração do tório detrítico na incerteza da datação (2σ).	77
Figura 6.2	Relação da concentração do ²³⁸ U na incerteza da datação (2σ).	78
Figura 6.3	Relação dos parâmetros ²³⁴ U/ ²³⁸ U vs. [²³⁴ U/ ²³⁸ U].	79
Figura 6.4	Gráfico δ ¹⁸ O vs. δ ¹³ C das conchas do sambaqui Cubatão I.	81
Figura 6.5	Datações do perfil leste de acordo com a sequência estratigráfica das camadas.	83
Figura 6.6	Perfil Oeste e sua datação de base.	83
Figura 6.7	Gráfico das datações com as respectivas incertezas.	85
Figura 6.8	Diagrama de frequência dos dados geocronológicos.	86

Índice de Tabelas

Tabela 2.1	Sistemas de decaimento radioativo_de meia-vida longa (fonte: Lima, 2006)	17
Tabela 2.2	Quadro de Datações associado aos PCC's do litoral norte catarinense (fonte: Brasil, 2009)	31
Tabela 3.1	Quadro de Datações do sambaqui Cubatão I. Em azul as datações do topo, e em vermelho as da base (fonte: Brasil, 2009)	50
Tabela 4.1	Quadro informativo das coletas e camadas do perfil leste (fonte: MASJ)	55
Tabela 4.2	Dados topográficos do perfil oeste	57
Tabela 4.3	Quadro de descrição do local de coleta das amostras selecionadas para o procedimento químico	58
Tabela 4.4	Tabela descritiva dos radiotraçadores	61
Tabela 4.5	Esquema das etapas de eluição da cromatografia em coluna com suas respectivas funções	62
Tabela 4.6	Disposição dos coletores nas leituras das amostras de urânio	64
Tabela 4.7	Disposição dos coletores nas leituras das amostras de tório	64
Tabela 5.1	Dados das análises realizadas na Universidade de Minnesota e na Universidade de Brasília	67
Tabela 5.2	Resumo das análises das amostras datadas na Universidade de Brasília.	68
Tabela 5.3	Resumo das análises das amostras datadas na Universidade de Minnesota.	69
Tabela 5.4	Razão $^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$ das análises realizadas	70
Tabela 5.5	$\delta^{13}\text{C}$ e $\delta^{18}\text{O}$ das valvas do Perfil Leste	71
Tabela 5.6	$\delta^{13}\text{C}$ e $\delta^{18}\text{O}$ das valvas do Perfil Oeste	71

Capítulo 1

Introdução

Sambaquis são construções de populações pré-Colombianas denominadas PCCs (pescadores-coletores-caçadores), comumente encontradas na região de Joinville e que ganharam uma maior notoriedade no final do século XIX. Os Sambaquis são formados por camadas de conchas carbonáticas com restos de fauna, carvões, sepultamentos e inclusive artefatos. Essas construções são encontradas em regiões lagunares e litorâneas sendo mais comuns em latitudes temperadas. Ainda pouco compreendidos, os sambaquis podem fornecer informações arqueológicas para auxiliar nos estudos demográficos das primeiras populações brasileiras. O motivo deste tipo de elevação estratificada artificial foi originalmente interpretado como uma área para a disposição do lixo alimentar devido à riqueza alimentícia do ambiente estuarino (Okomura, 2007). No entanto, após a descoberta de sepultamentos com características singulares um novo sentido mais complexo foi sugerido para os sítios instigando o desenvolvimento de novas hipóteses demográficas (Brasil, 2009).

A região norte-catarinense possui um conjunto de cerca de 150 sítios, sendo de imenso interesse para o entendimento da demografia local. A partir de datações de ossos, carvões e conchas por ^{14}C verificou-se o período de ocupação dessas populações pré-Colombianas na região entre 5500 a 1100 A.P.¹, e de forma mais pronunciada entre 3000 e 2000 A.P.¹. Dentre os sítios conhecidos, o Palmital é o mais antigo (5.420 ± 230 A.P.) enquanto o Itacoara é o mais novo (1570 ± 50 A.P.) (Brasil, 1999). O Sambaqui Cubatão I pertencente ao conjunto de 7 sítios arqueológicos denominado de Complexo Cubatão. Este possui datações radiocarbônicas variando entre 3000 A.P. na base, a 2500-2600 A.P. para os sepultamentos na parte superior. Este sítio por possuir um período de construção de 860 anos com duração intermediária, contrasta com outros Sambaquis encontrados na região, tais como o Forte Marechal Luz que possui 3400 anos de ocupação.

A datação por ^{14}C amplamente aplicada em materiais orgânicos é usualmente utilizada em estudos arqueológicos. No entanto, a degradação da matéria orgânica limita a aplicação da metodologia exigindo um volume de amostra inviável. Já a datação pela série de desequilíbrio do Urânio aplicada na datação de carbonatos autigênicos pode ser vista como uma alternativa (Innocent *et al.*, 2005). O método se baseia no enriquecimento de urânio – isótopo “pai” – solubilizado em água e na depleção de tório – isótopo “filho” – insolúvel (Geyh, 1990). Devido à

¹A.P.: Antes do Presente, sendo “presente” 1950A.D

alta detecção atingida pela espectrometria de massa em suas análises, um volume menor de amostra é necessário, por ser independente da decomposição dos tecidos orgânicos. Proposta como alternativa no estudo de materiais arqueológicos, a datação pelo método de desequilíbrio da série de urânio vem sendo testada em ossos, dentes e conchas, com grandes dificuldades (Magnani *et al.*, 2007).

Devido à alta incidência de conchas em sítios arqueológicos e em contextos geológicos antigos, almeja-se o uso de materiais alternativos para os procedimentos não-conservativos dos métodos de datação (Magnani *et al.*, 2007). Por exemplo, a grande concentração de conchas de moluscos bivalves em Sambaquis permitiu a idealização do uso deste material como dados adicionais ou até mesmo em detrimento aos ossos humanos. No entanto, as conchas possuem comportamentos químicos que muitas vezes comprometem a datação. Essas matrizes tendem a não isolarem o sistema radiométrico de forma que há a absorção de urânio após a sua morte por um período de aproximadamente 100.000 anos (Kaufman, 1971). Outro fator limitante à datação é também a adsorção de grandes quantidades de tório detrítico, representando erros na acurácia e na precisão das análises (Mixon, 1982; Kaufman, 1971; Innocent *et al.*, 2005).

Neste trabalho, almejou-se utilizar conchas do molusco *Anomalocardia Brasiliensis* como matrizes na datação pela série de desequilíbrio de Urânio. Os dados serão utilizados no estudo de caso do sítio arqueológico Cubatão I em Joinville – Santa Catarina, Brasil, estabelecendo a cronologia de construção do Sambaqui através das conchas fósseis densamente presentes.

1.1 Objetivos

O presente trabalho teve como objetivo principal definir o período de maior densidade demográfica do sítio arqueológico Cubatão I, a partir da datação de conchas de *Anomalocardia Brasiliensis* (berbigão) pela série de desequilíbrio do Urânio.

Os objetivos específicos foram:

- Estabelecer a metodologia ^{238}U - ^{234}U - ^{230}Th para menores volumes de amostra com auxílio do micronebulizador Aridus II (Cetac) e do espectrômetro de massa (MC-ICP-MS) Neptune (Thermo Finnigan) do Laboratório de Geocronologia da Universidade de Brasília - UnB.
- Preparar o método analítico instrumental para amostras “suja” – contaminadas por tório de origem externa ao sistema radiométrico –, com auxílio de lentes focalizadoras (RPQ) no espectrômetro de massa (MC-ICP-MS) Neptune (Thermo Finnigan).

- Estabelecer a cronologia de construção do Sambaqui estudando o processo de construção do sítio arqueológico a partir da datação de conchas de *Anomalocardia Brasiliensis* coletadas ao longo da sequência estratigráfica do Sambaqui Cubatão I, localizado em Joinville, Santa Catarina, Brasil
- Colocar em rotina o procedimento de datação pela Série de Desequilíbrio do Urânio em conchas no Laboratório de Geocronologia do Instituto de Geociências da Universidade de Brasília

Capítulo 2

Revisão bibliográfica

2.1 A geocronologia e os métodos de datação

Inicialmente aplicada no cálculo de idades absolutas de rochas antigas no estudo de eventos tectônicos e de metamorfismo, a Geocronologia se estende a vários outros estudos como, por exemplo, paleoclimáticos, proveniência, recarga de fontes de água, calibração de escalas radiométricas, dentre outros. Os sistemas radiométricos como Lu/Hf, Sm/Nd, U/Th/Pb, Rb/Sr e K/Ar se baseiam na emissão de partículas – alpha, beta e/ou gama – provenientes do núcleo instável do elemento “pai”, resultando na formação do elemento “filho”. Os métodos de datação são possíveis graças à constância do decaimento radioativo, visto que desde a formação da Terra cada elemento instável decai com uma meia-vida invariável.

Por terem como base os mesmos princípios físico-químicos, essas metodologias possuem em comum alguns pré-requisitos:

1. No tempo ($T=0$) o material está em equilíbrio isotópico com o ambiente;
2. Entre o tempo $T=0$ e o tempo presente ($T=final$), o sistema deve se manter fechado em relação aos elementos e isótopos constituintes da cadeia radioativa, não havendo adição ou perda dos átomos (Lima, 2006).

Na escolha do método a ser utilizado, a avaliação das características químicas do material é necessária. A presença dos átomos da cadeia de decaimento escolhida no material, a faixa de tempo e o fechamento do sistema geocronológico devem ser analisados. Na datação de zircões usualmente utiliza-se metodologia de U-Pb, devido às características químicas e físicas do mineral, e da idade estimada de milhões de anos. Em outros materiais tais como carbonatos, os métodos ^{14}C , ou uma fração da série de decaimento do Urânio (^{238}U - ^{234}U - ^{230}Th) são aplicados.

Material foco desta dissertação, os carbonatos são amplamente aplicados em diversas áreas do conhecimento como biologia, geologia e arqueologia a partir de estudos em espeleotemas, corais, travertino e sedimentos pelágicos, conchas, dentes e ossos.

Há algumas décadas, muitas pesquisas a partir de formações minerais precipitadas *in situ* denominadas espeleotemas (estalagmites) localizadas em cavernas calcárias têm sido utilizadas no estudo de paleoclimas, variações do nível do mar e contextos arqueológicos (Lima, 2006; Dorale *et al.*, 2006; Gopher *et al.*, 2010; Richards & Dorale, 2003, Taylor, 2010; Spötl & Mangini, 2007; Moriarty *et al.*, 2000; Meyer *et al.*, 2009). Corais e represas de travertino, apesar de também serem carbonatos, apresentam dificuldades ao serem datados. A alta incidência de

materiais detríticos e/ou desgaste resultam na abertura destes sistemas (Semghouli *et al.*, 2001; Robinson *et al.*, 2004; Labonne & Hillaire-Marcel, 2000; Kaufman, 1986). Já os espeleotemas são os materiais mais estudados possuindo uma extensa bibliografia, enquanto outros – ossos, dentes, conchas – possuem menos dados devido a suas peculiaridades e dificuldades de datação (Richards & Dorale, 2003).

Atualmente considerados como uma ótima ferramenta também entre biólogos e arqueólogos, vários carbonatos formados por o intermédio de atividades orgânicas são de grande interesse. Ossos, dentes e conchas que possuem em sua matriz carbonatos, possibilitam o estudo de períodos de ocupação, distribuição demográfica, dieta alimentar, entre outros (Pike & Pettit, 2003). Estes materiais, entretanto, são formados por minerais precipitados intermediados por processos biológicos, ou seja, bioinduzidos, possuindo uma complexidade maior que os carbonatos autigênicos.

Os materiais de origem animal por muito tempo têm sido datados a partir do isótopo radioativo do carbono. Desenvolvida nos anos 40, a datação por ^{14}C inicialmente aplicada à tecidos orgânicos, baseia-se nas razões dos isótopos de carbono – ^{12}C , ^{13}C e ^{14}C – presentes na natureza em razões constantes. O isótopo instável ^{14}C é constantemente produzido a partir do bombardeio de raios cósmicos, de forma que os três isótopos se encontram em proporções constantes na atmosfera. Consumido por todos os seres vivos por fotossíntese ou por ingestão e também absorvido nos oceanos, os isótopos de carbono são constantemente adquiridos de forma que o *reservatório global de carbono* se mantém constante com o passar do tempo. No entanto, essas razões passam a se alterar após a morte do organismo em função da atividade radioativa do isótopo ^{14}C que decai para ^{14}N , deslocando a razão para um novo equilíbrio. Ao cessar a vida, não há a absorção de novos constituintes radioativos (^{14}C), havendo neste instante o fechamento do sistema alterando de forma gradual as razões $^{14}\text{C}/^{12}\text{C}$ e $^{14}\text{C}/^{13}\text{C}$ iniciais, permitindo a datação deste material por meio dos cálculos matemáticos (Walker, 2005; Lima, 2006). Esqueletos de corais, conchas fósseis de moluscos, como qualquer outro organismo vivo, possuem em sua estrutura carbono também sendo passíveis de tal análise radiométrica. No entanto, as peculiaridades de formação e do ambiente em que esses fósseis estão inseridos resultam em algumas desvantagens na utilização do método radiocarbônico (Causse *et al.*, 2003; Walker, 2005). Um grande volume de amostra se faz necessário, sendo em muitos casos utilizado um conjunto de amostras cogenéticas devido à baixa concentração de material carbono datável em função do alto estágio de decomposição destes materiais, e a aquisição de novas quantidade de

carbono (Innocent *et al.*, 2005) Outra desvantagem se deve à necessidade de correção para o efeito reservatório² (Magnani *et al.*, 2007; Causse *et al.*, 2003; Walker, 2005) .

Apesar de bastante difundida a datação radiocarbônica se aplica apenas a uma pequena escala do Quaternário, devido ao curto limite de detecção de 50.000-60.000 anos (Helama & Palonen, 2005). Como solução para a datação de amostras carbonáticas mais antigas do período Quaternário, usou-se apenas uma fração da série de decaimento de átomos radioativos mais estáveis, a cadeia de decaimento do ²³⁸U. Frequente em interstícios granulares, diaclases ou fraturas dos carbonatos encontram-se os isótopos de Urânio. Isótopo inicial de duas cadeias longas de decaimento (²³⁸U e ²³⁵U) terminadas em isótopos de chumbo (Tabela 2.1), com uma faixa de datação mais antiga que a idade da Terra, esses dois sistemas radiométricos são muito antigos para amostras do Quaternário. No entanto, a possibilidade de utilização de apenas uma fração se aplica para datações de até 500.000 e 300.000 anos, sendo respectivamente estas metodologias ²³⁴U/²³⁰Th e ²³⁵U/²³¹Pa aplicáveis para amostras até do Holoceno e parte do Pleistoceno.

Objeto de estudo deste trabalho, as conchas são passíveis de datação por ¹⁴C – a partir das moléculas orgânicas (proteínas) presentes em sua matriz – e pela série de desequilíbrio do Urânio – a partir do carbonato de cálcio –, discutida mais amplamente a seguir.

Tabela 2.1 - Sistemas de decaimento radioativo de meia-vida longa (fonte: Lima, 2006)

Isótopo Pai	Meia-Vida (anos)	Isótopo Filho	Razão
⁴⁰ K	1,28 .10 ⁹	⁴⁰ Ar, ⁴⁰ Ca	⁴⁰ Ar/ ³⁶ Ar
⁸⁷ Rb	4,8 .10 ¹⁰	⁸⁷ Sr	⁸⁷ Sr/ ⁸⁶ Sr
¹³⁸ La	2,59 .10 ¹¹	¹³⁸ Ce	¹³⁸ Ce/ ¹⁴² Ce, ¹³⁸ Ce/ ¹³⁶ Ce
¹⁴⁷ Sm	1,06 .10 ¹¹	¹⁴³ Nd	¹⁴³ Nd/ ¹⁴⁴ Nd
¹⁷⁶ Lu	3,6 .10 ¹⁰	¹⁷⁶ Hf	¹⁷⁶ Hf/ ¹⁷⁷ Hf
¹⁸⁷ Re	4,23 .10 ¹⁰	¹⁸⁷ Os	¹⁸⁷ Os/ ¹⁸⁶ Os, ¹⁸⁷ Os/ ¹⁸⁸ Os
²³² Th	1,4 .10 ¹⁰	²⁰⁸ Pb, 4He	²⁰⁸ Pb/ ²⁰⁴ Pb, ³ He/ ⁴ He
²³⁵ U	7,07 .10 ⁸	²⁰⁷ Pb, 4He	²⁰⁷ Pb/ ²⁰⁴ Pb, ³ He/ ⁴ He
²³⁸ U	4,47 .10 ⁹	²⁰⁶ Pb, 4He	²⁰⁶ Pb/ ²⁰⁴ Pb, ³ He/ ⁴ He

² Efeito reservatório: Em águas mais profundas a radioatividade do ¹⁴C é menor possuindo uma assinatura mais antiga que as da superfície que estão sempre se misturando com a carga e recarga de afluentes. Esta característica do ambiente marinho aquático mais profundo se reflete no objeto a ser datado caso este seja formado nestas condições tais como esqueletos calcáreos, carapaças de moluscos, e como consequência o resultado é desviado para um período mais antigo que o real sendo necessário um estudo do efeito reservatório do ambiente.

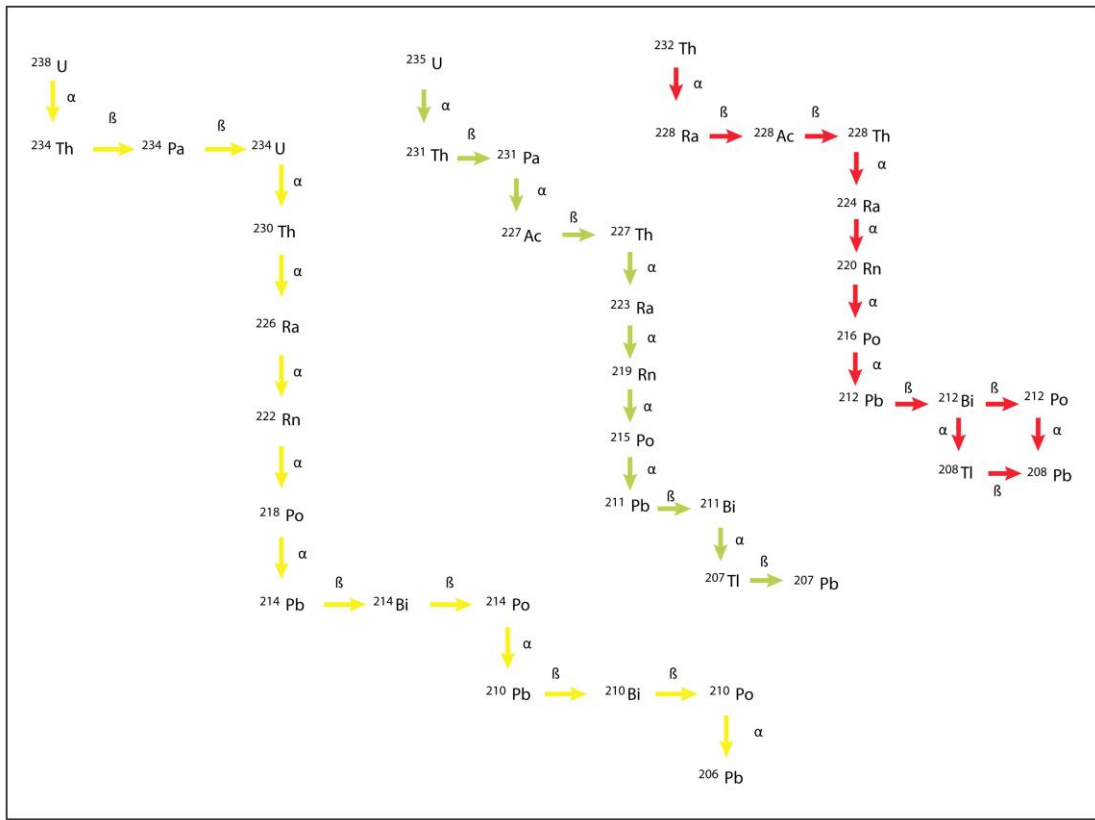


Figura 2.1: Esquemas das séries de decaimento do ^{238}U , ^{235}U e ^{232}Th .

2.2 O Geocronômetro ^{238}U - ^{234}U - ^{230}Th

O Urânio possui três isótopos naturais de massa 238, 235 e 234 que compõem duas cadeias de decaimento, nas quais o elemento “filho” também é radiogênico, i.e., também decai, e ambas as cadeias tem como elemento final o Chumbo (Figura 2.1). A metodologia de datação pela série de desequilíbrio do Urânio, também conhecida como ^{238}U - ^{234}U - ^{230}Th , utiliza a relação entre estes três átomos, mais o ^{232}Th , que é utilizado para correções detríticas (Edwards *et al.*, 2003; Richards *et al.*, 2003). Devido à longa meia-vida do ^{238}U (4.468.300.000 anos), o método se baseia na fração da cadeia entre o ^{234}U até o ^{230}Th , considerando o primeiro isótopo (^{238}U) estável.

No decaimento radioativo em cadeia, o isótopo filho também se caracteriza por ser radiogênico, ou seja, também decai:

$$\begin{aligned}
 dN_1/dt &= -\lambda_1 N_1 \\
 dN_2/dt &= (\lambda_1 N_1 - \lambda_2 N_2) \\
 dN_3/dt &= (\lambda_2 N_2 - \lambda_3 N_3) \\
 &\dots \\
 dN_i/dt &= (\lambda_{i-1} N_{i-1} - \lambda_i N_i) \quad [1]
 \end{aligned}$$

sendo N_i o número de átomos do i -ésimo nuclídeo da série radioativa presente no instante t e λ_i sua respectiva constante de decaimento.

Em uma série de decaimentos radioativos, os átomos vão se transformando em outros, e caso o sistema permaneça fechado por um longo período em relação à maior meia-vida dos membros, há o estabelecimento do equilíbrio secular. Neste equilíbrio, a atividade de todos os átomos permanece constante com exceção do átomo inicial. No entanto, devido à consideração de estabilidade do ^{238}U em função da sua longa meia-vida, este isótopo também é aproximado para uma atividade constante (Dickin, 2008). Outra característica deste equilíbrio é a proporcionalidade da concentração de um membro em relação à sua meia-vida. Os isótopos com menores meias-vidas produzem o isótopo “filho” em maior escala, de que os com maiores meias-vidas no mesmo período de tempo.

Processos físicos e químicos como difusão, lenta dissolução química da matriz de minerais por água subterrânea, processos de adsorção, dentre outros comuns em materiais geológicos, são capazes de perturbar esse complexo estado de equilíbrio químico descrito acima (Geyh, 1990). O método de datação ^{238}U - ^{234}U - ^{230}Th trabalhado nesta dissertação é possível devido ao processo natural de fracionamento isotópico destes elementos em água. Este comportamento químico, abordado abaixo, é refletido no processo de bioindução dos carbonatos das conchas permitindo a aplicação do método neste material.

Devido a diferença de solubilidade do urânio e do tório, os processos que fracionam estes elementos normalmente envolvem água (Geyh, 1990). Em ambientes oxidantes, os átomos de urânio tendem a formar o íon uranil – UO_2^+ – complexados com carbonatos, sulfatos, fosfatos, cloro e flúor (Geyh, 1990; Bonotto *et al.*, 2006) enquanto, o tório permanece no estado tetravalente – Th^{4+} – sendo adsorvido em superfície de sólidos, como partículas sedimentares e absorvidos por plânctons. Desta forma, o período de residência em ambientes marinhos para o urânio é de aproximadamente 500.000 anos, enquanto que para o tório é de somente 300 anos (Lima, 2006; Cheng *et al.*, 2000).

Os carbonatos formados por processos autigênicos (espeleotemas), biofísicos (crescimento de cristais, sedimentação do mar profundo) e biológicos (crescimento de moluscos e corais) resultam no enriquecimento do elemento “pai” em relação ao “filho”. Outros materiais ao serem formados fracionam os átomos da escala radiométrica depletando o “pai” em relação ao “filho”. Devido à esses dois comportamentos, os métodos geocronológicos possuem duas abordagens matemáticas em função do estado inicial do sistema em direção ao equilíbrio secular:

1. O método pelo déficit do “filho”: a idade do material é determinada pela medida de crescimento do “filho” que estaria ausente ou em uma quantidade negligente no tempo $T=0$. A atividade final do isótopo “filho” seria toda proveniente do decaimento radioativo, permitindo o cálculo do tempo em que o sistema

permaneceu. O método de datação pela série de desequilíbrio do urânio é baseado na abordagem do déficit de ^{230}Th (Edwards *et al.*, 2003).

2. Quando há o excesso do “filho”: a atividade do nuclídeo “filho” é tamanha que excede a quantidade permitida pela relação com a abundância do “pai” e pela condição de equilíbrio secular. Neste caso, o estado inicial do fracionamento é previamente conhecido e o período de evolução do sistema é determinado a partir da diferença entre a razão isotópica inicial conhecida e a final analiticamente determinada. O desequilíbrio entre as atividades dos isótopos “pai” e “filho” são dependentes do fechamento do sistema, permitindo o cálculo geocronológico.

Característico dos processos de lixiação, o isótopo de ^{238}U tende a permanecer no estado de oxidação +4 formando principalmente complexos insolúveis, enquanto o ^{234}U se encontra preferencialmente na forma +6 em complexos solúveis sendo mais lixiviado (Geyh, 1990). Este nuclídeo mais leve também sofre influência do processo denominado recuo- α , no qual a energia do decaimento alpha do ^{238}U gera uma perturbação na rede cristalina resultando em uma maior mobilidade do nuclídeo “filho” (Villemant & Feuillet, 2003; Henderson *et al.*, 2001). Desta forma, a razão $^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$ em águas, sejam estas subterrâneas, de rio ou oceânicas, é maior que 1 (Geyh, 1990, Robinson *et al.*, 2004). É importante notar que em alguns casos o recuo- α é responsável pela abertura do sistema com a perda de Urânio-234, “pai” do ^{230}Th radiogênico utilizado nos cálculos geocronológicos (Villemant & Feuillet, 2003; Henderson *et al.*, 2001).

Facilmente adsorvido por minerais argilosos, o tório é retirado de ambientes aquáticos. Este comportamento de alta reatividade resulta na depleção deste elemento em carbonatos biogênicos ou autigênicos. No entanto, algumas vezes estes materiais sofrem contaminações apresentando uma quantidade significativa de ^{230}Th no tempo $T=0$. Essa concentração inicial de Th não proveniente do decaimento *in situ* é geralmente proveniente de contaminações detríticas, e é inconsistente com o modelo do déficit do isótopo “filho”. O isótopo ^{232}Th considerado estável é usado na detecção da contaminação, já que não pertence à cadeia de decaimento. Um material é considerado livre de contaminação detrítica quando possui uma razão $^{230}\text{Th}/^{232}\text{Th} > 20$ em alpha-espectroscopia (Geyh, 1990; Lima, 2006), entretanto, com a substituição pela espectrometria de massa, valores entre 100-300 já foram sugeridos sem o estabelecimento de um valor de referência até então (Hellstrom, 2006).

Nos casos onde a razão $^{230}\text{Th}/^{232}\text{Th}$ indicar a presença significativa de contaminação detrítica, aplica-se uma correção baseada na abundância relativa dos isótopos de tório. Geralmente responsáveis pela contaminação, os materiais da crosta terrestre superior possuem a razão $^{230}\text{Th}/^{232}\text{Th}$ em uma faixa de valores de $4.40 \pm 0.40 \times 10^{-6}$, sendo este o valor usado neste tipo de correção. No entanto, a frequente ocorrência destas contaminações detríticas e inclusive de

sistemas carbonáticos abertos incentivaram o desenvolvimento de correções matemáticas mais complexas para esses desvios das condições ideais do método ^{238}U - ^{234}U - ^{230}Th (Frank *et al.*, 2006, Scholz *et al.*, 2004; Villemant & Feuillet, 2003; Hederson *et al.*, 2001).

A estimativa de valores de razões no tempo $t=0$ por meio de equações denominadas isócronas é um dos métodos mais consistentes em estudos geocronológicos. No sistema geocronológico ^{238}U - ^{234}U - ^{230}Th , este método estima principalmente a razão inicial $^{230}\text{Th}/^{232}\text{Th}$ na matriz da amostra quando há a suspeita de outra fonte de tório não-radiogênico, sendo esta contaminação de tório passível de três fontes:

1. detrítica (minerais argilosos, coloides, entre outros);
2. Th hidrógeno adsorvido juntamente com os detritos;
3. Th hidrógeno adsorvido diretamente nos carbonatos.

A correção matemática feita pelas isócronas para a presença de Tório no $t=0$ necessita que o material tenha permanecido fechado (não sendo possível estimar valores para sistemas abertos) e que seja composto apenas por duas fontes de tório – sendo a maior fonte de erro materiais com um número maior de contaminantes. Outro fator limitante deste método é a necessidade de no mínimo seis pontos para a determinação da equação, condição por vezes inviável.

Estudadas há vários anos, as aplicações da datação absoluta pela série de desequilíbrio do Urânio estão sendo cada vez mais detalhadas de forma a se conhecer mais sobre o comportamento dos elementos em cada material. Como consequência de tal evolução do conhecimento científico, muitas correções foram desenvolvidas ao se conhecer fontes de erro, mobilizações dos átomos na estrutura mineralógica, entre outras características. Uma breve revisão bibliográfica – com um foco maior sobre dados arqueológicos – sobre o métodos de datação pela série de urânio e modelagens matemáticas se encontra abaixo:

2.2.1 Água

Em um trabalho analítico, Chen *et al.* (1986) desenvolveu procedimentos para determinação da composição isotópica de U e Th em águas do Pacífico e Atlântico. Com o advento da espectrometria de massa, a diminuição de tempo de análise e do volume de amostra foram acompanhados por uma maior precisão analítica, que permitiu o desenvolvimento de modelo de fluxo de U nas águas. Levando em consideração a razão da atividade $^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$ nos oceanos de 1,15, os mesmos valores foram obtidos – dentro do desvio padrão – para os dois oceanos apesar de divergências na concentração de urânio e salinidades distintas. Já Robinson *et al.* (2004), em estudos na Nova Zelândia, detectou um aumento significativo no valor da razão isotópica nos rios da região, que foi relacionado ao aumento do intemperismo químico – mais ^{234}U proveniente da lixiviação de rochas – por meio de chuvas a 13ka.

A partir da análise de sedimentos carbonáticos nas Bahamas, Henderson (2002) confirmou a estabilidade da razão isotópica $^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$ da água do mar também neste local nos últimos 800 ka. Henderson (2002) avaliou o papel do intemperismo químico e físico utilizando um modelo simples sobre o fluxo de U, concluindo por uma variação máxima de 15‰ no valor dessa razão, não havendo indicações de alterações no $\delta^{234}\text{U}$ no mar das Bahamas nos últimos 360ka.

Moran *et al.* (2002) utilizou dos isótopos ^{231}Pa e ^{230}Th para estudar a corrente termohalina no Atlântico, concluindo que ocorreram mudanças de convecção dessa corrente na região do Mar Labrador entre 1993 e o presente.

2.2.2 Espeleotemas

Os espeleotemas são frequentemente datados pela série de decaimento do urânio. Esses sedimentos são geralmente encontrados em cavidades naturais e tem sido utilizados como indicadores do clima, de vegetação, da hidrologia local, do nível de mar, além de interações água-rocha, ações antrópicas, entre outros (van Calsteren & Thomas, 2006; Richards & Dorale, 2003).

Embora sejam predominantemente formados por precipitados carbonáticos livres de contaminações, os espeleotemas ocasionalmente necessitam de correções matemáticas. A presença de óxidos, hidróxidos e argilominerais são fontes de tório detrítico que impõem a necessidade de aplicação de modelos matemáticos para correção dos dados analíticos (Richards & Dorale, 2003). Usualmente, estes materiais são corrigidos a partir da relação $^{230}\text{Th}/^{232}\text{Th}$ da crosta terrestre superior, já citado anteriormente. A acurácia destes estudos é geralmente avaliada com o auxílio dos dados da cronologia da sequência estratigráfica, da aparência física do espeleotema e das análises de difração de raio-X (DRX) (Hellstrom, 2006; Richards & Dorale, 2003).

Vários trabalhos de datações pela série de desequilíbrio do Urânio em espeleotemas, já foram publicados. Lima (2003) datou em seu trabalho a estalagmite JA-5, localizada na caverna João Arruda, em Mato Grosso, Brasil, indicando a interrupção no seu processo de crescimento por volta de 2,0 Ka, dado consistente com outros espeleotemas do mesmo local. A avaliação da diagênese das lâminas do material foi realizada pela razão $^{230}\text{Th}/^{232}\text{Th}$, indicando que somente uma das amostra possuía contaminação com detritos, fato corroborado pela aparência mais escura da lâmina do espeleotema.

Um estudo na caverna Qesem em Israel, desenvolvido por Barkai *et al.* (2003) possibilitou o estabelecimento de teorias sobre a movimentação de homens modernos durante o Pleistoceno entre 380 Ka e 200 Ka, a partir de registros arqueológicos presentes entre as laminações de um espeleotema. Gopher *et al.* (2010), ao analisarem espeleotemas da mesma área do estudo de Barkai *et al.* (2003) com uma amostragem mais detalhada concluiu que o início da ocupação ocorreu entre 420 Ka e 320 Ka e terminou entre 220 ka e 194 ka. Nos dois estudos, os autores se

basearam em lâminas dos espeleotemas com indicações arqueológicas. Nestas camadas, no entanto, a dissolução de materiais com alta concentração de urânio como ossos e dentes caracteriza uma segunda possível fonte de contaminação, além da presença das partículas detríticas (Pike & Pettitt, 2003). Ambos os estudos avaliaram a razão dos isótopos de tório para o teste da acurácia e incertezas dos dados, em conjunto com a informação da estratigrafia em sequência cronológica.

Shen *et al.* (2007) datou lâminas de espeleotemas contendo fragmentos de um crânio homínido na China. Sendo utilizado como material alternativo na datação do material fóssil, os espeleotemas forneceram idades indicando a existência de atividade humana entre 39 Ka e 44 Ka no local. As razões $^{230}\text{Th}/^{232}\text{Th} > 15$ fortaleceram a qualidade dos dados e forneceram as primeiras datações de *H. sapiens* na China mais jovens que 30 ka.

2.2.3 Ossos e dentes

Ossos e dentes se comportam de forma peculiar devido à matriz orgânica e à presença da atividade microbiótica durante a decomposição. Por tal motivo, usualmente há a necessidade de aplicação de modelos matemáticos complexos em razão da abertura do sistema. Pike *et al.* (2002) trabalhou com um dos modelos difundidos em ossos e dentes, o modelo “Diffusion-Absorption (D-A)”. No entanto, outros modelos mais simplificados foram desenvolvidos anteriormente como o “Early-Uptake (EU)” e o “Linear-Uptake (LU)” que serão brevemente tratados a seguir:

2.2.3.1 Early-Uptake (EU) e “Linear-Uptake(LU)

Estes modelos foram baseados na sugestão de Szabo (1979) de que o urânio seria fixado no colágeno em estado de oxidação +4, embora seja proveniente de reações redutoras proteicas do U, originalmente no estado +6. Segundo o modelo “Early Uptake” (EU), a contaminação seria restrita ao período imediatamente após o sepultamento, devido à rápida degradação do colágeno, reação orgânica responsável por um novo volume de U após a morte do organismo. Já o segundo modelo, chamado de “Linear-Uptake” (LU), considera que o urânio seria incorporado ao material arqueológico em taxas constantes e por um longo período após o sepultamento. Neste modelo, o elemento seria absorvido pelo material, mesmo após toda a decomposição do colágeno.

As datações realizadas pelo modelo “LU” são geralmente duas vezes mais antigas que as produzidas pelo “EU”. Entretanto, os dois são usualmente aplicados em conjunto nos estudos de dentes acreditando-se que a data real se encontre entre os dois valores (Pike & Petit, 2003).

2.2.3.2 Modelo D-A

Ao considerar as interações químicas entre o osso e soluções ricas em urânio, Millard & Hegdes (1996) desenvolveram modelos baseados no princípio de difusão do urânio para dentro do

osso pelo íon urânio (UO_2^{2+}), que posteriormente seria adsorvido pelas estruturas cristalinas do mineral hidroxiapatita. Os cálculos usados foram baseados na fórmula matemática de difusão e absorção dependente da razão D/R (sendo D, o coeficiente de difusão e R, a constante de equilíbrio volumétrico da quantidade adsorvida de U por quantidade de amostra).

Nos cálculos matemáticos, a razão D/R da amostra pode indicar o tempo a se atingir o equilíbrio em relação à espessura do osso e/ou dente. Neste caso, é necessária uma avaliação da diagênese do material, realizada a partir da determinação da quantidade e tamanho dos poros. Já a análise inicial da concentração de U na seção do fóssil avalia a aplicabilidade do modelo D-A, que é útil para cerca de 2/3 dos materiais (Pike *et al.*, 2002; Pike & Pettit, 2003).

Em uma avaliação do modelo D-A em várias amostras, Pike *et al.* (2002) demonstraram graficamente o comportamento de U em seções de fósseis de acordo com diferentes ambientes de sepultamentos, conforme pode ser observado na Fig 2.2. Para tal, o autor considerou difusões e adsorções diferenciadas descritas pelo modelo de Millard & Hedges (1996). Já em um trabalho mais recente em Nottinghamshire, Reino Unido, Pike *et al.* (2005) aprimoraram a metodologia analítica usando ablação a laser para obter mais pontos na descrição do comportamento do urânio ao longo da seção dos ossos analisados. Seus resultados dos pontos *in situ* não foram conclusivos para o estabelecimento do período da fauna no local. Conclui-se, apenas que este estudo indicou a presença de mamíferos por um período mais amplo do que o estabelecido até aquele momento. No entanto, metodologicamente, o uso de ablação a laser se mostrou uma ótima ferramenta para este tipo de pesquisa.

2.2.4 Corais

Importantes materiais no estudos de períodos glaciais ou interglaciais, os corais são organismos vivos submersos formados por exoesqueletos de carbonato de cálcio. Durante as regressões marinhas, no entanto, estes organismos podem ficar emersos e expostos a águas meteóricas. Durante estes períodos climáticos de rebaixamento do nível marinho, os corais fósseis formados por exoesqueleto de aragonita estão sujeitos à recristalização, se transformando em calcita, e à contaminação de U, evidenciando uma reabertura do sistema carbonático (Kaufman, 1986; Frank *et al.*, 2006).

Henderson & Slowey (2001), ao trabalharem com a cronologia da penúltima deglaciação, dataram sedimentos marinhos pelo método de U-Th e desenvolveram um modelo baseado na reorganização dos isótopos de urânio devido ao processo de recuo alpha em materiais ricos em aragonita. Precusores da pesquisa de Villemant & Feuillet (2003), ambos os trabalhos apresentaram o desenvolvimento dos cálculos matemáticos da série de decaimento ^{238}U - ^{234}U -

^{230}Th , considerando o deslocamento dos átomos ^{230}Th e ^{234}U na estrutura cristalina, e inserindo novos fatores na equação inicial [1]. As equações utilizadas foram:

$$d^{234}\text{U}/dt = \lambda_{238}^{238}\text{U} - \lambda_{234}^{234}\text{U} - \phi_{234} \quad [2]$$

$$d^{230}\text{Th}/dt = \lambda_{234}^{234}\text{U} - \lambda_{230}^{230}\text{Th} - \phi_{230} \quad [3]$$

sendo, ϕ_a a representação do ganho ou perda do isótopo de massa “a” por processos físicos ou químicos, proporcionais a atividade do isótopo “pai”, por exemplo, $\phi_{230} = k_{230}[^{234}\text{U}]$. Ao reescreverem as equações 1 e 2, uma nova incógnita f_a foi inserida indicando a fração (em atividade) ganha ($f > 1$) ou perdida ($f < 1$).

$$d^{234}\text{U}/dt = \lambda_{238} f_{234}^{238}\text{U} - \lambda_{234}^{234}\text{U} \quad [4]$$

$$d^{230}\text{Th}/dt = \lambda_{234} f_{230}^{234}\text{U} - \lambda_{230}^{230}\text{Th} \quad [5]$$

Por serem provenientes de decaimentos α (^{230}Th formado diretamente pelo decaimento α do ^{234}U que por sua vez é formado após a emissão de uma partícula α e duas β a partir do ^{238}U), estas partículas energéticas alteram a estrutura cristalina, possibilitando a maior mobilidade tanto para perda ou ganho (Figura 2.2).

Villemant & Feuillet (2003) e Henderson & Slowey (2000) discorrem sobre a energia liberada pelo núcleo no decaimento α ser responsável pela maior liberdade desses átomos, i.e., a abertura do sistema seria diretamente relacionada ao tempo. A evolução do sistema provocaria uma maior mobilização dos átomos radiogênicos devido à maior liberação de energia, e consequentemente uma maior perturbação na estrutura cristalina. Ambas as metodologias trabalharam com um grupo de amostras cogenéticas (ou frações da mesma) produzindo uma idade modelo, divergindo apenas por algumas considerações matemáticas. Villemant & Feuillet (2003) retiraram a incógnita f_{238} , da equação de decaimento proposta por Henderson & Slowey (2000), um vez que o ^{238}U não é proveniente de nenhum decaimento α . Enquanto Henderson & Slowey calculam as razões a partir de isócronas, os outros autores realizaram os cálculos por procedimentos inversos. Devido ao reestruturamento dos cálculos, Villemant & Feuillet (2003) aplicaram este modelo em corais das ilhas do Pacífico, Bahamas e Caribe, considerando dificuldade de datação de corais mais antigos que ~150 ka. Neste estudo direcionado aos corais, os autores notaram que parte da abertura do sistema destes terraços de corais pode ser explicado pelos efeitos do “ α -recoil”, e portanto, modelados.

O estudo bastante comum da acurácia da datação do corais pelo método ^{238}U - ^{234}U - ^{230}Th é a medida radiométrica da série ^{235}U / ^{231}Pa que avalia a concordância dos dados das duas metodologias geocronológicas (Edwards *et al.*, 2003). Mortlock *et al.* (2005) avaliou estas duas, tanto na espectrometria de massa de fonte termo-iônica (TIMS) como no multi-coletor de setor magnético. Com o conhecimento da ocorrência de abertura do sistema em corais com cerca de ~150 ka, os autores trabalharam com materiais padrões mais jovens para a comparação dos dados

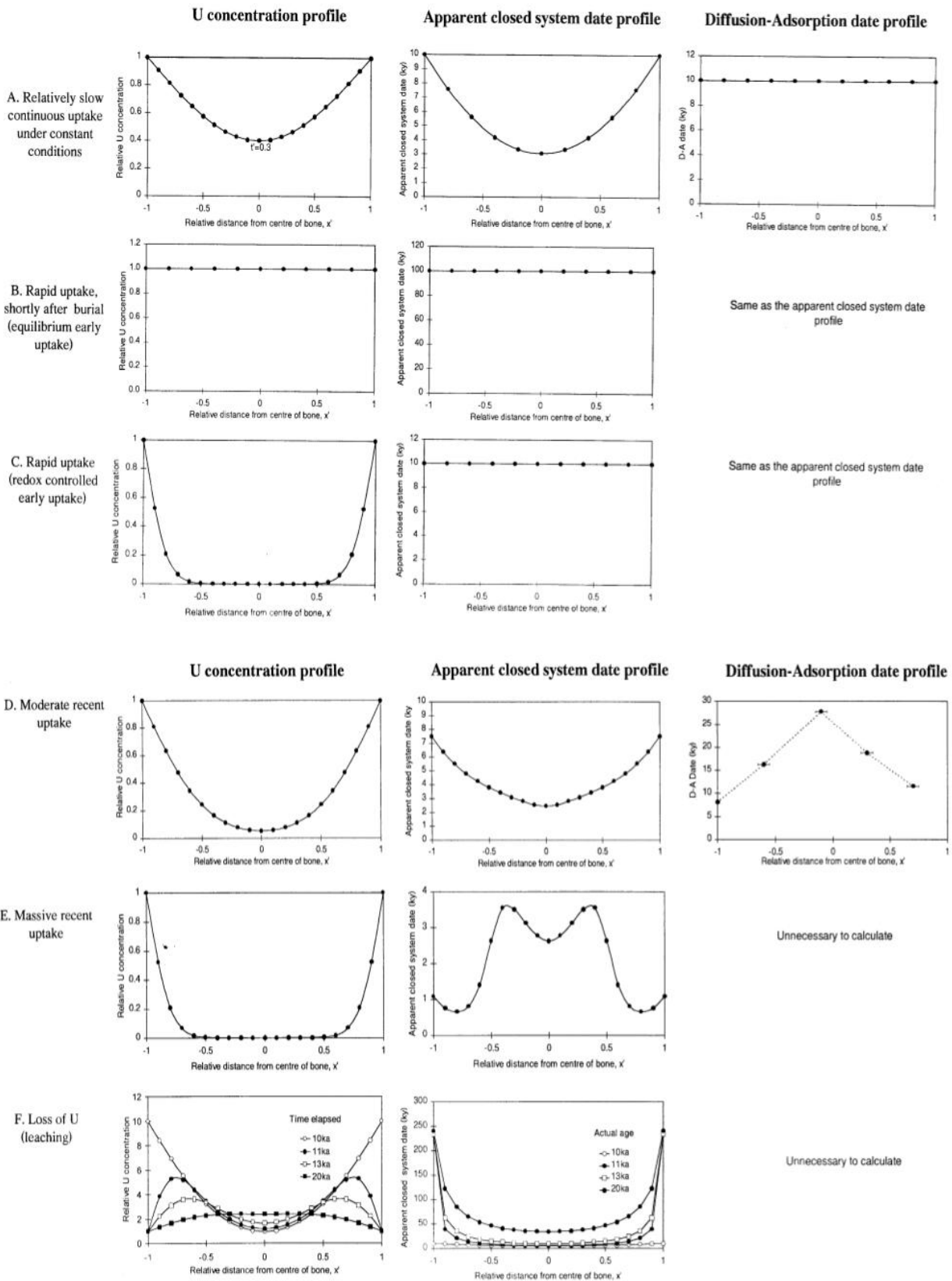


Figura 2.2: Previsões com base no modelo D-A para amostras em diferentes condições geoquímicas: a)incorporação rápida e logo após o enterramento, em um ambiente com condições químicas constantes; b)incorporação rápida e logo após o enterramento, amostra em equilíbrio com o ambiente; c)incorporação rápida e logo após o enterramento em um ambiente com alteração do potencial de oxidação desmobilizando o urânio solúvel cessando a incorporação do mesmo; d) incorporação recente em quantidade moderada, água subterrânea com concentração de 0.5 por 5 ka e

depois 1 por mais 5 ka; e) incorporação recente em quantidade intensa, concentração da água subterrânea de 0,01 por 9ka depois um aumento para 1 por mais 1ka, e f) difusão de urânio, lixiviação. (Pike *et al.*, 2005, p. 4276).

nos dois equipamentos e nos dois métodos geocronológicos, obtendo a congruência dos dados em cerca de 30 ka para as amostras jovens de Barbados.

2.2.5 Conchas

Também considerados carbonatos impuros – similar aos ossos e dentes –, as conchas de moluscos tendem a incorporar urânio e tório detrítico depois da morte do organismo (Skinner, 1989; Zylkov, 2012). Vários estudos discutem sobre a viabilidade do uso da série de decaimento de urânio como geocronômetro nesses materiais (Staubwasser *et al.*, 2004; Semghouli *et al.*, 2001; Magnani *et al.*, 2007, Kaufman, 1971; Kaufman *et al.*, 1996; Innocent *et al.*, 2005, Cheng *et al.*, 2006; Causse *et al.*, 2003). Foco principal deste trabalho, as conchas ainda são um desafio na datação por ^{238}U - ^{234}U - ^{230}Th , pois menos de 50% das análises fornecem resultados com acurácia (Kaufman *et al.*, 1971).

Materiais de grande interesse arqueológico devido aos locais onde são coletados, esses fósseis são preferíveis aos ossos para a datação considerando que grande parte das metodologias aplicadas são destrutivas. Desta forma, antes de apresentar com maior detalhes as informações quanto a datação em conchas de moluscos, uma breve revisão sobre o contexto arqueológico e biológico do molusco *Anomalocardia Brasiliensis* é apresentada abaixo.

2.2.5.1 Arqueologia Brasileira: Sambaquis.

Em diversas partes do Sul e Sudeste brasileiro são encontradas estruturas artificiais, desenvolvidas por populações pré-Colombianas que se assemelham a morros naturais. Os Sambaquis (palavra proveniente do tupi “Tamba” molusco, “Ki”, amontoado) são construções ricas em camadas de valvas de conchas e que possuem também restos de fauna, carvões, sepultamentos e até mesmo artefatos (Okomura, 2007). Densamente encontrados em regiões lagunares e litorâneas de latitudes temperadas, os sambaquis se tornam cada vez mais raros em regiões mais frias (Wagner *et al.*, 2011), desaparecendo na retilínea costa nordeste sem formações lagunares voltando a aparecer no litoral do Pará e Maranhão (Lima, 2000). No litoral sul brasileiro, especialmente Santa Catarina se encontram os sambaquis com até 30 m de altura, no entanto, estes diminuem de porte em direção ao sudeste. (Lima, 2000)

Estudados há cerca de 150 anos, os Sambaquis brasileiros ainda não foram desvendados em sua totalidade. Durante a época de colonização, a riqueza de material arqueológico presente nos sambaquis e demais sítios, não foi suficiente para o desenvolvimento da arqueologia brasileira, sendo por muitos anos praticada somente por estrangeiros e amadores naturalistas interessados (Gaspar *et al.*, 2008). Em consequência da repressão ao surgimento de uma

nacionalidade brasileira entre os habitantes indígenas, os colonizadores foram responsáveis pelo tardio reconhecimento dessas estruturas como sítios arqueológicos (Prous, 1992). Somente no século XIX, tais construções ganharam notoriedade por meio de naturalistas dinamarqueses que se encantaram com amontoado de valvas de moluscos de antigas populações na Europa. Apesar das diversas pesquisas, somente em 1960 estabeleceu-se o consenso sobre alguma intenção na construção do tipo de elevação estratificada, sendo anteriormente explicado pela flutuação do nível do mar ou como acumulação de lixo em uma região por populações indígenas (Okomura, 2007).

No Brasil, apesar de conhecidos desde 1549, época em que eram denominados por vezes como “ilhas de cascas”, muitos destes sítios foram destruídos devido a exploração das conchas para a pavimentação de estradas litorâneas que faziam uso do carbonato para a produção do cal (Gaspar *et al.*, 2008; Prous, 1992; Okomura, 2007). Desta forma, a arqueologia, e concomitantemente, o estudo dos Sambaquis seguiu um rumo delineado pela história do país, antes evitado devido a repressão de uma insurgência do sentimento de patriotismo. Com a decadência do império português, o país se afundou em problemas econômicos estagnando pesquisas científicas. Os sítios foram deixados desprotegidos, o que resultou na destruição de muitos e na venda ilegal de relíquias.

Hoje, apesar de ainda indecifradas em sua totalidade, muito já se sabe sobre esses sítios construídos por comunidades indígenas. A idéia original como áreas para a deposição do lixo alimentar (Okomura, 2007) foi substituída por teses mais complexas a partir da descoberta da presença de sepultamentos com características singulares e de evidência de moradias (Brasil, 2009; Lima, 2000). Mesmo diante do avanço das pesquisas, pouco se sabe sobre as moradias, visto que o odor intenso da decomposição dos restos orgânicos e a ausência de indício de tais construções não sugerem uma utilização constante, e sim, periódica (Prous, 1992; Brasil, 2009). Uma das hipóteses vigentes atribui um significado simbólico para essas construções, que teriam sido utilizadas para rituais ligados aos mortos. Desta forma, o local seria construído para a realização de ritos (Wagner *et al.*, 2011).

Geralmente localizados em regiões lagunares, ambientes característicos da maior produtividade biótica da costa e por tal motivo possuidores de uma riqueza alimentícia aquática, acredita-se que as populações destes sítios tinham como base a pesca e coleta de moluscos, com predileção pelos frutos do mar. Esses ambientes de natureza constante, estável e previsível atraiu grupos humanos no passado, sendo que a fartura e disponibilidade dos alimentos minimizava a mobilidade desses grupos de forma a permitir uma certa sedentarização e a possibilidade do estabelecimento de maiores grupos. Mesmo tendo conhecimento sobre a fartura alimentícia durante todo o ciclo anual, hipóteses atribuem a sazonalidade das ocupações dos Sambaquis (Lima, 2000).

No entanto, alguns pesquisadores acreditam que devido à quantidade de valvas presentes nos sambaquis, a atividade de pesca dos moluscos para a alimentação possa ter sido secundária, sendo o objetivo principal a própria construção do sítio (Okomura, 2007). Lima (2000) referencia essa grande quantidade de moluscos como o objeto de maior desejo, como o alimento preferido, mas, também, sem necessariamente relacionar com a base alimentícia daquele grupo. No entanto, a intensidade com que eram obtidos classificou esta população como coletores de moluscos, havendo hipóteses improváveis da utilização das valvas apenas como materiais construtivos.

Quanto à estrutura física desses morros de sedimento e restos alimentícios dessas populações pré-Colombianas, as camadas raramente são encontradas dispostas de forma regular. Por vezes, mergulham, desaparecem, reaparecem entrecruzam e são cortadas por sedimentos calcinados, carvões de fogueiras ou outro sedimento. Essa complexidade estratigráfica é resultante do processo de construção, remodelagem pela ação humana ou por processos naturais erosivos (Lima, 2000)

As avaliações sobre o material constituinte das camadas sedimentares, geralmente indicam uma presença relativamente baixa de ossos de mamíferos de diversos portes, sugerindo pouca atividade de caça com conseqüentemente baixa seletividade (Lima, 2000). Igualmente, acredita-se na utilização de vegetais como raízes e tubérculos, visto que é constantemente encontrado nesses sítios artefatos para moagem e trituração (Lima, 2000; Scheel-Ybert *et al.*, 2003). Entretanto, a diversidade de espécies de conchas e a detecção da majoritária são informações capazes de sugerir as condições originais do local onde o Sambaqui está inserido (Prous, 1992; Okomura, 2007). No entanto, conchas de berbigão, ostras, mexilhões e *Rhizophora*, a ostra gigante de mangue, são usualmente encontradas nesses sítios de vários locais (Prous, 1992; Wagner *et al.*, 2011).

Presentes em uma grande faixa do litoral brasileiro – da Bahia ao Rio Grande do Sul –, os Sambaquis são um ótimo instrumento de pesquisa para o estudo da migração demográfica das primeiras populações. Acredita-se que os Sambaquis da região sul e sudeste do Brasil pertençam a grupos com a mesma identidade étnica, logo que compartilham dos mesmos constituintes, sepultamentos semelhantes e pela época de atividade dos sítios (Tabela 2.2) (Lima, 2000; Wagner *et al.*, 2011). A partir das indústrias de osso e pedra, cogita-se a comunicação entre os povos do interior e entre os pescadores-coletores-caçadores (PCC). O estudo desses sítios em toda a extensão Centro e Sul do litoral brasileiro pode permitir a avaliação da ocupação pelos primeiros povos na costa brasileira. Sabe-se, porém, que apesar de evidências de movimentações em direção ao interior, durante o primeiro milênio da era cristã esse deslocamento foi intensificado em direção à costa. Este processo trouxe horticultores do planalto para a costa de forma permanente mas também por pequenos períodos, de acordo com a sazonalidade (Lima, 2000; Scheel-Ybert *et*

al., 2003). Este período de início do aparecimento dos Sambaquis no litoral brasileiro é correspondente à um período de aquecimento climático em 6.000/5.000 anos antes do presente. Durante esta faixa de tempo, o aquecimento global resultou no derretimento de calotas polares de forma que houve uma elevação do nível do mar, modificando os contornos litorâneos, submergindo uma parte da costa exposta atualmente. Essa modificação disponibilizou lugares para o estabelecimento dos sítios em ambientes hoje distantes da costa litorânea (Lima, 2000). Essa possibilidade de transgressão marinha, no entanto, permite o desenvolvimento de hipóteses de populações pescadoras-coletoras-caçadoras anteriores à este período. No entanto, seus sítios teriam sido inundados e os vestígios destruídos, e por isso há a dificuldade de desenvolvimento desta teoria (Lima, 2000). Já em Santa Catarina, houve a diminuição da construção de sambaquis por volta de 1700 A.P. processo que acredita-se que tenha ocorrido em conjunto com a mudança do nível do mar no litoral sul brasileiro. O mar recuou de forma a delimitar baías anteriormente abertas e diminuir áreas de mangue diminuindo a atividade biótica como peixes, moluscos e mamíferos nas lagoas (Gaspar *et al.*, 2008).

Tendo se desenvolvido por vários milênios, os sambaquis iniciaram um processo de regressão até o cessamento. Estes sítios foram substituídos por elevações mais rasas e amplas com maior quantidade de ossos de peixes que conchas, essa alteração pode ter sido referente ao esgotamento dos bancos de moluscos que eram pescados sem o conhecimento do período de reprodução dos moluscos (Scheel-Ybert *et al.*, 2003). Consequentemente, essas novas estruturas passaram e se deslocar para os ambientes marinhos, nas praias de mar aberto. De forma conjunta, os aparatos para a pesca também foram ficando mais desenvolvidos e a sociedade passou por mudanças de natureza social, política e ideológica. No entanto, essa reformulação resultou num colapso da população a julgar pelo desaparecimento dos vestígios. Esse fenômeno parece ter ocorrido decorrente da vinda dos horticultores à costa, sendo essa uma sociedade mais poderosa que trouxe consigo a cerâmica (Lima, 2000; Gaspar *et al.*, 2008; Scheel-Ybert *et al.*, 2003).

Sabe-se hoje, pelo estudo de sambaquis do todo o litoral brasileiro que os pescadores-coletores-caçadores pertenciam a uma sociedade sedentária com evidências de hierarquia e desigualdade social (Lima, 2000; Gaspar *et al.*, 2008; Scheel-Ybert *et al.*, 2003).

. Esta característica social do grupo foi desenvolvida a partir da detecção de diferentes disponibilidade de recursos hídricos, alimentares e minerais em Sambaquis da mesma região. Ainda como uma sociedade, a presença de artefatos pontiagudos e cerâmica no topo dos sítios se apresentou como uma curiosidade pra arqueólogos, considerando a possibilidade da ocorrência de eventos, tais como: uma reforma social pela aquisição da tecnologia, a aquisição dos artefatos por troca, ou a reocupação das áreas pelos horticultores vindos do interior, tendo sido confirmado a ocupação de Sambaquis por duas sociedades distintas. (Gaspar *et al.*, 2008; Scheel-Ybert *et al.*, 2003).

Dentre as teorias sobre migração demográfica, encontra-se o estudo da morfologia craniana que caracterizou dois grupos populacionais distintos, e o modelo de dispersão que sugere dois eixos principais, um em São Paulo e outro no Paraná (Okomura, 2007). Muitos estudos bioarqueológicos esqueléticos foram realizados, no entanto, de forma descontínua, permitindo a caracterização do grupo de indivíduos pré-históricos presentes no Forte Marechal Luz no litoral norte do estado de Santa Catarina (Prous, 1992). No entanto, devido a ocorrência dessas estruturas em todo o mundo, França, Madagascar, Chile, Peru, Brasil entre outros indica para a dificuldade da unificação de somente uma raça (Lima, 2000).

Sítio Arqueológico	Datação (anos A.P. ¹)
Palmital	5420 ± 230
Saí-Guaçu	5040 ± 210
Rio Comprido	4815 ± 130
Rio Pinheiros 9	4580
Marechal Luz	4290 ± 130 / 1100 ± 100
Conquista B	4070
Morro do Ouro	4030 ± 40
Enseada I	3920 ± 40 / 1390 ± 40
59	3850 ± 200
Ilha dos Espinheiros II	3015 ± 130
Espinheiros II	2970 ± 60
Linguado B	2830
Rio Pereque/53	2760 ± 180
Liguado A	2590
Guanabara II	2350 ± 120
Itacoara	1570 ± 50

Tabela 2.2: Quadro de Datações associado aos PCC's do litoral norte catarinense (fonte: Brasil, 2009)

2.2.5.2 *Anomalocardia Brasiliensis*: O molusco

Perfazendo cerca de 70% da estrutura dos Sambaquis (Okomura, 2007), as conchas fornecem importantes dados sobre o modo de vida daquelas populações. Devido ao recuo do mar, alguns sambaquis não se localizam mais em extremidades de ambientes aquáticos como rios, lagos ou mares, sendo necessário, nesses casos, o estudo faunístico para o conhecimento das condições do local na época em que foram construídos.



Figura 2.3: Concha do molusco *Anomalocardia Brasiliensis* coletada no sítio Cubatão I.

As valvas mais abundantes são indicadoras do tipo de área em que o sítio se encontrava durante seu período ativo, i.e. sabe-se que ostras e mexilhões são encontrados preferencialmente em rochedos, ostras gigantes em lodos na entrada do mangue e o berbigão na área de saída da enseada para o mar (Prous, 1992). O molusco *Anomalocardia Brasiliensis* ou *Anomalocardia Brasiliana*, comum em ambientes aquáticos salinos, se encontra presente em todo o litoral brasileiro. Muitos dos sítios de Sambaquis encontrados na região sul do país possuem a concha desse molusco como constituinte principal.

Presentes desde as Índias Ocidentais até o Brasil, sendo encontrado também no sul do Uruguai, o *Anomalocardia Brasiliensis* vive em locais próximos aos mangues. Nestes locais, estes moluscos se encontram enterrados em até 1,5 m de profundidade em sedimentos lamosos, sendo sensíveis à flutuações do nível do mar com alta mortalidade devido à fortes chuvas (Mouëza *et al.*, 1999).

Segundo Mouëza *et al.* (1999), este molusco possui concha triangular com estrias concêntricas que se desenvolvem após a fixação do mesmo no ambiente. Inserida no meio aquático, a formação da concha carbonática ocorre em condição de equilíbrio isotópico com a água, tanto para os isótopos de oxigênio quanto para os de carbono ($\delta^{18}\text{O}$ e $\delta^{13}\text{C}$, respectivamente) (Mook & Vogel, 1968). Possíveis indicadores de paleosalinidade, as conchas são susceptíveis à ocorrência de diagênese devido a misturas com águas meteóricas, ou outros fatores presentes no sistema aquático. Oliver *et al.* (1996) observou a diagênese ao comparar conchas fósseis e vivas da mesma área. Os dados de oxigênio e carbono ficaram progressivamente mais negativos enquanto observou-se também a depleção de estrôncio (Sr) - ótimo indicador de diagênese para conchas – em Baja Califórnia, México nas conchas mais antigas. Causse *et al.* (1992) detectaram a ocorrência de valores mais negativos para os parâmetros $\delta^{18}\text{O}$ e $\delta^{13}\text{C}$ em amostras de conchas mais jovens do sudeste da Tunísia. Os valores de $\delta^{18}\text{O}$ e $\delta^{13}\text{C}$ foram comparados em amostras de diversos períodos, sendo mais positivos nas amostras mais antigas. Esse dados são consistentes com o maior tempo sob efeito de mudanças de evaporação e outros fatores do ambiente aquático, gerando uma diagênese mais acentuada nestes fósseis.



Figura 2.4: Valvas de *Anomalocardia Brasiliensis* selecionadas de camadas sítio Cubatão I.

Os estuários, considerados complexos ambientes aquáticos e ricos em conchas de moluscos, apresentam diferentes características quanto às condições de oxidação por decomposição de matéria orgânica, maior salinidade em direção ao mar, evaporação, restrição hidrodinâmica, decaimento, entre outros. Em função das variáveis ambientais, a modelagem matemática dos cálculos de $\delta^{18}\text{O}$ e $\delta^{13}\text{C}$ deve ser realizada com extrema cautela (Oliver *et al.*, 1997).

O berbigão é um molusco bivalve da família Veneridae, que possui conchas externas formadas por materiais carbonáticos ligados por uma matriz orgânica proteica conchiolina (Magnani, 2007). Suas conchas são constituídas por três camadas, uma mais externa rica em matriz orgânica, uma intermediária formada por carbonato de cálcio – aragonita –, e uma interna com lâminas de carbonato e conchiolina. Em conchas fósseis a camada externa é rara, o período de fossilização é responsável pelo desgaste da mesma, que tem como função a proteção dos constituintes mais internos do molusco (de Oliveira, 1969).

O crescimento das conchas ocorre por meio da secreção de substâncias pela parte interna das mesmas. Cada nova camada é formada sobrepondo e excedendo a extensão da antiga delineando estrias concêntricas. O crescimento radial não acontece igualmente em todas as extremidades, sendo menor nas áreas de contato entre as duas conchas do bivalve, respeitando as proporções e formato do animal nesta espécie (Purchon, 1977). Esta deposição de novas camadas é formada por cristais de aragonita em conchas de água doce, e na grande maioria dos casos nas conchas marinhas, também (Keith *et al.*, 1964).

Pertencente a outra classe de moluscos, as ostras tem sido amplamente estudadas, pois possuem estratificações mais definidas e espessas, fornecendo informações ($\delta^{13}\text{C}$ e $\delta^{18}\text{O}$) sobre as condições durante crescimento da concha. Esse mesmo estudo não é possível nos berbigões, pois estes moluscos possuem camadas de espessura extremamente finas e muito compactas difíceis de serem distinguidas.

Desde os anos 40 pesquisadores tentam utilizar conchas –*mercenaria*, *concholepas*, *ostras*, *etc.* – para análises de datações pela série de desequilíbrio do U. No entanto, poucos resultados bem sucedidos foram produzidos, indicando uma grande dificuldade de datação para este tipo de material, devido ao comportamento aberto do sistema que será discutido abaixo (Kaufman, 1971).

2.2.5.3 Datação de conchas pelo método ^{238}U - ^{234}U - ^{230}Th .

Considerados como materiais alternativos para datação por arqueólogos, as conchas são estudadas há um longo período por terem o potencial de fornecer informações sobre a região em que foram coletadas, como variações do nível do mar e período de atividade, entre outros.

Kaufman *et al.* (1971) realizou um levantamento das pesquisas feitas com conchas até então, mostrando que apenas 50% das análises eram úteis, devido aos problemas de contaminação. Este trabalho é citado em quase todos os estudos sobre datação pela série de urânio em conchas, devido à sua riqueza de informações e consistência de questionamentos.

Um dos grandes problemas na datação de conchas calcíticas ou aragoníticas se deve ao processo de absorção de urânio *post-mortem*, resultando na concentração em uma ordem de magnitude maior em conchas fósseis do que em conchas vivas. Essa característica é responsável pela dificuldade de utilização deste material para a metodologia de ^{238}U - ^{234}U - ^{230}Th , assim como nos ossos. Devido à esses empecilhos de abertura do sistema, alguns parâmetros são utilizados como testes comparativos para a confiabilidade do dado, tais como:

1. Comparação com o método de ^{235}U - ^{231}Pa , se possível, apesar de Szabo e Rosholt (1969) terem demonstrado uma incidência significativa de discordância nos métodos;
2. A razão $^{232}\text{Th}/^{230}\text{Th}$, para a análise de tório detrítico;
3. Ausência de indícios de recristalização;
4. Dados consistentes com a estratigrafia, quando possível;
5. Dados consistentes com variações de níveis do mar, se possível.

Com seu crescimento em ambientes aquáticos marinhos, espera-se que as conchas possuam a razão $^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$ oceânica estável em 1,148, sendo este outro parâmetro de comparação. Entretanto, devido ao usual deslocamento das mesmas para áreas continentais e ao processo *post-mortem* de absorção de urânio, esses materiais fósseis podem apresentar uma assinatura mais

continental, confirmado pelo aumento da razão devido ao contato com águas subterrâneas e águas meteóricas.

Szabo & Rosholt (1969) desenvolveram uma teoria na qual explicavam a existência de dois reservatórios de urânio, um dentro da concha que gerava “filhos” ainda dentro da estrutura da concha, e outro na extremidade gerando “filhos” que migram para o exterior ou na parte externa da concha, sendo os produtos deste decaimento adicionados ao sistema. Este estudo apesar de inovador, não pôde ser aplicado à maioria das conchas, visto que grande parte não se caracterizava apenas pela aquisição ou perda, mas sim por um processo mais complexo. Similar ao estudo da concentração de urânio em seções ósseas fósseis (Fig. 2.2), nas conchas os átomos de urânio presentes externamente entrariam e seriam absorvidos pelas superfícies externas, caracterizando uma diminuição da concentração deste elemento em direção ao centro (Kaufman *et al.*, 1996). Cabe enfatizar que os isótopos de tório também são aderidos às conchas. No entanto, é importante frisar que os processos de aquisição de tório e urânio *post-mortem* variam de acordo com as espécies de moluscos (Zuykov *et al.*, 2012; Cause *et al.*, 2003)

Trabalhos realizados com conchas de diferentes espécies indicam o processo de migração de urânio em único período (de 10.000 a 15.000 anos *post-mortem*), possibilitando uma abertura do sistema. No entanto, esses processos ainda obscuros são distintos para cada espécie e para cada ambiente (árido, úmido, rico em matéria orgânica, etc.) (Kaufman *et al.*, 1971; Labonne & Hillaire-Marcel, 2000; McLaren & Rowe, 1996). Sendo a mobilização do urânio solúvel o maior responsável pela abertura do sistema, estudos em conchas coletadas em ambientes áridos usualmente geram dados confiáveis (Semghouli *et al.*, 2001; Labonne e Hillaire-Marcel, 2000; Magnani *et al.*, 2007, Cause *et al.*, 2003). Entretanto, ainda é necessário o controle de tório detrítico pela razão $^{230}\text{Th}/^{232}\text{Th}$ como nos demais materiais apresentados neste capítulo.

Labonne & Hillaire-Marcel (2000) ao trabalharem com conchas de *Concholepas concholepas* coletadas em Antofagasta, norte do Chile atribuíram aos seus resultados ao ambiente árido, dificultando uma contínua migração dos isótopos para dentro da estrutura cristalina. Azougagh *et al.* (2001) ao trabalhar com conchas calcíticas coletadas em Marrocos observou a diferenciação de absorção de urânio pelo fosfato de urânio nas duas espécies analisadas, detectando maiores concentrações em lamelibrânquios que gastrópodes. Neste mesmo trabalho, as datações desses moluscos reafirmaram a existência de duas transgressões marinhas, apesar do questionamento sobre a confiabilidade dos dados.

Kaufman *et al.* (1996) em seu artigo sobre conchas *Mercenarias*, que são estruturas maiores de cerca de 100g, realizou análises de concentração de urânio nas lâminas de carbonato. Essas conchas descritas como espessas camadas carbonáticas, permitiram a sugestão de que maiores densidades das conchas forneceriam uma maior resistência à migração isotópica. As

áreas mais internas seriam mais preservadas devido à quantidade de camadas superficiais a protegendo. No entanto, essas camadas protetoras superficiais devem possuir pouca porosidade, logo que a distância percorrida até o centro seria facilitada por águas de poro. De acordo com esta teoria, a área do centro permaneceria isolada caso as estruturas mais externas possuíssem baixa porosidade. Este mesmo pensamento já foi citado para os estudos em corais diageneticamente alterados (Villemant & Feuillet, 2003).

As conchas, sejam elas aragoníticas ou calcíticas, possuem em sua estrutura uma matriz orgânica que pode ser relacionada com o estágio de decomposição e também com a abertura do sistema. O processo de decomposição, mais rápido em conchas de aragonita, fornece um ambiente com condições de oxirredução favoráveis para a mobilização do urânio solúvel (Labonne & Hillaire-Marcel, 2000).

Considerados materiais com sistema aberto quanto à série de decaimento de urânio, as conchas ainda permanecem com características não desvendadas. Em alguns casos o uso da série como um geocronômetro é preciso e acurado, no entanto, dados adicionais para a confirmação da confiabilidade do dado são geralmente necessários (Causse *et al.*, 2003; Kaufman *et al.*, 1971; Richards & Dorale, 2003). Causse *et al.* (2003) argumentaram como um bom indício de fechamento do sistema, uma certa constância da razão $^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$ em conchas da mesma espécie coletadas na mesma área. Com o conhecimento da diversidade de comportamento dos isótopos de urânio para cada molusco, a apresentação de razões equivalentes em moluscos de mesma espécie seria capaz de indicar o fechamento do sistema ou diagênese de igual intensidade. Com as diferentes idades das conchas, seria de esperar que conchas mais antigas sofressem mais intensamente a diagênese em razão do tempo decorrido.

Ao estudar conchas do Marrocos quanto à aquisição de urânio *post-mortem*, Choukri *et al.* (2007) concluíram que na grande maioria das vezes este processo se inicia logo após o sepultamento e cessa rapidamente. Entretanto, este comportamento que geralmente não oferece alteração na datação, caso se estenda por um período mais longo fornece idades mais rejuvenescidas, caso de muitas amostras já datadas. Neste estudo, a concentração de ^{238}U foi desvinculada às idades errôneas, logo que a abundância deste átomo não apresentou correlação alguma com a precisão e exatidão das idades absolutas. Choukri *et al.* (2007) implicaram que quanto menores as alterações de influência continentais, de águas meteóricas, de salinidade e etc., maior a confiabilidade da datação. Os dados mais confiáveis seriam provenientes de amostras com maior conservação das condições do ambiente em que se encontram. No entanto, neste estudo Choukri *et al.* (2007) ainda discordaram dos demais trabalhos apresentados neste capítulo ao não considerarem a análise mineralógica das conchas como um dos testes de confiabilidade da datação.

2.2.5.4 $\delta^{13}\text{C}$ e $\delta^{18}\text{O}$ em conchas

Estruturas carbonáticas são ótimos registros das mudanças no ambiente marinho. Geralmente constituídas por minerais de aragonita instáveis, os corais e as conchas são carbonatos que precipitados em equilíbrio com o ambiente marinho registram – nos parâmetros $\delta^{13}\text{C}$ e $\delta^{18}\text{O}$ – características do momento em que estão sendo formadas (Hassan *et al.*, 2011).

Devido à baixa abundância de corais em baixas latitudes, as conchas se apresentam como um grande potencial para o conhecimento de ambientes modernos e antigos quanto ao entendimento de ciclos climáticos. É importante considerar que devido à rapidez da precipitação do material biogênico, muitas vezes os parâmetros $\delta^{13}\text{C}$ e $\delta^{18}\text{O}$ não são registrados na estrutura química do carbonato, sendo formada antes do estabelecimento do equilíbrio com o ambiente (Mitchell *et al.*, 1994).

A revisão bibliográfica deste tipo de estudo em conchas serve apenas de referência à interpretações quanto aos valores relativamente mais negativos ou positivos, pois existe uma alta ocorrência de variabilidade dos parâmetros de isótopos estáveis entre espécies e entre os diversos ambientes aquáticos (estuários, lagos, oceanos e etc.). Por isso, é importante frisar a importância do cuidado no uso de dados de isótopos estáveis em conchas de moluscos com o objetivo de reconstrução climática (Mitchell *et al.*, 1994; Blard *et al.*, 2011; Butler *et al.*, 2011).

Diversos fatores podem influenciar a composição de $\delta^{13}\text{C}$ em conchas aragoníticas, tais como: 1) a composição isotópica do carbono inorgânico dissolvido nas águas marinhas, 2) a variação desse parâmetro delta referente à cadeia alimentícia, e 3) as proporções de carbono inorgânico ou metabólico incorporados na matriz da concha, resultam em uma maior complexidade da análise dos dados. Absorvidos por organismos vivos, os isótopos de carbono são fracionados ao longo da cadeia alimentícia. Este fracionamento depende da etapa da cadeia e do tipo do organismo em que o elemento está sendo inserido, por exemplo, plantas C3 ou C4, mamíferos, entre outros. Cada um destes fatores fracionam os isótopos ^{12}C , ^{13}C e inclusive o ^{14}C de forma diferenciada.

Keith *et al.* (1964) ao medirem o parâmetro de $\delta^{13}\text{C}$ (PDB) em conchas vivas coletadas em New Jersey, foi capaz de estabelecer a faixa de valores para os tipos de ambientes marinho, ribeirinho e lacustre. As variações determinadas foram amplas pois Keith *et al.* trabalharam com diversas espécies. Os valores para conchas marinhas foram sugeridos entre +4.2 e - 1.7 por mil, para as conchas de rio entre - 8.3 e - 15.2 por mil, e as conchas de lagos extensos entre - 2.4 e 6.0 por mil.

A precipitação de carbonatos de aragonita das conchas em desequilíbrio com o ambiente marinho é uma das grandes restrições do uso deste material como indicador ambiental (Butler *et al.*, 2011). A avaliação $\delta^{18}\text{O}$ vs. $\delta^{13}\text{C}$ serve como parâmetro para o estudo de diagênese e cinético,

a ausência da correlação entre os valores é um forte indicativo de equilíbrio com o ambiente onde há mínima influência de fracionamento cinético ou diagênese (Blard *et al.*, 2011).

Jones *et al.* (1984) realizaram um levantamento de princípios de isótopos estáveis em conchas atentando para a necessidade de estudos voltados para cada espécie. Os fósseis possuem, por exemplo, o potencial de registrar dados sazonais de salinidade e temperatura possibilitando estudos sobre os níveis do mar e outros dados oceanográficos.

Hassan *et al.* (2011) ao estudarem conchas do Holoceno no Egito, realizaram a determinação isotópica do carbonato dissolvido no ambiente aquático anteriormente a discussão dos dados do próprio molusco. O parâmetro $\delta^{18}\text{O}$ das conchas analisadas refletiu mudanças climáticas, inclusive no rio Nilo, enquanto que o $\delta^{13}\text{C}$ auxiliou na sugestão de altos níveis do lago Faiyum no começo do Holoceno, com menor importância.

2.3 Princípios dos Métodos Analíticos

Nesta seção, os princípios analíticos quantitativos e qualitativos utilizados para a análise dos isótopos de U e Th serão abordados. O método de cromatografia em coluna realizada na separação de alíquotas de U e de Th e a espectrometria de massa utilizada na determinação das razões isotópicas serão discutidos a seguir.

2.3.1 Separação Cromatográfica

Os métodos cromatográficos são análises quantitativas e qualitativas de separação de componentes em misturas complexas (Skoog, 2008). Desenvolvida no início do século XX pelo botânico russo Mikhail Tsweet, a cromatografia é frequentemente utilizada até os dias de hoje devido às suas vantagens de baixo custo, rapidez, simplicidade e ampla área de aplicação.

Do grego *chroma* que significa cor e *graphein* escrever, a primeira separação cromatográfica foi idealizada no intuito de realizar a separação de diversos pigmentos das plantas como a clorofila. Mikhail Tsweet utilizou uma coluna de vidro recheada de carbonato de cálcio. A separação de diversas bandas de colorações diferentes ao longo da altura da coluna foi notada.

Durante o processo de separação cromatográfica, uma fase móvel percorre outra fase denominada estacionária sob pressão externa ou da gravidade. A separação dos componentes da mistura ocorre de acordo com graus de afinidade química destes com a resina trocadora de íons. Na cromatografia em coluna – utilizada nesta dissertação – a fase estacionária é composta por uma coluna de diâmetro definido recheada por uma resina sintética. Uma porção do soluto (fase móvel) infiltra a camada de resina se deslocando em uma série contínua de transferência entre as fases (Skoog, 2008).

Produzidas desde 1935, essas resinas sintéticas são responsáveis pela retenção dos átomos dos elementos de interesse e podem funcionar por trocas aniônicas ou catiônicas.

Baseado no mecanismo de trajeto aleatório, os picos cromatográficos possuem formas similares à curva gaussiana, analogamente atribuídos pelas infinitas trocas entre as duas fases. O analito realiza movimentos aleatórios entre a resina e o soluto, quando solubilizado na fase móvel ao longo de todo o percurso da coluna cromatográfica, impossibilitando o estabelecimento do equilíbrio estático no sistema (Skoog, 2008).

Podendo ser separada em duas frentes “cromatografia em coluna” ou “cromatografia planar”, os dois métodos cromatográficos se baseiam nos princípios químicos que serão abordados a seguir.



Figura 2.5: Foto de três sistemas cromatográficos: suporte, coluna de teflon e resina de troca catiônica na Universidade de Minnesota.

2.3.1.1 Resinas trocadoras de íons e suas características

As resinas sintéticas são macromoléculas poliméricas de alto peso molecular. Estes polímeros contêm uma grande quantidade de grupos iônicos por molécula. As resinas trocadoras de cátions possuem grupos ácidos, enquanto as trocadoras de ânions possuem grupos básicos (Skoog, 2006).

A migração iônica de uma mistura multielementar em um método cromatográfico é regida pela lei de distribuição dos solutos entre as duas fases do sistema:

$$K_d = \frac{\text{atividade}_{(\text{fase estacionária})}}{\text{atividade}_{(\text{fase móvel})}}$$

A eficiência da separação em diversas soluções diferenciadas é diretamente proporcional ao fator de seletividade dos componentes a e b:

$$\alpha = Kd_a/Kd_b$$

sendo o componente a o mais fortemente retido pela resina.

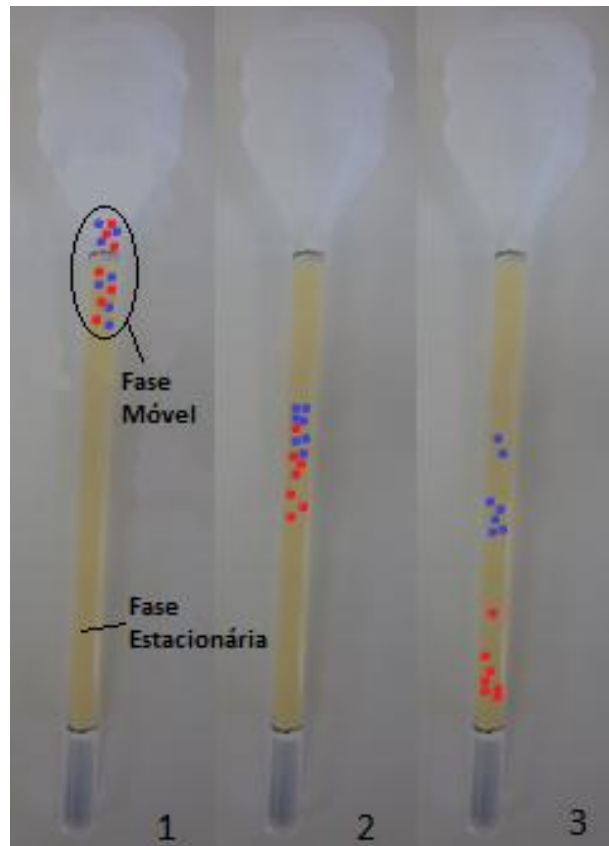


Figura 2.6: Imagem esquemática da eluição da fase móvel através da fase estacionária em três etapas.

Devido às diferenças de afinidade da resina com os diversos solutos presentes na mistura, cada um ou cada grupo passa a apresentar velocidades de deslocamento diferenciadas. Essas velocidades médias são influenciadas pelos fatores:

1. Largura da resina;
2. Granulometria;
3. Altura;
4. Pressão exercida sobre a fase móvel;
5. Afinidade com o componente retido,

que em conjunto regem as condições para que cada soluto da mistura seja retido na resina.

As separações cromatográficas se dão em uma sequência de fases de eluição. Estas são a calibração dos sítios de trocas, e a liberação dos componentes/grupos. Esta segunda etapa de eluição dos componentes/grupos é dividida em dois métodos:

1. a eluição isocrática: na qual a fase móvel é sempre composta pela mesma solução adicionada em diversos volumes;

2. e eluição gradiente: na qual há a alteração da composição da fase móvel, gradualmente mais ácida ou básica para resinas trocadoras de cátions ou ânions, respectivamente.

2.3.2 Espectroscopia Inorgânica de Massa

A espectroscopia inorgânica de massa se baseia no conceito da separação de uma nuvem de íons positivos em campos elétricos e/ou magnéticos. Neste trajeto, as rotas dos feixes são dependentes da massa e carga dos íons (Faure, 1986). Inicialmente, idealizado por Thomson, o primeiro espectrômetro de massa de alta precisão utilizou um setor magnético na separação dos átomos.

Anterior à utilização de espectrômetro de massa, a α -espectrometria foi frequentemente aplicada em determinações analíticas quantitativas e qualitativas. Nas análises realizadas por este equipamento a abundância dos átomos eram obtidas a partir da detecção da energia das partículas alfa liberadas pelo decaimento do analito. No entanto, este método possui algumas desvantagens em relação à espectrometria de massa, tais como:

1. a necessidade de um longo tempo de análise para átomos com meia-vida longa;
2. a necessidade de uma grande quantidade de amostra para que haja a intensidade de radiações alfa detectáveis pelo equipamento, de 2-4 ordens de magnitude menos sensível (Hellstrom, 2007);
3. e, a não determinação de demais átomos da série que decaem liberando partículas beta ou gama.

Por esses motivos, a α -espectrometria foi gradativamente substituída pela espectrometria de massa. Baseada nas diferenças do comportamento físico dos átomos com diferentes massas, a espectrometria de massa é capaz de fazer análises multielementares em quantidades traço. Desta forma, essa metodologia de determinações isotópicas é a mais frequente em estudos das escalas radiométricas, inclusive para as análises da série do urânio.

Os espectrômetros de massa são divididos em três componentes principais: a fonte de íons, o analisador de massa e o(s) detector(es). Uma diversidade de tipos de cada componente é encontrada no mercado. Por exemplo, plasma, ionização termal, ablação a laser, são fontes de íons. A ionização da amostra é realizada por este componente que é escolhido de acordo com o estado físico do material, por exemplo, a ablação a laser é aplicada em amostras sólidas, mas já o plasma acoplado é mais utilizado tanto em gases, como em sólidos e em soluções.

No entanto, os espectrômetros de massa são divididos em três tipos de acordo com o analisador de massa: o quadrupolo, o ToF e o setor magnético. Desta forma, cada um dos analisadores realizam a distinção dos feixes de íons a partir de diferentes princípios. O

quadropolo realiza a separação dos íons pela aplicação de um campo elétrico formado por seus 4 eletrodos, e o ToF (time-of-flight) utiliza do tempo que o íon demora para atingir o coletor (“tempo de voo”). Já o espectrômetro de setor magnético realiza a distinção dos íons por meio de um campo magnético, como o próprio nome indica.

O terceiro grupo dos componentes do espectrômetro de massa são os detectores, sendo os mais utilizados os coletores faraday e a multiplicadora de elétrons (SEM). Estes coletores são aplicados para maiores e menores sinais, respectivamente.

Utilizado nesta dissertação, o MC-ICP-MS apesar de fornecer análises multielementares precisas, necessita de cuidados para que seus dados quantitativos sejam válidos. É necessária uma extrema atenção à estabilidade do sistema, quanto aos vácuos e estabilidade do plasma, além de interferências espectrais, efeitos memória e efeitos de matriz. Um acompanhamento das fontes de erro se faz imprescindível, de forma a minimizá-los ou corrigi-los. O painel digital é controlado durante toda a análise, mas leituras de padrões intercaladas às amostras são muitas vezes necessárias. Análises de brancos para a determinação de efeitos memória e/ou contaminação no sistema também devem ser realizadas. Estas leituras de padrões e brancos são capazes de indicar necessidade de soluções matemáticas ou troca de peças.

Outro ponto importante é o conhecimento da fonte de íons, considerando que este componente do equipamento pode ser uma fonte de erros. A fonte é constantemente analisada, que é fornecedora dos íons. É de extrema necessidade o conhecimento de possíveis íons poliatômicos causadores de interferências isobáricas fornecido por estes componentes (Crain *et al.*, 1989). Como pode ser observado, este equipamento é bastante sensível a interferências necessitando de inúmeros processos de controle de dados. Desta forma, os laboratórios tem adotado um conjunto de técnicas para a padronização de leituras de qualidade, como:

1. a padronização externa, que se caracteriza pela repetição da leitura de um mesmo padrão durante o processo analítico, no intuito de avaliar a estabilidade do dado e indiretamente do instrumento;
2. o uso de mais de um padrão internacional intercalado nas leituras. A avaliação da acurácia se faz por meio da comparação dos resultados da mesma amostra em outros locais – equipamentos – além da avaliação dos efeitos da matriz e efeitos memória que alguns átomos podem gerar;
3. intervalo curto durante o procedimento analítico – evitando a mudança das condições do sistema. Por este ser um equipamento sensível, até mesmo mudanças climáticas de umidade do local onde se encontra o equipamento podem alterar o resultado.

2.6.2.1 MC-ICP-MS

Inventado no final de 1970, a espectrometria de massa por fonte de plasma ganhou espaço em relação à ionização termal, mais frequentemente utilizada em espectrometria de fonte sólida (Dickin, 2008; Faure, 1989). O ICP-MS se caracteriza pela existência de um plasma, geralmente de Ar, responsável pela ionização dos átomos. Esta fonte é definida como descargas eletricamente excitadas geradas por campos magnéticos de radiofrequência (RF), ou como um volume luminoso de gás que é operado pela passagem de um gás carreador por uma bobina de indução, onde o gás é aquecido a 10000 kelvin e completamente ionizado (Gioia, 1997; Lima, 2006). Este sistema favorece uma ionização mais eficiente que a fonte termal para átomos com alto potencial de ionização, tal como os isótopos de Tório.

O ICP-MS tem sido aplicado em diversas áreas como biologia, química, estudos ambientais, geologia, medicina e entre outros em diversas matrizes, devido a sua capacidade de determinar multi-radionuclídeos de longa vida em concentrações traço e ultra-traço e razões isotópicas precisas.

O MC-ICP-MS (multicollector inductively coupled plasma mass spectrometer) de setor magnético de fonte líquida aspira a amostra por meio de uma bomba peristáltica até o nebulizador, onde é misturada com argônio em alta velocidade, formando um fino aerossol, característico da mistura amostra/argônio. Essa mistura passa pelo spray chamber removendo gotas grandes que são condensadas na parede de vidro e eliminadas para o lixo. Somente 2% da mistura inicial é encaminhada ao plasma para a vaporização e ionização (Houk *et al.*, 1991).

Usualmente, as amostras são injetadas por nebulizadores pneumáticos, no entanto, métodos alternativos têm sido aplicados. Micronebulizadores acoplados ao equipamento como o micronebulizador Aridus II são capazes de intensificar o sinal dos isótopos com baixa concentração além da utilização de menores volumes de amostra. Neste acessório, uma membrana interna é responsável pela melhor dessolvatação da solução, permitindo uma menor entrada de solvente no sistema e conseqüentemente um transporte eficiente do analito. A amostra é aspirada através de um fluxo de argônio para dentro de uma câmara de nebulização aquecida, e em seguida encaminhada para a membrana também aquecida. O vapor de solvente é encaminhado para um container de resíduo, enquanto o restante do material segue para o plasma de argônio onde os isótopos serão ionizados. É importante frisar que apesar de baixos limites de detecção da espectrometria de massa, os sinais dos íons em comparação à quantidade ionizada no plasma caracteriza um baixo aproveitamento do equipamento mesmo com a utilização de micronebulizadores (Houk *et al.*, 1991).

Uma das grandes dificuldades técnicas deste equipamento foi, por muitos anos, a introdução do plasma a altas temperaturas de 5000°C em pressões atmosféricas para dentro do

espectrômetro de massa com pressões 10^8 menores. Para a solução deste impasse, uma região crítica formada por dois cones de níquel concêntricos foi estabelecida. O primeiro chamado de “sample cone” e o segundo “skimmer” com 1mm de orifício de diâmetro estão a 6-7 mm de distância. Esta região localizada entre os dois cones – “skimmer” e o “sample cone” – é mantida a pressão de 1 Torr. Esta diferença de pressão entre as regiões tocha-cones garantem a aspiração da amostra em direção ao espectrômetro de massa, sem a necessidade de uma bomba mecânica antes aplicada (Dickin, 2008).

Ao adentrar a região do espectrômetro de massa com pressões de cerca de 10^{-8} mbar, o feixe de íons se expande devido ao próprio vácuo (adiabaticamente) e às forças eletrostáticas repulsivas entre os cátions (Niu *et al.*, 1996). Lentes focalizadoras encontradas antes do analisador de massa aplicam voltagens sobre essa nuvem de íons transformando-a em um feixe de trajeto linear e único.

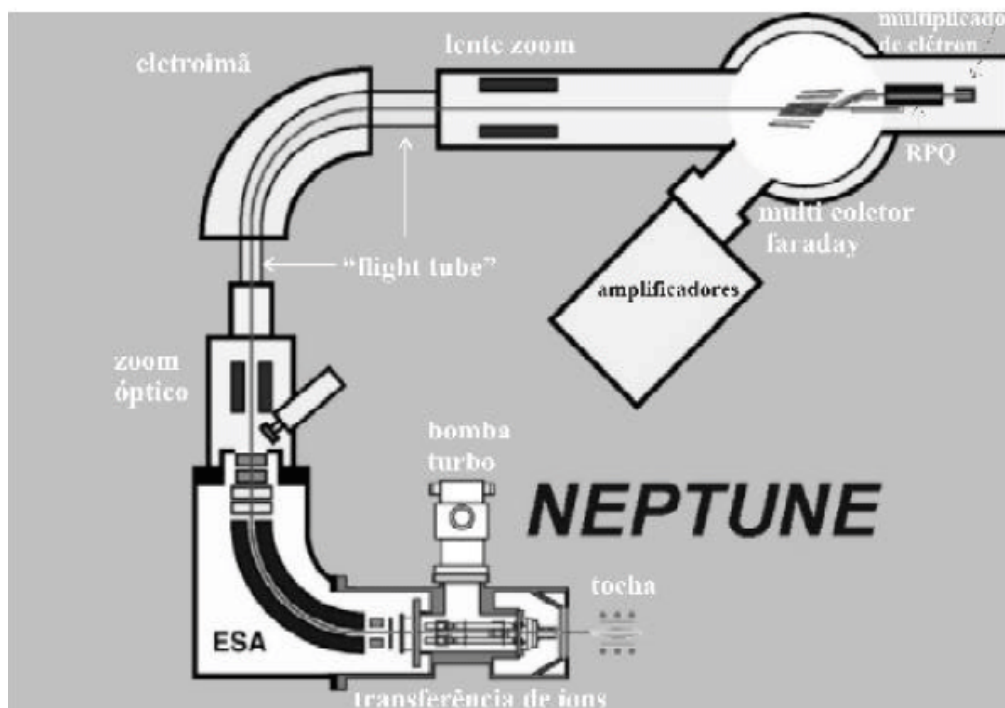


Figura 2.7: Desenho esquemático do ICP-MS Neptune (fonte: Finnigan Mat, 2001)

Após todo esse processo inicial de entrada da amostra, o feixe de íons é encaminhado ao analisador de massa passando pelo setor magnético que os deflete em rotas circulares. O raio de deflexão é dependente da massa e da carga – sendo os íons mais leves mais deslocados que os mais pesados.

Como dito anteriormente, os espectrômetros de massa são equipamentos analíticos capazes de fazer análises multielementares precisas em concentrações traço (ppt). No entanto, a análise multielementar com grande diferença de concentração entre os átomos analisados comprometem essa precisão. Neste caso, os íons mais abundantes resultariam na alteração da

voltagem das lentes ocasionando na alteração da linearidade da função sinal \times concentração (Niu *et al.*, 1996).

Apesar do alto custo destes equipamentos, da necessidade de controle de *mass bias*, de soluções salinas diluídas devido ao efeito matriz e da ocorrência de interferências isobáricas e moleculares, estes ainda são de grande interesse pela versatilidade em diversos estudos de diversas áreas como: análises de rochas, tecidos orgânicos, águas, elementos traço, datações, atividade antrópica, dentre outros, sendo inerente em suas análises abundâncias e razões isotópicas (Cheng *et al.*, 2000; Shen *et al.*, 2002).

Capítulo 3

Área de estudo

Estudado neste trabalho, o Sambaqui Cubatão I está localizado no litoral norte de Santa Catarina, no complexo estuarino da Baía de Babitonga na foz do rio Cubatão (Fig. 3.1 e Fig. 3.2). Esta região do sul do país é de extrema importância para estudos demográficos das populações pré-históricas, possuindo mais de 150 sítios arqueológicos. Datações radiocarbônicas de sepultamentos, carvões e materiais orgânicos desta área permitiram o conhecimento da ocupação da região por comunidades entre 5500 e 1100 A.P. (Brasil, 2009).

Sabendo-se da existência de um aumento demográfico na região durante o período de 4000 a 2000 AP² (Wagner *et al.*, 2011), um estudo mais minucioso da datação deste sítio é de extremo interesse. O estudo deste sambaqui ativo em 2500 A.P. pode fornecer dados sobre a construção do mesmo, mas também sobre a demografia local, uma vez que este foi o período de maior quantidade de sítios ativos na região. (Brasil, 2009)

Inserido em um grupo de 7 sambaquis (Fig. 3.3), localizados na embocadura do Rio Cubatão denominados Complexo Cubatão, o Cubatão I tem aproximadamente 10m de altura, 80m de comprimento e 70m de largura. Orientado de forma norte-oeste/sul-sudeste, este sambaqui é limitado ao norte por um declive abrupto que desemboca em um manguezal; e ao sul por um declive suave delimitado por uma área com bosques e pastos. À oeste, o Cubatão I foi parcialmente destruído por uma estrada que dividiu uma parte do sambaqui, de forma que a face oeste possui alguns “degraus”. Do outro lado da estrada se encontra o restante do sambaqui caracterizado por um monte secundário de 3m de altura. Já a leste, o rio Cubatão erodiu uma porção considerável do sítio e produziu um corte de aproximadamente 10m de altura por 80m de comprimento, onde se nota uma longa e complexa sequência estratigráfica.



Figura 3.1: Litoral Norte de Santa Catarina (fonte: Brasil, 2009)



Figura 3.2: Sambaqui Cubatão I. Vista pelo rio Cubatão (fonte: Acervo MASJ)

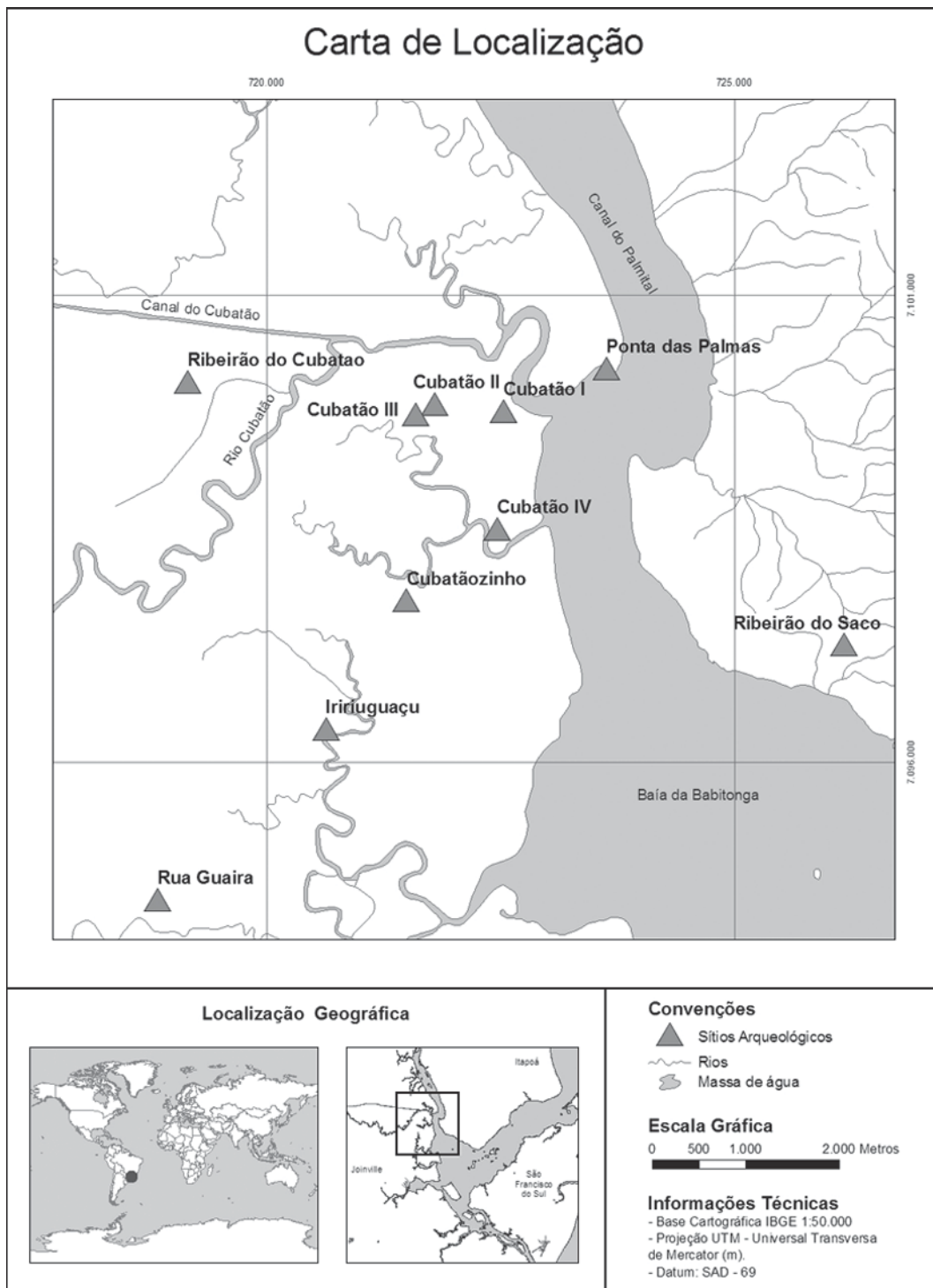


Figura 3.3: Carta de localização dos Sambaquis do canal do Palmital (fonte: Bandeira *et al.*, 2009)

Durante os anos de 2007 e 2008, escavações realizadas por uma equipe de profissionais do Museu de Arqueologia e Etnologia da Universidade de São Paulo, Fundação Oswaldo Cruz, Museu Arqueológico de Sambaqui de Joinville e Centre National de la Recherche Scientifique permitiram o reconhecimento de 22 sepultamentos com 23 indivíduos coletados (Brasil, 2009).

Os dois anos de escavação, neste sítio e os vários anos de pesquisas na região – nem sempre contínuas – foram suficientes para a coleta de alguns dados permitindo o desenvolvimento de teorias sobre essa intrigante população. O indício de rituais no sepultamento dos indivíduos foi

constatado a partir de oferendas como alimento e adornos representados por ossos de animais e conchas pigmentadas, além de uma homogeneidade dos enterramentos. A ausência de cerâmica e a diversidade de fósseis (molusco, mamíferos e carvões) auxiliaram na compreensão de uma sociedade multifuncional.

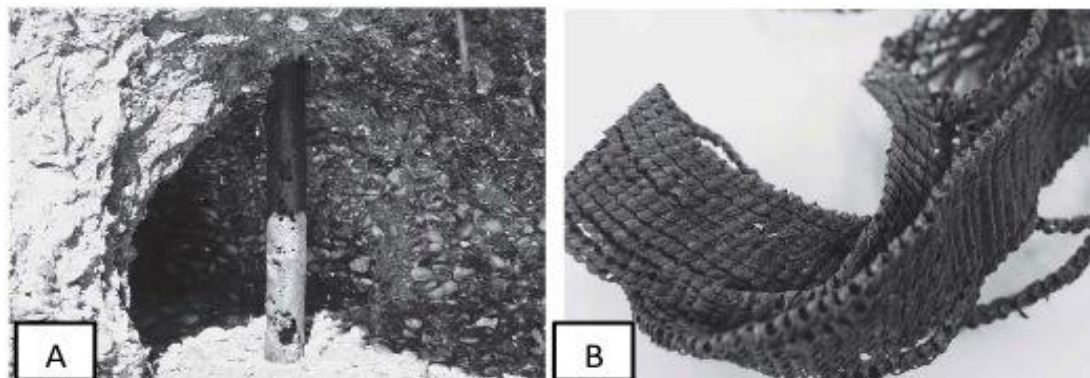


Figura 3.4: Foto das estruturas na base do Sambaqui Cubatão I. A) estacas de madeira; B) fibra vegetal tecida em nós (fonte: Bandeira *et al.*, 2009)

Uma estrutura, formada por estacas de madeira e fibras vegetais trançadas (Fig 3.4a e Fig. 3.4b, respectivamente), encontrada na base do Sambaqui Cubatão I permitiu o conhecimento da complexa arquitetura do sítio, conseqüentemente sua intencionalidade da construção do sambaqui (Wagner *et al.*, 2011). Por exemplo, foi constatada uma grande concentração de rochas na camada abaixo das fibras vegetais. Encontradas próximas à base, essas fibras vegetais são compostas por artefatos trançados em nós e uma estrutura de madeiras amarradas. Sem indícios de ocorrência em outras camadas, estes artefatos são encontrados em toda a extensão visível do sítio. Este fato indicativo de extensão por todo o sítio caracteriza a sugestão da presença de dois estratos/blocos distintos na construção do sítio:

- 1) um bloco composto por fragmentos de rochas, estacas e fibras;
- 2) outro composto por camadas de sedimentos e materiais faunísticos (restos de moluscos) (Bandeira *et al.*, 2009).

Esse estudo organizado pelo Museu Arqueológico de Sambaqui de Joinville em 2007 permitiu uma maior descrição física do sítio além do desenvolvimento de algumas inferências sobre os PCC's (pescadores-coletores-caçadores). As camadas são predominantemente formadas por sedimentos arenosos, silte e argila. Foram identificadas conchas de mariscos como o berbigão (*Anomalocardia Brasiliensis*) e ostras (*Ostrea sp e/ou Crassostrea rhizophorea*), no entanto, sem a detecção de qual se apresenta com maior frequência (Bandeira *et al.*, 2009).

A equipe de pesquisa detectou a dificuldade de datação de conchas. As amostras de conchas coletadas apresentaram datações incongruentes com as de osso. A amostra N05E01 retirada sobre os sepultamentos 14, 4 apresentou um dado mais antigo que os fósseis humanos

localizados abaixo das conchas (Tabela 3.1). A sondagem S55E20 apresentou datação 400 anos mais jovem que a amostra da fogueira S55E320 F acima da camada de conchas. Desta forma, as análises em conchas foram desconsideradas pela equipe de pesquisa (Brasil, 2009)

Tabela 3.1: Quadro de Datações do sambaqui Cubatão I. Em azul as datações do topo, e em vermelho as da base (fonte: Brasil, 2009)

Cubatão 1	convencional	calibrada aC1	Cód. Lab.	Material
N09W12	2250 ± 40	400-200	Beta-268526	Carvão
sep 1a	2430 ± 40	760-400	Beta-268518	Osso
sep 1b	2460 ± 30	761-409	Ly- 4524	Osso
sep 11	2460 ± 40	770-410	Beta-268523	Osso
sep 14	2460 ± 40	770-410	Beta-268525	Osso
sep 6	2495 ± 30	776-515	Ly-4527	Osso
sep 12	2510 ± 40	790-510	Beta 268524	Osso
sep 7	2520 ± 30	790-541	Ly-4528	Osso
sep 4	2520 ± 40	790-520	Beta-259519	Osso
base Sul	2525 ± 30	791-543	Ly-4523	Carvão
N05E01	2560 ± 40	560-60	Beta-259823	Concha
sep 5	2620 ± 30	825-774	Ly-4526	Osso
sep 9	2630 ± 40	840-780	Beta-259821	Osso
N17E02	2660 ± 40	520-180	Beta-259824	Concha
sep 8	2670 ± 40	900-790	Beta-259820	Osso
S49E08	2890 ± 70	1300-900	Beta-259827	Carvão
N20W33	2970 ± 60	1390-1010	Beta-259825	Carvão
Base Centro	2975 ± 30	1304-1120	Ly-4525	Carvão
S55E20 F	3040 ± 60	1430-1120	Beta-259829	Carvão
Base centro 1	3110 ± 70	1510-1210	Beta-259826	Carvão
S55E20 C	3480 ± 60	1430-1120	Beta-259828	Concha

Outro ponto bastante interessante que pode ser observado na Figura 3.5, se deve ao crescimento do sítio de forma lenticular/anular segundo as datações radiocarbônicas. Por exemplo, conforme a tabela 3.1, a datação da base sul é de 2525±30 A.P. enquanto a base centro é datada em 2975±30 e 3110±70 A.P. (Brasil, 2009).

Já as datações radiocarbônicas de amostras de osso e carvão, indicaram a aparente construção do Cubatão I durante um curto período de 860 anos, enquanto que outros sambaquis como o Marechal Luz possui 3400 anos de crescimento. Já, a data de atividade de 2500 A.P. referente aos sepultamentos indica uma alta demografia no local, uma vez que mais da metade dos sítios estavam ativos neste período (Brasil, 2009). Igualmente, o estabelecimento da base a cerca de 3000 anos, é consistente com esta faixa de tempo na qual a região sofreu uma presença mais pronunciada pelos PCC's. Este período de maior densidade demográfica na região ocorreu entre 3000 e 2000, entretanto essa população esteve presente por um período mais longo de 5500 a 1100 A.P. (Brasil, 2009).

Planta Topográfica - Sambaqui Cubatão I

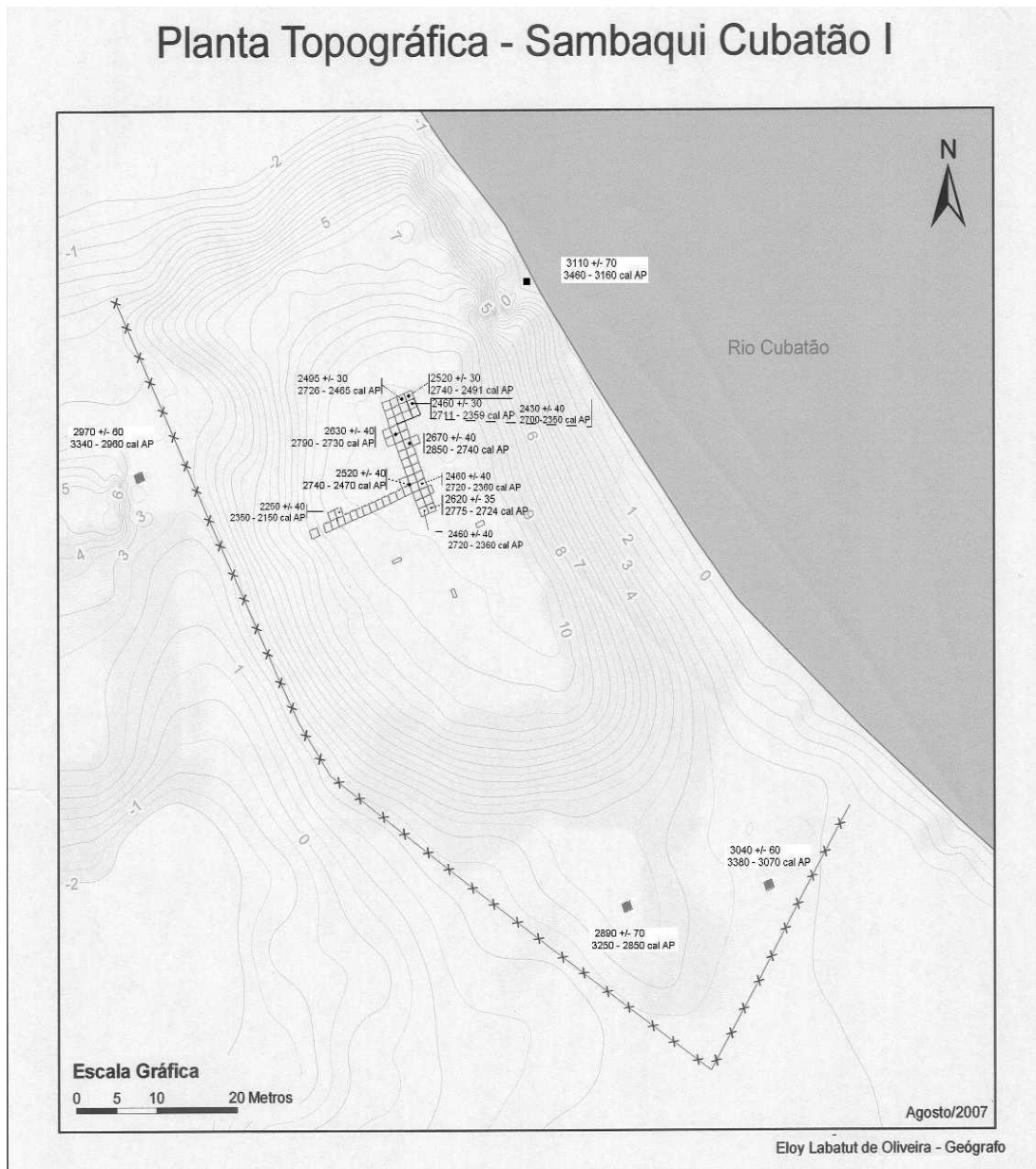


Figura 3.5: Datações do sítio Cubatão I (fonte: Brasil, 2009)

Capítulo 4

Metodologia

Esse capítulo descreve a metodologia utilizada nas datações das conchas de *Anomalocardia Brasiliensis* do sítio arqueológico Cubatão I (Fig. 4.1). Todas as etapas da pesquisa serão detalhadas, incluindo a coleta e preparação das amostras, os testes para o estabelecimento da metodologia, o tratamento químico e as análises instrumentais.

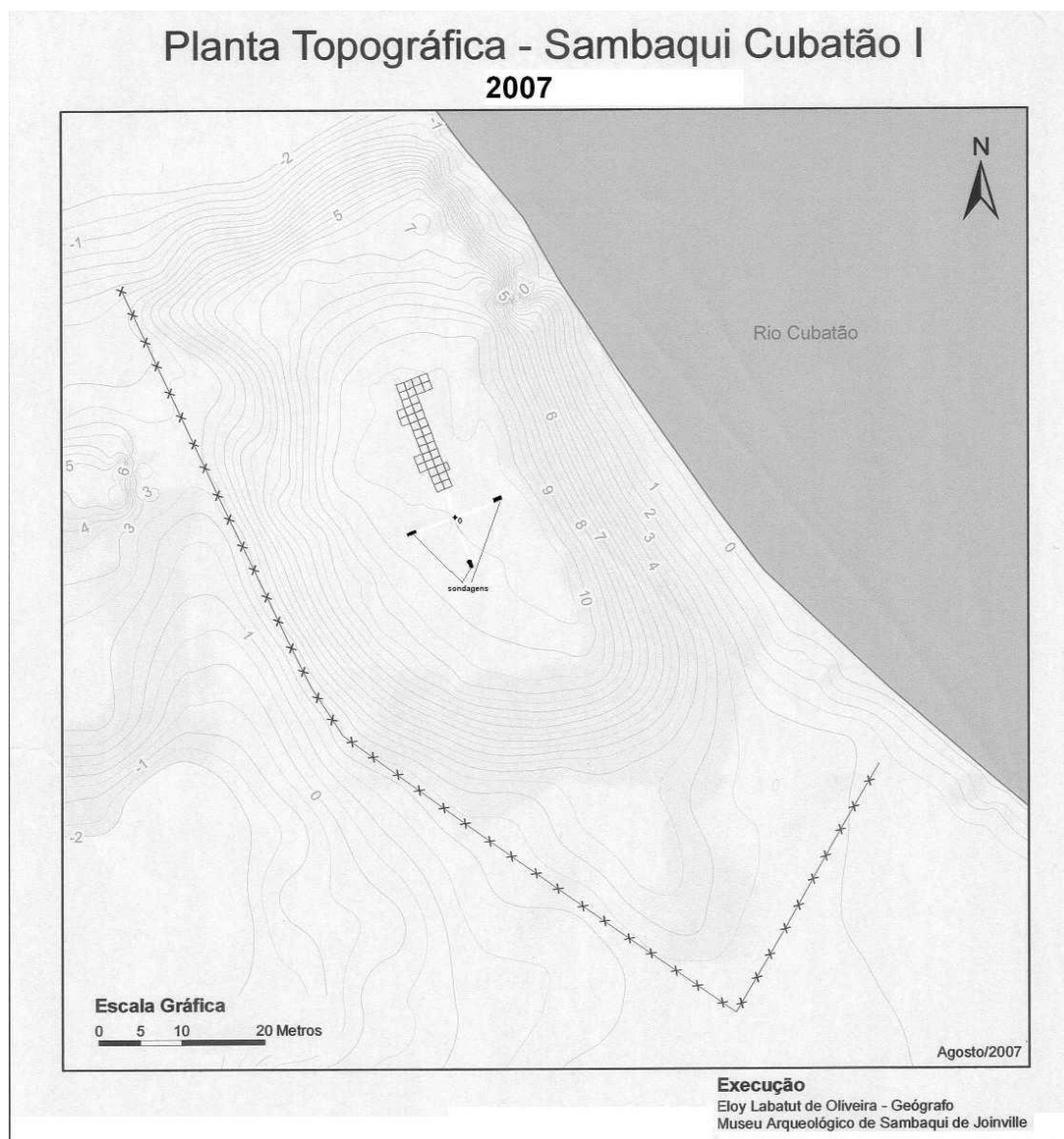


Figura 4.1: Planta topográfica do sítio arqueológico Cubatão I em 2007 (fonte: Brasil, 2009).

4.1 Coleta do material

As valvas das conchas de *Anomalocardia Brasiliensis* foram coletadas no Sítio Cubatão I em duas etapas de campo:

1. Entre 15/06/2008 e 12/07/2008: Sob coordenação dos pesquisadores do Museu de Arqueologia dos Sambaquis de Joinville-SC (MASJ), o perfil leste de dois metros de largura por nove de altura foi limpo e exposto para o estudo de caracterização de cada camada. O perfil foi subdividido em camadas a partir das quais foram realizadas coletas. A região superior do Sambaqui também foi escavada, tendo sido identificado sepultamentos.
2. Entre 22/11/2010 e 26/11/2010: um segundo perfil na porção oeste do sambaqui foi exposto e subdividido em camadas para a coleta das valvas.

4.1.1 Perfil Leste

A etapa de campo deste perfil encontra-se descrita por Bandeira *et al.* (2009) e Brasil (2009).

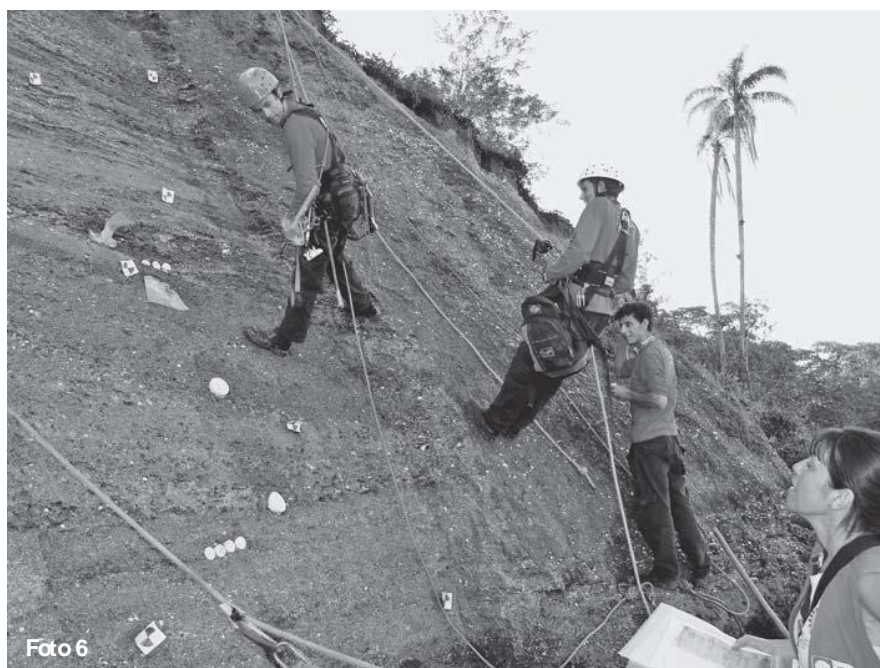


Figura 4.2: Foto das coletas das camadas (fonte: Brasil, 2009)

O perfil leste é um corte natural que se localiza nas margens do rio Cubatão (Figura 4.2). Visando uma melhor exposição das camadas foi realizada a raspagem da camada superficial para

a retirada de eventuais sedimentos do rio. Esta limpeza também eliminou as camadas com intemperismo e o material desmoronado de outras camadas superiores.

Optando-se pelo uso de fotografias digitais de alta resolução para estabelecimento das coordenadas de cada local de coleta, considerando a instabilidade do terreno altamente infiltrado pelas águas meteóricas do mangue e do próprio rio Cubatão. A empresa Alpiville foi contratada para realização das coletas devido a necessidade de uma equipe especializada em rapel em função da elevada altura e instabilidade do terreno.

Após a limpeza, a parte exposta foi subdividida em 20 camadas a partir das quais foram realizadas 26 coletas (Tabela 4.1) utilizando-se tubos de PVC (Figura 4.3). Para a descrição das camadas de sedimento determinou-se a utilização de um volume de um litro. Devido à fina espessura de algumas camadas, algumas vezes fez-se necessário o uso de três tubos de espessura menores que somados apresentavam o volume desejado. Os tubos de PVC foram enterrados na parede e posteriormente retirados procurando-se manter a estrutura interna do material.

A coleta realizada pelos profissionais contratados teve a supervisão dos profissionais de arqueologia no local. Os arqueólogos foram auxiliados por uma foto ortorretificada. Este trabalho realizado em 2008 teve como objetivo um estudo mais completo das camadas.

Em cada coleta foram selecionadas uma média de seis valvas de conchas, totalizando 64 conchas e tendo priorizado aquelas com menores indícios de decomposição. Ressalta-se que nas coletas número 9, 10, 12, 13, 15 e 23 não foram encontradas conchas (vide Tabela 4.1).

Além das amostras do perfil leste, estudou-se também a parte superior do sambaqui, na qual foram encontrados sepultamentos (Fig. 4.4). No sepultamento de número 14 (Fig. 4.5), com direção NE-SW, foram coletadas válvulas junto ao crânio e junto à pélvis. Alguns ossos desse sepultamento apresentam cor ocre possuindo uma idade ^{14}C de 2460 ± 40 anos A.P..

Tabela 4.1: Quadro informativo das coletas e camadas do perfil leste (fonte: MASJ)

Camada	Descrição	Amostra Arqueológica/tubo
1	Rugoso, Cinza médio	C-a01/grande
2	Rugosa, Escura, com marcas de estacas horizontais	C-b02/grande
3	Cinza médio	C-c03/grande
4	Compacta, Clara com lentes amarelada	C-d04/médio
5	Cinza médio com lentes mais claras	C-e05/grande
6	Cinza escuro, compacta	C-f06 e C-g07/grandes
7	Cinza médio, compacta	C-25 (C01)/ grande
8	Cinza médio com fina lente no centro, compacta	C-26/ grande
9	Cinza claro mesclado com escuro	C-h08/médio
10	Cinza médio rugoso	C-i09/ grande
11	Várias lentes, claras e escuras e amarelara	C-j10/pequeno, C-11/grande, C-12/pequeno e C-13/grande
12	Várias lentes, claras e escuras, bolsão de conchas soltas	C-14/ grande e C-15/médio
13	Rugosa, escura,	C-16 e C-17/grandes
14	Várias lentes, clara, bolsão de conchas soltas	C-18/grande
15	Com conchas, cinza clara	C-19/médio
16	Homogênea, cinza escuro	C-20médio
17	Clara	C-21/grande
18	Acinzentada clara com bege	C-22/médio
19	Escura	C-23/grande
20	Camada do topo, mais clara	C-24/grande

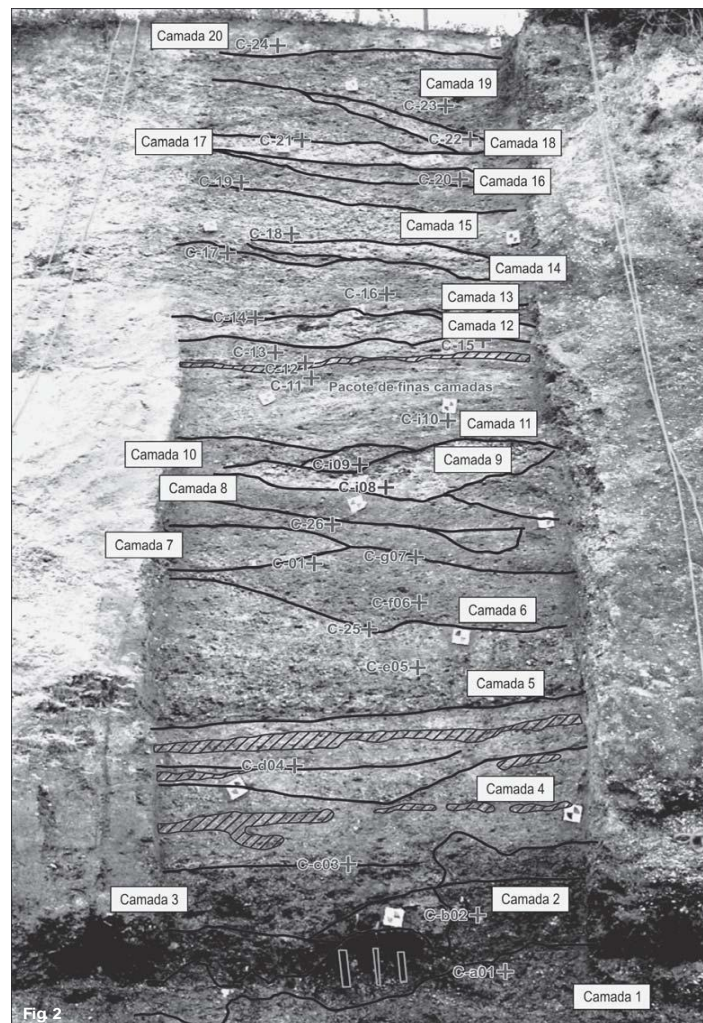


Figura 4.3: Foto do perfil leste com a subdivisão das camadas (fonte: MASJ)

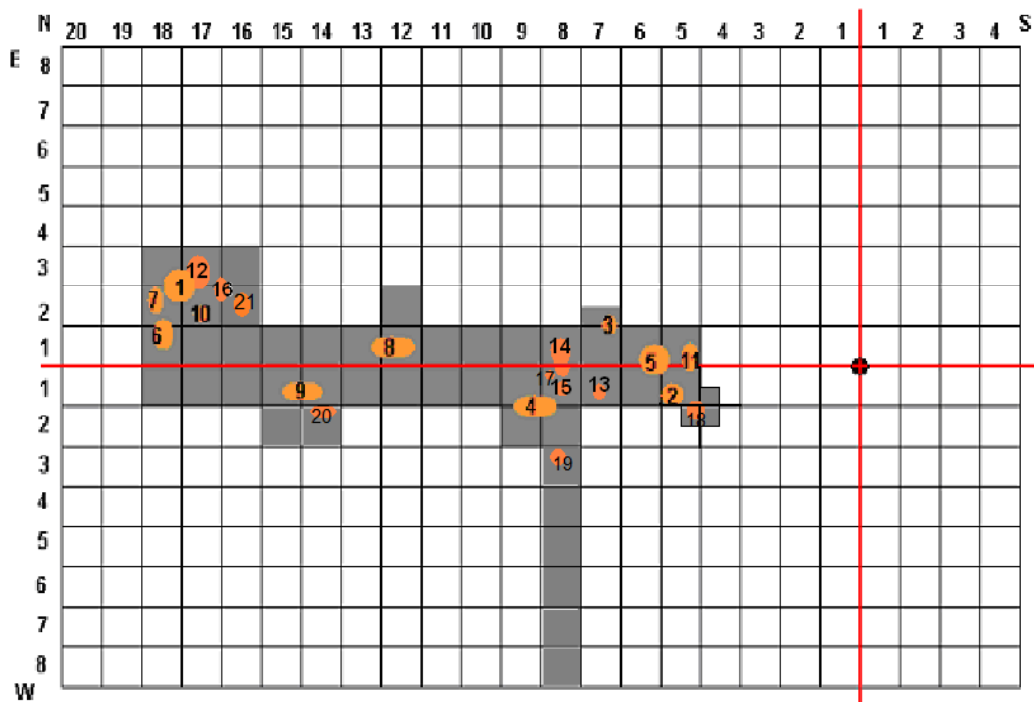


Figura 4.4: Distribuição dos sepultamentos nas trincheiras (fonte: Brasil, 2009)



Figura 4.5: Da direita para esquerda, sepultamentos 14 e 17 (fonte: Brasil, 2009)

4.1.2 Perfil Oeste

Coberto pela vegetação local, o perfil oeste também necessitou de limpeza para a retirada desta densa camada. Devido à inclinação do Sambaqui, o perfil foi subdividido em três seções (Figura 4.6), nas quais foram realizadas 14 coletas (tabela 4.2).

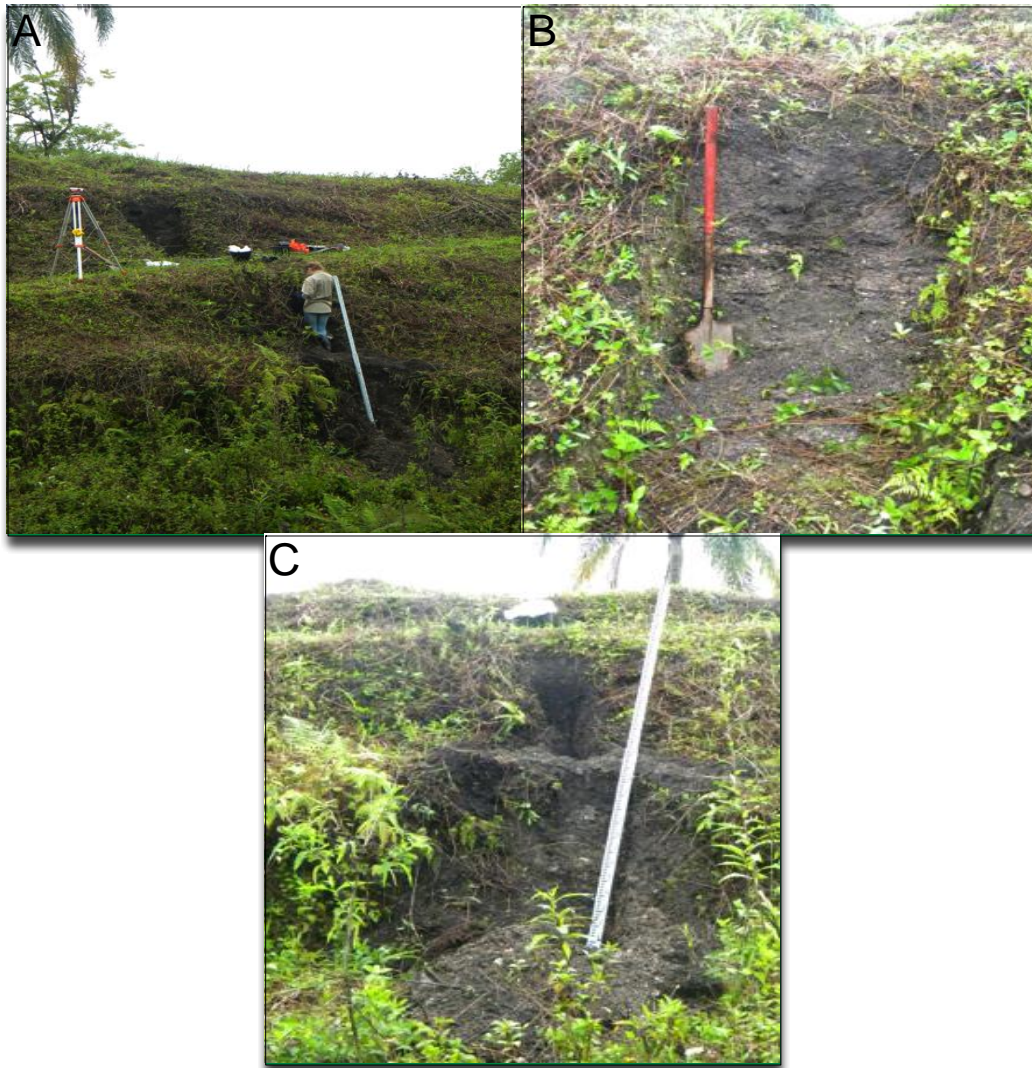


Figura 4.6: Fotos do perfil oeste. A) Foto das três seções; B) Foto da primeira seção; C)Foto da coleta da segunda seção

Tabela 4.2: Dados topográficos do perfil oeste.

Seção	Camada	Posição na vertical em relação ao topo do perfil (em cm)
Seção I	Camada 1	4
	Camada 2	23
	Camada 3	45
	Camada 4	65
	Camada 5	83 (fim da primeira seção)
Seção II	Camada 6	420
	Camada 7	560
	Camada 8	587
	Camada 9	603 (fim da segunda seção)
Seção III	Camada 10	651
	Camada 11	662
	Camada 12	670
	Camada 13	694
	Camada 14	702

As coletas foram realizadas com uma colher de pedreiro que era enterrada no perfil até uma profundidade máxima de 10 cm. Ao contrário do perfil leste, não houve preocupação em se amostrar um volume constante de material, uma vez que tinha-se por objetivo apenas a obtenção das conchas.

A densa vegetação no lado oeste do Sambaqui Cubatão I (Figuras 4.6) dificultou a exposição da parede do perfil, somente sendo possível a abertura de uma parede de extensão considerável na primeira seção. Nas seções II e III apenas uma fenda estreita foi aberta e cada coleta foi determinada em relação à distância ao topo do sambaqui. Entre a primeira e a segunda seção, há uma área relativamente extensa que não foi amostrada devido à inclinação do sambaqui, como pode ser notado na Figura 4.6A.

4.2 Procedimentos Químicos

Os procedimentos químicos foram realizados somente no Laboratório de Geologia e Geofísica da Universidade de Minnesota. Já as determinações isotópicas por espectrometria de massa foi realizada tanto em Minnesota quanto em Brasília.

Um conjunto de amostras foi escolhido priorizando a amostragem dos perfis leste por toda a sua extensão. Essas valvas foram encaminhadas para as análises por difração de raio-X onde se detectou a presença de recristalização em grande parte das amostras referentes ao perfil oeste. Apenas as conchas formadas por aragonita foram encaminhadas para o processo químico.

Nota-se na Tabela 4.3 que duas amostras (P1C16.1 e P2C8.1) selecionadas para as análises radiométricas foram subdivididas em três frações .

Tabela 4.3: Quadro de descrição do local de coleta das amostras selecionadas para o procedimento químico

Perfil	Nome da Amostra	Camada em que houve a coleta
Leste	P1C1.5	1
	P1C2.4	2
	P1C3.1	3
	P1C4.2	4
	P1C5.3	5
	P1C6.3	6
	P1C7.2	6
	P1C25.2	7
	P1C26.3	8
	P1C8.2	9

	P1C11.3	11
	P1C14.4	12
	P1C16.1fr1	13
	P1C16.1fr2	13
	P1C16.1fr3	13
	P1C16.2	13
	P1C17.2	13
	P1C18.4	14
	P1C19.4	15
	P1C21.3	17
	P1C24.2	20
Oeste	P2C3.2	3
	P2C13.2	33
	P2C14.3	14
	P2C8.1fr1	8
	P2C8.1fr2	8
	P2C8.1fr3	8
	Sep14Pe6(UnB)	Sepultamento 14

4.2.1 Limpeza das amostras

A limpeza das amostras teve como objetivo a retirada da parte externa mais rica em contaminantes e mais decomposta, diminuindo assim a quantidade de materiais detríticos e possíveis interferentes. Como parte desta etapa, as amostras foram mergulhadas por poucos segundos em duas soluções contendo ácidos $\text{HCl}_{(l)}$ diluído e $\text{HNO}_{3(l)}$ 3%. Após esta etapa, as amostras foram moída em um cadinho de ágata.

4.2.2 Pesagem e abertura das amostras

Uma alíquota de aproximadamente 200mg das amostras foi pesada e colocada em béqueres de teflon. Posteriormente, adicionou-se cerca de 1ml de água e $\text{HNO}_{3(l)}$ 7N para a dissolução do carbonato até a total dissolução da amostra, sem volume pré-estabelecido. Em seguida, adicionou-se 0,1 ml de *spike* e colocou-se a solução em chapa quente por cerca de 2 horas, tempo necessário para o equilíbrio amostra-*spike*. Depois desta etapa, cerca de 0,2 ml de $\text{HClO}_{4(l)}$ foi adicionada à solução amostra-*spike* visando eliminar eventuais compostos orgânicos e manter a amostra e o *spike* no mesmo estado de oxidação. Então, a mistura foi colocada em chapa quente até a evaporação total da solução.

Uma vez seca, a amostra foi retomada com $\text{HCl}_{(l)}$ 2N em volume suficiente para a dissolução integral do resíduo sólido. Essa nova solução foi transferida para um tubo de centrífuga onde se adicionou água destilada para diluir a acidez da solução. Ao líquido adicionou-se algumas gotas de $\text{FeCl}_{3(l)}$ com agitação para garantir a homogeneização e, em seguida, gotejou-

se $\text{NH}_4\text{OH}_{(l)}$ até o aparecimento de um precipitado alaranjado de hidróxido de ferro –pH 7-8 (Fig. 4.7).



O precipitado foi centrifugado e lavado por três vezes com água nanopure, sendo em seguida dissolvido por meio da adição de $\text{HNO}_{3(l)}$ 7N. Esta nova solução foi evaporada juntamente com algumas gotas de HClO_4 , garantindo a eliminação da matéria orgânica presente no precipitado de ferro. O resíduo sólido da evaporação foi solubilizada mais uma vez em $\text{HNO}_{3(l)}$ 7N para o início da etapa de separação cromatográfica.



Figura 4.7: Foto do precipitado alaranjado – $\text{Fe}(\text{OH})_3$

4.2.2.1 Traçador interno

O padrão interno, também denominado de *spike*, foi usado como um traçador para o controle das etapas químicas incluindo a abertura de amostras, a separação cromatográfica e por fim as determinações isotópicas por MC-ICP-MS.

O método de diluição isotópica tem como objetivo principal o conhecimento do fracionamento isotópico durante as etapas de separação dos elementos químicos. Uma solução com razão isotópica conhecida e enriquecida em isótopos do elemento de interesse é misturada à amostra a fim possibilitar o cálculo da concentração dos isótopos, o controle de fontes de erro e o fracionamento elementar (Becker, 2003).

Foi utilizado o método de *spike* duplo para a leitura de urânio, enquanto que para as leituras das alíquotas de tório usou-se o *spike* simples. Uma mistura foi realizada entre os dois *spikes*, contendo dois isótopos de Urânio (^{233}U e ^{236}U) e um isótopo de Tório (^{229}Th) (Tabela 4.4).

Tabela 4.4: Tabela descritiva dos radiotraçadores

<i>Spike</i>	Dado	Valor
Urânio	$^{236}\text{U}/^{233}\text{U}$	1.010128
	$^{238}\text{U}/^{233}\text{U}$	0.017000
	$^{235}\text{U}/^{233}\text{U}$	0.105210
	$^{234}\text{U}/^{233}\text{U}$	0.003180
	pmol/g	0.900470±0.00025
Tório	pmol/g	0.26006±0.00012

4.2.3 Separação Cromatográfica das amostras

A separação cromatográfica de actinídeos tem sido feita por meio de diferentes resinas como UTEVA, TEVA, TRU, AG-MP1 (Pilviö *et al.*, 1998; Hortwitz *et al.*, 1995; Croudace *et al.*, 1998; Carter *et al.*, 1999; Arden *et al.*, 1974; Paquete *et al.*, 2000; Unsworth *et al.*, 2001). Os métodos mais comuns para a pré-concentração de U e Th são técnicas cromatográficas por troca iônica ou processos de extração líquido-líquido como, por exemplo, o uso de Tributilfosfato (TBP) (Casacuberta *et al.*, 2011).

O método de cromatografia em coluna possui uma grande vantagem devido à simplicidade, à rapidez, ao menor gasto com reagentes e à menor produção de resíduos ácidos. A matriz (i.e., solo, ossos, água entre outros) assim como os elementos/grupo ao serem separados regem a escolha da resina a ser utilizada. Por tal motivo, antes de se aplicar o procedimento às amostras desconhecidas faz-se necessário o desenvolvimento de curvas de eluição e detecção das separações cromatográficas.

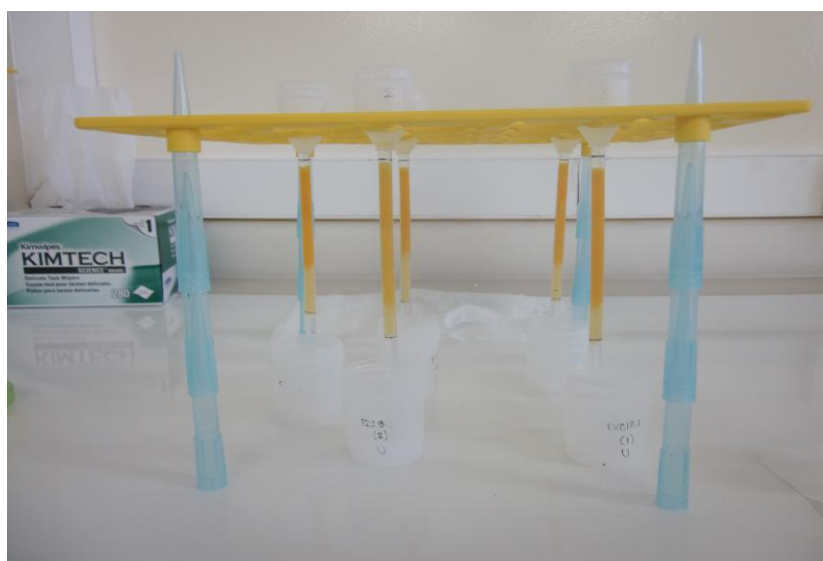


Figura 4.8: Foto das colunas cromatográficas no laboratório de Geocronologia da UnB

De acordo com estudos de cromatografia, o volume de resina – quantidade de pratos – deve corresponder à quantidade de átomos a serem separados, sendo que a retenção dos átomos acontece em determinados sítios de troca nas macromoléculas. Por tal motivo, há a necessidade do conhecimento da faixa de concentração dos elementos nas matrizes, de forma a garantir que haja sítios suficientes para que os átomos sejam retidos e não diretamente eluídos.

O processo de eluição descrito abaixo (Tabela 4.5) se refere à quantidades das soluções de acordo com o volume utilizado de resina, o volume de coluna – cv. Neste caso, utilizou-se 0,5ml de resina AG 1x8 (Fig. 4.8).

Tabela 4.5 : Esquema das etapas de eluição da cromatografia em coluna com suas respectivas funções.

Etapa	Volume em ml	Função
3 cv H ₂ O + HNO ₃ 14N	1,5	Lavagem
2 cv HNO ₃ 7N	1,0	Calibração dos sítios da coluna
1 cv HNO ₃ 7N	0,5	
Amostra (em HNO ₃ 7N)	0,5	Entrada da amostra no sistema
1 cv HNO ₃ 7N	0,5	Troca iônica com os sítios da resina
2 cv HNO ₃ 7N	1,0	
2 cv HCl 6N	1,0	Eluição de Tório - Coleta
1 cv HCl 6N	0,5	
2 cv H ₂ O s.c.	1,0	Eluição de Urânio - Coleta
2 cv H ₂ O s.c.	1,0	

4.3 Etapa instrumental

Após a pesagem, abertura de amostras e separação cromatográfica realizada na UMN, as amostras foram encaminhadas para as análises no MC-ICP-MS. Visando reproduzir os dados obtidos pelo equipamento da Universidade de Minnesota, a mesma metodologia de determinação isotópica foi montada no espectrômetro de massa NEPTUNE do Laboratório de Geocronologia da Universidade de Brasília – UnB.

Dentre as vinte e oito amostras selecionadas (vide tabela 4.3), vinte e sete foram determinadas na UnB e apenas doze na Universidade de Minnesota, totalizando trinta e nove datações. Destas doze análises realizadas na UMN, duas não foram reproduzidas na UnB (P1C1.5 e P2C13.2).

Sabendo-se que a estabilidade e intensidade do sinal influenciam a acurácia do resultado, o micronebulizador da empresa Cetac Aridus II (Fig. 4.9) foi utilizado tanto nas análises na UMN

quanto na UNB. Este acessório teve como intuito auxiliar a amplificação dos sinais e a supressão da formação de íons poliatômicos (Becker, 2003).

No estabelecimento da metodologia instrumental no MC-ICP-MS, a disposição e os tipos de coletores são essenciais para a potencialização da exatidão e acurácia dos dados. O coletor SEM (*second electron multiplier*) foi escolhido devido às concentrações em ppm e ppt dos isótopos de U e Th, respectivamente. Indicado na detecção de íons com menor intensidade, o SEM é acoplado a um amplificador, sendo por este motivo mais utilizado em amostras com sinais mais baixos que os coletores Faradays.

O método de *peak-jumping* foi realizado tanto nas determinações isotópicas das alíquotas de tório quanto nas de urânio. Durante as análises, o campo magnético permaneceu estável alterando-se somente o campo elétrico. Isto garantiu que, todos os isótopos de interesse fossem determinados no coletor central (SEM), um em cada bloco de leitura.

Com a definição de operação no modo de baixa resolução, a ocorrência de interferências isobáricas atômicas ou moleculares no MC-ICP-MS foi diminuída pela separação dos elementos pelos processos cromatográficos.



Figura 4.9: Foto do MC-ICP-MS Neptune acoplado ao micronebulizador Aridus II.

O fracionamento de massa foi corrigido de acordo com a lei exponencial:

$$R_t = R_m (M_i/M_j)^f \quad [3.2]$$

onde R_t é a razão real dos isótopos, R_m é a razão medida, M_i e M_j as massas dos isótopos i e j , respectivamente. F é o fator de fracionamento (Shen *et al.*, 2011). Essa correção é feita pela leitura de um padrão de razão conhecida, anterior à leitura das amostras para o conhecimento do

fator de fracionamento, ou pelo próprio radiotraçador – *spike* – que possui razão de isótopos ausentes no sistema já determinada ($^{233}\text{U}/^{236}\text{U}$), como no caso dessa dissertação.

No método deste trabalho, as determinações dos nuclídeos ^{234}U e ^{230}Th sofrem um *overlap* dos picos dos isótopos ^{238}U e ^{232}Th , respectivamente. A grande diferença de intensidade de sinal referente às respectivas abundâncias resultam neste *overlap* nas análises dos elementos de interesse (Deschamps et al, 2003). Os íons dos isótopos mais abundantes apresentam frequentemente *scatters*, ou seja, desvios para posições de massa incorretas. Este deslocamento ocorre devido à perda de energia cinética e/ou ao deslocamento dos íons em função de interações indesejadas com resíduos de partículas de gás, entre outros motivos, aumentando o ruído em massas vizinhas (Hoffmann et al., 2007). Desta forma, neste estudo, os átomos de ^{238}U influenciam nas determinações do ^{234}U , assim como o ^{232}Th nas do ^{230}Th . Para a amenização deste fato utilizou-se um conjunto de lentes acopladas em uma região anterior ao coletor SEM, chamados de RPQ, *retarding potential quadripole lens*. Este componente realiza aumento da inclinação das linhas e consequente diferenciação dos picos de intensidade a partir da filtração desses íons deslocados, resultando em determinações mais acuradas dos isótopos de menor intensidade, o ^{234}U e o ^{230}Th .

As definições do *dead time* e do *idle time* de cada isótopo são dependentes da abundância e da largura da onda produzida pelo amplificador em cada método (Cheng et al., 2000) foram definidas previamente durante a montagem do método nos valores de maior aproveitamento dos feixes e menor perda na análise. Nas tabelas 4.6 e 4.7 se encontram as especificações dos métodos de U e Th utilizados para as determinações das razões isotópicas.

Tabela 4.6: Disposição dos coletores nas leituras das amostras de urânio.

Linha	Massa	L3	L2	L1	C (SEM)	H1	H2	H3
1	^{233}U				^{233}U			
2	^{234}U		^{232}Th	^{233}Th	^{234}U	^{235}U	^{236}U	
3	^{235}U			^{234}Th	^{235}U	^{236}U		
4	^{236}U	^{233}U	^{234}U	^{235}U	^{336}U	237	^{238}U	239,5

Tabela 4.7: Disposição dos coletores nas leituras das amostras de tório.

Linha	Massa	L3	L2	L1	C (SEM)	H1	H2	H3
1	^{229}Th				^{229}Th			



4.4 Cálculo das idades

O cálculo das idades foi realizado por uma planilha macro do Excel desenvolvida na Universidade de Minnesota. A planilha consiste de três abas: uma de tratamento dos dados de urânio, outra para os dados de tório e a macro para o cálculo da idade absoluta.

4.5 Análises Isótopos Estáveis

Após obtenção dos dados geocronológicos foi realizada a seleção das valvas para a amostragem nas análises de isótopos estáveis. A amostragem de CaCO₃ das conchas para análises isotópicas foi realizada com o uso de um microdrill para a extração de aproximadamente 200 µg de amostra em pó transferidos para tubos de ensaio.

As amostras carbonáticas foram analisadas no laboratório de isótopos estáveis do Laboratório de Geocronologia da Universidade de Brasília – UnB, com a utilização de um espectrômetro de massa de fonte gasosa, modelo DeltaPlus Advantage (Thermo Finnigan). O procedimento para análise das razões dos isótopos de O e C consiste na extração do dióxido de carbono (CO₂) liberado a partir da hidrólise ácida do CaCO₃ com H₃PO₄ a 100%, num reator sob temperatura controlada a 72°C. O CO₂ é arrastado dos tubos de ensaio através de um fluxo de Hélio para o acessório tipo Finnigan Gas Bench. Neste acessório o vapor d'água é separado dos demais gases, por um sistema de cromatografia gasosa operando de forma automatizada.

No espectrômetro o sistema composto por um triplo coletor de O/C realiza a determinação das razões isotópicas do CO₂ com o auxílio de uma fonte iônica.

As razões isotópicas são expressas através da notação delta (δ), visto que são expressas como a diferença entre a razão medida da amostra e o padrão de referência. No caso, foi utilizado padrão SMOW produzido pelo LIE-CPGeo e pelo padrão internacional VPDB (*Vienna Pee Dee Belemnite*), utilizado para as determinações de carbono e oxigênio.

$$\delta^{18}\text{O} = \left(\frac{{}^{18}\text{O}/{}^{16}\text{O}}{\text{amostra}} - \frac{{}^{18}\text{O}/{}^{16}\text{O}}{\text{padrão}} \right) \frac{{}^{18}\text{O}/{}^{16}\text{O}}{\text{padrão}} \quad [3.3]$$

que pode ser escrito como:

$$\delta^{18}\text{O} = \left(\frac{{}^{18}\text{O}/{}^{16}\text{O}}{\text{amostra}} - 1 \right) \frac{{}^{18}\text{O}/{}^{16}\text{O}}{\text{padrão}} \quad [3.4]$$

Os valores são expressos em ‰ (parte por mil) em relação ao padrão de referência, de

forma que a notação δ para os isótopos de O e C é referente às equações 3.5 e 3.6 abaixo

$$^{18}\text{O} (\text{‰}) = \delta(^{18}\text{O}/^{16}\text{O}) \text{ amostra}/(^{18}\text{O}/^{16}\text{O}) \text{ padrão} - 1 \times 1000 \quad [3.5]$$

$$^{13}\text{C} (\text{‰}) = \delta(^{13}\text{C}/^{12}\text{C}) \text{ amostra}/(^{13}\text{C}/^{12}\text{C}) \text{ padrão} - 1 \times 1000 \quad [3.6]$$

Capítulo 5

Resultados

Neste capítulo, os dados das análises realizadas serão apresentados divididos em dois tópicos: Isótopos Radiogênicos e Isótopos Estáveis.

5.1. Isótopos Radiogênicos

As dez alíquotas analisadas tanto na Universidade de Brasília quanto na Universidade de Minnesota foram utilizadas para a avaliação dos parâmetros instrumentais dos dois espectrômetros de massa Neptune. Apresentadas na tabela 5.1 a seguir, as dez comparações apresentam divergência considerável entre os dados.

A razão $^{236}\text{U}/^{233}\text{U}$ do *spike* previamente conhecida foi utilizada como dado de avaliação da precisão analítica. Neste âmbito, notou-se que na Universidade de Brasília, as determinações dessa razão se desviaram mais intensamente do valor calibrado em 1.010128.

A comparação de cada razão da UMN em relação ao mesmo dado da UnB demonstra que as variações não são constantes. Na mesma análise, os desvio nas determinações isotópicas se deslocam para valores maiores e menores. Por exemplo, no caso da amostra PIC4.2, a razão $^{236}\text{U}/^{233}\text{U}$ do *spike* apresentou valores maiores na análise realizada na Universidade de Brasília.

Em uma visão mais ampla, observou-se que nos dez estudos comparativos a razão do *spike* no espectrômetro de Brasília apresentou dados maiores que em Minneápolis e que o valor tabelado. Essas divergências entre os dados determinados analiticamente geraram idades mais antigas, assim como o aumento das incertezas no Laboratório de Geocronologia.

Os boletins de todas as trinta e nove análises, vinte e sete na Universidade de Brasília e doze na Universidade de Minnesota, estão apresentados na tabela 5.2 e 5.3, respectivamente. Para a determinação do local (Brasília ou Minneápolis) da análise, as amostras realizadas na Universidade de Brasília foram nomeadas com a sigla (UnB). É importante frisar que todas as análises realizadas na Universidade de Brasília (tabela 5.2) foram realizadas em três dias. O controle das alterações das calibrações do espectrômetro de massa Neptune foi realizado no intuito de evitar ao máximo desvios nas determinações em função de incógnitas instrumentais. Desta forma, considera-se que todas as análises foram realizadas sob as mesmas condições dentro do equipamento.

Tabela 5.1: Dados das análises realizadas na Universidade de Minnesota e na Universidade de Brasília.

Universidade	amostra	236U/233U	235U/233U	234U/235U	234U/233U	230Th/229Th	229Th/232Th	230Th/232Th	Datação	2s
UMN	P1C4.2	1.027725597	10.55122617	0.008849892	0.0934303	0.003651179	0.004051051	1.47917E-05	2846	±884
UnB		1.067567564	10.99671841	0.008265144	0.090896043	0.003734104	0.003925012	1.55439E-05	3018	±918
	UMN/UnB	0.962679676	0.95948862	1.070748568	1.027880824	0.97779247	1.032111752	0.951602823		
UMN	P1C8.2	1.021393492	26.8740351	0.008712304	0.234065121	0.004390177	0.013054261	5.72471E-05	1724	±108
UnB		1.099211612	29.47768372	0.007672726	0.225813355	0.004555965	0.012769011	5.79685E-05	1871	±113
	UMN/UnB	0.929205515	0.911673907	1.135490037	1.036542418	0.963610646	1.022339233	0.987556231		
UMN	P1C16.1Fr1	1.026591467	30.33035214	0.008649821	0.26238014	0.004841608	0.033220037	0.00016092	1799	±40
UnB		1.044018576	30.9258963	0.008489831	0.262421006	0.005090543	0.032963599	0.00016579	1895	±46
	UMN/UnB	0.983307664	0.980742865	1.018844987	0.999844273	0.951098523	1.007779426	0.970623637		
UMN	P1C16.1Fr2	1.021205514	27.19118762	0.008676061	0.23609207	0.004091725	0.029486307	0.000120268	1658	±49
UnB		1.041769492	27.93375115	0.008434546	0.235690811	0.004357166	0.029488077	0.000129119	1784	±59
	UMN/UnB	0.98026053	0.973416978	1.028634004	1.001702484	0.939079537	0.999939959	0.931454789		
UMN	P1C18.4	1.026434957	21.02674079	0.008720027	0.183374214	0.003213213	0.038416447	0.000123569	1688	±51
UnB		1.120727019	24.08574394	0.00712266	0.171560018	0.003446113	0.036809529	0.000150387	1952	±92
	UMN/UnB	0.915865273	0.872995281	1.224265439	1.068863343	0.932416579	1.043654958	0.821672681		
UMN	P1C26.3	1.027607973	33.31666667	0.008710836	0.290092784	0.005751807	0.012974172	7.45814E-05	1871	±88
UnB		1.160969085	39.15285054	0.006852142	0.268125369	0.005860713	0.012302813	7.30634E-05	2072	±105
	UMN/UnB	0.885129489	0.850938468	1.271257458	1.08192964	0.981417555	1.054569558	1.020776565		
UMN	P2C14.3	1.027152387	4.507518224	0.00914567	0.041244278	0.002078288	0.014601839	3.04864E-05	4716	±585
UnB		1.033355325	4.526157716	0.009231044	0.041794632	0.002246872	0.014639322	3.25136E-05	5105	±590
	UMN/UnB	0.993997284	0.995881829	0.990751342	0.986831937	0.924969268	0.997439576	0.937650723		
UMN	Sep14Pe6	1.019742372	6.2731565	0.009015448	0.056547477	0.002051409	0.005206757	1.06796E-05	2155	±1172
UnB		1.036934267	6.314723155	0.009172351	0.057888304	0.002223187	0.005225229	1.15804E-05	2473	±1128
	UMN/UnB	0.983420458	0.993417502	0.982893912	0.976837689	0.922733478	0.99646478	0.922210952		
UMN	P1C7.2	1.028634671	28.4124491	0.008689259	0.246996216	0.004378989	0.020660028	9.05035E-05	1672	±67

UnB		1.095525435	30.48969094	0.007901103	0.240880458	0.004392092	0.020892631	9.07306E-05	1738	±72
	UMN/UnB	0.938941843	0.931870682	1.099752718	1.02538918	0.997016771	0.988866756	0.997497455		
UMN	PIC14.4	1.030176616	28.4124491	0.008642606	0.244537196	0.011288124	0.018105952	0.000106593	4694	±1401
UnB		1.104031458	23.72042411	0.007482541	0.177520777	0.009306516	0.009765382	0.000102556	4351	±1740
	UMN/UnB	0.933104404	1.19323842	1.155036162	1.377513096	1.212926945	1.854095653	1.039364731		

Tabela 5.2: Resumo das análises das amostras datadas na Universidade de Brasília.

Sample	²³⁸ U		²³² Th		²³⁰ Th / ²³² Th		d ²³⁴ U*		²³⁰ Th / ²³⁸ U		²³⁰ Th Age (yr)		²³⁰ Th Age (yr)		d ²³⁴ U _{Initial} **		²³⁰ Th Age (yr BP)***	
Number	(ppb)		(ppt)		(atomic x10 ⁻⁶)		(measured)		(activity)		(uncorrected)		(corrected)		(corrected)		(corrected)	
P1C2.4(UnB)	72.9	±0.1	33001	±661	2	±0	99.1	±1.8	0.0540	±0.0018	5488	±184	-7210	±9044	97	±3	-7268	±9044
P1C3.1(UnB)	72.4	±0.1	4242	±253	9	±1	82.7	±1.8	0.0326	±0.0010	3330	±106	1745	±1130	83	±2	1687	±1130
P1C4.2(UnB)	61.2	±0.1	2926	±59	15	±0	81.8	±1.9	0.0425	±0.0007	4369	±78	3076	±918	83	±2	3018	±918
P1C5.3(UnB)	77.3	±0.1	7124	±340	11	±5	67.9	±2.1	0.0641	±0.0292	6744	±3168	4207	±3581	69	±2	4149	±3581
P1C6.3(UnB)	57.4	±0.1	250	±5	89	±3	75.7	±2.5	0.0234	±0.0005	2399	±49	2281	±97	76	±3	2223	±97
P1C25.2(UnB)	71.5	±0.1	1710	±34	17	±1	-16.3	±2.6	0.0247	±0.0006	2777	±69	2068	±506	-16	±3	2010	±506
P1C7.2(UnB)	162.6	±0.4	519	±10	94	±3	60.2	±2.2	0.0182	±0.0004	1883	±38	1796	±72	60	±2	1738	±72
P1C26.3(UnB)	165.5	±0.4	684	±14	77	±2	-62.4	±2.3	0.0192	±0.0004	2259	±52	2130	±105	-63	±2	2072	±105
P1C8.2(UnB)	167.3	±0.3	902	±18	60	±1	29.9	±2.4	0.0195	±0.0003	2082	±32	1929	±113	30	±2	1871	±113
P1C11.3(UnB)	124.4	±0.2	653	±13	56	±1	22.6	±1.9	0.0178	±0.0002	1920	±27	1771	±109	23	±2	1713	±109
P1C14.4(UnB)	131.9	±0.2	1256	±59	73	±27	2.7	±1.8	0.0422	±0.0153	4685	±1734	4409	±1740	3	±2	4351	±1740
P1C16.1fr1(UnB)	175.3	±0.5	355	±7	166	±4	122.3	±2.5	0.0205	±0.0003	2005	±27	1953	±46	123	±3	1895	±46
P1C16.1fr2(UnB)	158.7	±0.4	399	±8	127	±3	113.1	±2.3	0.0193	±0.0004	1908	±36	1842	±59	114	±2	1784	±59
P1C16.1fr3(UnB)	114.0	±1.8	121	±3	278	±10	162.5	±13.8	0.0179	±0.0005	1691	±56	1664	±59	163	±14	1606	±59
P1C16.2(UnB)	209.3	±0.4	350	±7	170	±4	-20.9	±2.0	0.0173	±0.0003	1940	±32	1890	±48	-21	±2	1832	±48
P1C17.2(UnB)	171.7	±0.3	459	±96	137	±31	-29.5	±1.8	0.0222	±0.0020	2521	±228	2441	±235	-30	±2	2383	±235
P1C21.3(UnB)	158.4	±0.3	5819	±117	15	±0	-77.5	±1.8	0.0333	±0.0004	4017	±48	2851	±826	-78	±2	2793	±826
P1C18.4(UnB)	132.4	±0.2	301	±6	131	±6	-41.5	±1.8	0.0181	±0.0007	2080	±78	2010	±92	-42	±2	1952	±92
P1C19.4(UnB)	176.9	±0.4	533	±11	134	±13	-43.3	±2.0	0.0245	±0.0023	2830	±272	2739	±280	-44	±2	2681	±280
P1C24.2(UnB)	81.6	±0.2	790	±16	28	±1	-13.7	±2.7	0.0163	±0.0004	1817	±43	1531	±207	-14	±3	1473	±207

P2C1.2(UnB)	19.4	±0.1	2755	±55	9	±0	99.5	±6.5	0.0779	±0.0015	8007	±165	4190	±2707	101	±7	4132	±2707
P2C3.2(UnB)	33.0	±0.1	2361	±47	10	±0	138.8	±3.3	0.0438	±0.0009	4273	±94	2431	±1307	140	±3	2373	±1307
P2C14.3(UnB)	24.1	±0.1	771	±15	32	±1	159.1	±4.1	0.0618	±0.0016	5966	±160	5163	±590	161	±4	5105	±590
P2C8.1fr1(UnB)	8.7	±0.0	3818	±77	6	±0	155.3	±5.4	0.1463	±0.0041	14719	±442	3125	±8268	157	±7	3067	±8268
P2C8.1fr2(UnB)	7.8	±0.0	2526	±51	7	±0	153.8	±4.9	0.1339	±0.0040	13418	±430	4953	±6025	156	±6	4895	±6025
P2C8.1fr3(UnB)	4.1	±0.0	483	±10	13	±1	143.1	±19.6	0.0959	±0.0053	9539	±572	6510	±2212	146	±20	6452	±2212
Sep14Pe6(UnB)	32.3	±0.1	2058	±41	11	±0	171.9	±3.7	0.0435	±0.0009	4121	±86	2531	±1128	173	±4	2473	±1128

²³⁰Th dating results. The error is 2s error.

Tabela 5.3: Resumo das análises das amostras datadas na Universidade de Minnesota.

Sample	²³⁸ U		²³² Th		²³⁰ Th / ²³² Th		d ²³⁴ U*		²³⁰ Th / ²³⁸ U		²³⁰ Th Age (yr)		²³⁰ Th Age (yr)		d ²³⁴ U _{Initial} **		²³⁰ Th Age (yr BP)***	
Number	(ppb)		(ppt)		(atomic x10 ⁻⁶)		(measured)		(activity)		(uncorrected)		(corrected)		(corrected)		(corrected)	
P1C1.5	207.8	±0.5	5	±0	15191	±710	144.0	±2.2	0.0240	±0.0004	2312	±39	2312	±39	145	±2	2254	±39
P1C4.2	60.2	±0.1	2947	±59	14	±0	145.6	±2.1	0.0428	±0.0003	4153	±35	2904	±884	147	±2	2846	±884
P1C8.2	160.2	±0.4	951	±19	55.8	±1	142.3	±2.9	0.02008	±0.00016	1,933	±16	1782	±108	143.0	±3	1724	±108
P1C16.1Fr1	782.5	±1.4	1614	±32	157.9	±3.3	137.4	±1.7	0.01975	±0.00014	1,909	±14	1857	±40	138.1	±2	1799	±40
P1C16.1Fr2	156.6	±0.3	407	±8	117	±2	137.7	±1.7	0.0185	±0.0001	1783	±13	1716	±49	138.3	±2	1658	±49
P1C18.4	122.6	±0.2	316	±6	121	±3	142.2	±2.0	0.0188	±0.0002	1812	±21	1746	±51	143	±2	1688	±51
P1C26.3	152.8	±0.4	734	±15	73	±2	146.7	±2.4	0.0214	±0.0002	2051	±17	1929	±88	148	±2	1871	±88
P1C7.2	131.7	±0.3	466	±9	88	±2	142.4	±2.5	0.0189	±0.0002	1820	±20	1730	±67	143	±2	1672	±67
P1C14.4	131.1	±0.3	531	±20	202	±57	136.8	±2.8	0.0496	±0.0140	4856	±1400	4752	±1401	139	±3	4694	±1401
P2C13.2	41.9	±0.1	5323	±107	7	±0	144.5	±2.5	0.0564	±0.0005	5510	±50	2236	±2318	145	±3	2178	±2318
P2C14.3	25.8	±0.0	831	±17	29	±1	145.9	±2.8	0.0574	±0.0007	5594	±74	4774	±585	148	±3	4716	±585
Sep14Pe6	32.5	±0.0	2101	±42	10	±0	145.1	±2.8	0.0399	±0.0005	3867	±49	2213	±1172	146	±3	2155	±1172

²³⁰Th dating results. The error is 2s error.

Observa-se, por essa tabela 5.2, a alta ocorrência de materiais diageneticamente alterados. Essa constatação pode ser feita a partir da avaliação dos valores absolutos e das incertezas das datações, já que vários dados apresentam baixa precisão nas determinações analíticas.

Devido à dificuldade de datação de conchas pelo sistema radiométrico ^{238}U - ^{234}U - ^{230}Th , é necessário que o maior número de parâmetros sejam avaliados para a confirmação de confiabilidade do dado.

Na tabela 5.4 são apresentados os valores [$^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$] determinados pela espectrometria de massa. Como pode ser notado, todos os dados da UMN são equivalentes ao valor da razão oceânica [$^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$] $1,14 \pm 0,02$ descrito na literatura. No entanto, estes mesmos valores determinados no Laboratório de Geocronologia apresentam valores relativamente menores que o esperado para as conchas.

Tabela 5.4: Razão $^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$ das análises realizadas

Amostra	$^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$	$\pm 2\sigma$	Amostra	$^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$	$\pm 2\sigma$
P1C2.4(UnB)	1.10	0.02	P2C14.3(UnB)	1.16	0.04
P1C3.1(UnB)	1.08	0.02			
P1C4.2(UnB)	1.08	0.02	P2C8.1fr1(UnB)	1.16	0.05
P1C5.3(UnB)	1.07	0.02	P2C8.1fr2(UnB)	1.15	0.05
P1C6.3(UnB)	1.08	0.02	P2C8.1fr3(UnB)	1.14	0.20
P1C7.2(UnB)	1.06	0.02			
P1C8.2(UnB)	1.03	0.02	Sep14Pe6(UnB)	1.17	0.04
P1C11.3(UnB)	1.02	0.02			
P1C14.4(UnB)	1.00	0.02	P1C1.5	1.14	0.02
P1C16.1fr1(UnB)	1.12	0.03	P1C4.2	1.15	0.02
P1C16.1fr2(UnB)	1.11	0.02	P1C8.2	1.14	0.03
P1C16.1fr3(UnB)	1.16	0.14	P1C16.1fr1	1.14	0.02
P1C16.2(UnB)	0.98	0.02	P1C16.1fr2	1.14	0.02
P1C17.2(UnB)	0.97	0.02	P1C18.4	1.14	0.02
P1C18.4(UnB)	0.96	0.02	P1C26.3	1.15	0.02
P1C19.4(UnB)	0.96	0.02	P1C7.2	1.14	0.02
P1C21.3(UnB)	0.92	0.02	P1C14.4	1.14	0.03
P1C24.2(UnB)	0.99	0.03			
P1C25.2(UnB)	0.98	0.03	P2C13.2	1.14	0.03
P1C26.3(UnB)	0.94	0.02	P2C14.3	1.15	0.03
P2C1.2(UnB)	1.10	0.06	Sep14Pe6	1.15	0.03
P2C3.2(UnB)	1.14	0.03			

5.2 Isótopos Estáveis

Com o intuito de realizar um estudo de caso mais consistente, as determinações isotópicas dos parâmetros $\delta^{13}\text{C}$ e $\delta^{18}\text{O}$ nas conchas também foram obtidas. Abaixo, encontram-se duas

tabelas com os dados obtidos em relação aos padrões V-PDB e V-SMOW, sendo em negrito os valores mínimos e máximos de cada parâmetro.

Para as amostras datadas do perfil leste (Tabela 5.5), os dados de $\delta^{13}\text{C}$ (V-PDB) variaram de -1,42 a 0,96‰ com média de -0,53 e desvio padrão de aproximadamente -0,63, enquanto os de $\delta^{18}\text{O}$ (V-PDB) variaram de -2,90 a -1,68‰ com média em -2,27 e desvio padrão 0,29.

Outro conjunto de amostras do perfil oeste foi selecionado, mesmo sem terem sido datadas, para a determinação desses mesmos parâmetros (Tabela 5.6). Neste perfil, o $\delta^{13}\text{C}$ (V-PDB) das conchas variou de -1,02 a 1,02‰ com média de -0,27 e desvio padrão de aproximadamente -0,59, já o $\delta^{18}\text{O}$ (V-PDB) variou de -2,55 a -1,71‰ com média em -2,46 e desvio padrão 0,09. Estes dados são similares aos do perfil leste.

Tabela 5.5: $\delta^{13}\text{C}$ e $\delta^{18}\text{O}$ das valvas do Perfil Leste

Erro associado: $\delta^{13}\text{C} = 0,05\text{‰}$, $\delta^{18}\text{O} = 0,10\text{‰}$		V-PDB	V-PDB	V-SMOW
Camada	Amostra	$\delta^{13}\text{C}\text{‰}$	$\delta^{18}\text{O}\text{‰}$	$\delta^{18}\text{O}\text{‰}$
1	P1C1.5	-0.34	-2.70	28.07
2	P1C2.4	-0.90	-2.02	28.77
3	P1C3.1	-0.79	-1.86	28.95
4	P1C4.2	-0.39	-2.30	28.49
5	P1C5.3	-0.53	-2.32	28.46
7	P1C25.2	0.24	-2.38	28.41
6	P1C6.3	-0.69	-2.43	28.36
6	P1C7.2	0.96	-1.68	29.13
8	P1C26.1	-1.35	-2.90	27.88
8	P1C26.3	-0.17	-2.38	28.40
9	P1C8.2	0.65	-2.36	28.43
11	P1C11.3	-0.14	-2.03	28.77
11	P1C11.2	-0.78	-2.44	28.34
14	P1C14.1	-1.19	-2.57	28.21
14	P1C14.4	-0.83	-2.40	28.38
13	P1C16.2	-0.25	-2.03	28.77
13	P1C17.2	-0.74	-1.97	28.83
16	P1C21.3	-1.42	-2.46	28.32
14	P1C18.4	-1.11	-2.16	28.63
15	P1C19.4	-1.19	-2.27	28.52
20	P1C24.2	-0.46	-2.13	28.66
Média		-0.54	-2.28	28.51
Desvio Padrão		0.62	0.29	0.29

Tabela 5.6: $\delta^{13}\text{C}$ e $\delta^{18}\text{O}$ das valvas do Perfil Oeste

Erro associado: $\delta^{13}\text{C} = 0,05\text{‰}$, $\delta^{18}\text{O} = 0,10\text{‰}$		V-PDB	V-PDB	V-SMOW
Camada	Amostra	$\delta^{13}\text{C}\text{‰}$	$\delta^{18}\text{O}\text{‰}$	$\delta^{18}\text{O}\text{‰}$
1	P2C1.2	-0.36	-2.21	28.58
2	P2C2.1	1.02	-1.92	28.88
4	P2C4.1	0.58	-1.71	29.10

6	P2C6.2	-0.32	-2.56	28.22
7	P2C7.7	-0.37	-2.28	28.51
8	P2C8.1	-0.97	-2.41	28.38
10	P2C10.3	-0.24	-2.15	28.64
12	P2C12.1(1)	-0.88	-2.53	28.25
13	P2C13.2	-1.02	-2.19	28.60
14	P2C14.1	0.14	-2.27	28.52
14	P2C14.2	0.26	-2.21	28.58
14	P2C14.3	-0.47	-2.55	28.23
14	P2C14.4	-0.39	-2.30	28.49
Média		-0.23	-2.25	28.54
Desvio Padrão		0.60	0.24	0.24

Capítulo 6

Discussão

Neste capítulo, os dados das conchas do sítio Cubatão I apresentados serão discutidos. Os tópicos tratados serão: análise mineralógica, comparação das análises em duplicata, evidência de material detrítico e mobilização dos isótopos de urânios, isótopos estáveis e estudo de caso, respectivamente.

6.1. Análise mineralógica por difração de raios-X (DRX) e o sistema carbonático.

Apontado por Choukri *et al* (2007), o estudo mineralógico não garante o fechamento do sistema por todo o tempo de evolução, havendo a possibilidade de diagênese mesmo sem a recristalização do material. No entanto, a determinação mineralógica foi realizada por ser considerada como um pré-requisito para a datação pelo método U-Th. Também, por este motivo, as amostras com recristalização foram descartadas.

As amostras do perfil oeste coletadas sob uma densa camada de vegetação rasteira apresentaram alta ocorrência de recristalização de acordo com as análises de DRX. Este fato acentuado somente nas amostras deste perfil sugere que amostras coletadas em áreas com maior atividade orgânica sofram mais diagênese (Labonne & Hillaire-Marcel, 2000). Esta sugestão é corroborada pelo perfil leste que se encontra sob menor influência da vegetação. Devido à exposição natural desta “parede”, as conchas foram coletadas distantes das raízes da vegetação, somente inseridas nas camadas sedimentológicas. Este grupo de amostras confirmou a estrutura mineralógica de aragonita.

Analisando os dados geocronológicos das amostras, as incertezas são dados tão importantes quanto às idades absolutas, sendo capazes de indicar casos nos quais alguma violação das condições de preservação da amostra ocorreu. Sabendo que a evolução das análises pela espectrometria de massa no último século foi aprimorada, sendo hoje responsável por uma mínima parcela de cerca de 1% da incerteza, o desvio padrão será correlacionado às condições do sistema carbonático.

Distribuídos em uma ampla faixa de valores desde -12,99% a 269% (desvio padrão percentual- 2σ), as incertezas das datações nessa dissertação são reflexos da presença do material detrítico nos carbonatos ou mobilização dos isótopos de urânio. Considerando o valor 15% (2σ) arbitrariamente escolhido para a precisão mínima das análises das conchas de *Anomalocardia Brasiliensis*, observa-se que quinze dentre as vinte e oito das datações produzidas na UnB (tabela 5.3) se encaixam neste requisito. No entanto, é importante notar que três dados são provenientes de diferentes frações da mesma amostra.

A ocorrência de poucas datações com incertezas menores que 15% do valor médio, portanto, está de acordo com o ponto defendido no trabalho de Choukri *et al.* (2007), no qual a análise mineralógica de conchas apesar de parâmetro eliminatório, não garante o isolamento do sistema carbonático. No entanto, esta dificuldade de datação de conchas pelo método radiométrico ^{238}U - ^{234}U - ^{230}Th por esse motivo já é conhecida. Em 1971, Kaufman *et al.* detectou que menos da metade das datações seriam confiáveis segundo suas revisões de mais de 400 dados publicados até então. Igualmente, menos da metade das amostras desta dissertação – treze das vinte e quatro amostras escolhidas – apresentaram isolamento do sistema carbonático, aparentemente, e datações viáveis quanto à precisão, sendo ainda necessário a avaliação da acurácia.

6.2 Comparação dos dados

Apresentados na tabela 5.2 e 5.3 estão os dados de todas as datações realizadas na UnB e na UMN, respectivamente. Uma quantidade de dez análises foi realizada em duplicata nas duas universidades (Tabela 5.1). Essas duplicatas constam da leitura da amostra preparada na UMN nos dois espectrômetros de massa localizados no Laboratório de Geocronologia da Universidade de Brasília e no Laboratório de Geologia e Geofísica da Universidade de Minnesota.

As amostras preparadas na Universidade de Minnesota foram evaporadas e redissolvidas no Laboratório de Geocronologia. Desta forma, apenas o ácido nítrico 3% utilizado na etapa de leitura se difere entre as duas soluções. O ácido foi lido anteriormente, não apresentando sinais consideráveis, apenas ruídos dos isótopos de interesse, de forma que a análise comparativa dos parâmetros será unicamente instrumental.

Extremamente jovens e caracterizadas pela alta ocorrência de material detrítico em sua estrutura, as conchas coletadas no Sambaqui Cubatão I são materiais bastante delicados para datações, inclusive pelo método de desequilíbrio de urânio. Devido à alta concentração do tório detrítico e conseqüentemente à sua interferência sobre o isótopo “filho” de interesse, o uso do conjunto de lentes focalizadoras chamada RPQ é imprescindível. Localizadas internamente no espectrômetro de massa, essas lentes realizam a função de eliminarem os íons com menor energia deslocados para outro trajeto de massa.

Como pode ser observado na tabela 5.1, durante as leituras realizadas no espectrômetro da Universidade de Brasília a razão $^{233}\text{U}/^{236}\text{U}$ do *spike* (Tabela 4.4) esperada em 1,010128 não foi devidamente reproduzida. Valores das análises na UMN variaram na faixa de 1,02-1,03, enquanto valores tão altos quanto 1,16 foram obtidos na UnB. Suspeita-se que haja ocorrido uma disfunção do RPQ, (motivado provavelmente por problemas de calibração) de forma que uma quantidade

maior de íons detríticos errôneos não foram eliminados do trajeto de massa 230u gerando idades mais antigas nas datações realizadas na UnB.

Outro fator indicativo da disfunção das lentes durante as análises no Laboratório de Geocronologia seria a razão $[^{234}\text{U}/^{238}\text{U}]$ oceânica. Como já dito anteriormente, a razão está em torno de $1,14 \pm 0,02$. Observa-se na Tabela 5.4, que nas amostras analisadas em ambas as universidades, o valor oceânico está também deslocado nas análises na Universidade de Brasília, no entanto, desta vez para valores menores que o esperado.

É importante considerar que a metodologia dessa dissertação consta da utilização de dois acessórios instrumentais: as lentes RPQ e do micronebulizador Aridus. Estes dois componentes devem ser melhor analisados para a detecção da origem dos desvios.

6.3 Precisão e acurácia da datação

Para evitar as divergências entre as calibrações instrumentais, os três tópicos a seguir tratarão dos dados produzidos na Universidade de Brasília seguidos entre parênteses pelo nome UnB, a não ser pela amostra P1C1.5 que foi realizada apenas em Minneapolis.

6.3.1 Evidências de material detrítico

A análise da razão $^{230}\text{Th}/^{232}\text{Th}$ (atômica $\times 10^{-6}$) é imprescindível na avaliação de qualquer carbonato datado pela série de desequilíbrio do Urânio. Esta razão possui um importante papel devido à avaliação da preservação do material, e à capacidade de ser uma fonte de erro sobre os dados analíticos produzidos pelo espectrômetro de massa.

A determinação da $^{230}\text{Th}/^{232}\text{Th} < 20$ em alpha-espectrometria é considerado como indicativo da presença de material detrítico, ou seja, da adsorção de tório não-radiogênico no material datado (Lima, 2006; Geyh, 1990). Para a espectrometria de massa – metodologia analítica mais eficiente em 2-4 ordens de magnitude que a alpha-espectrometria – valores sugeridos na literatura se encontram na faixa de 100-300 (Hellstrom, 2006).

Tendo em vista a faixa de idade extremamente jovem das conchas com menos de 5 Ka, a produção de ^{230}Th proveniente do decaimento é extremamente baixa, de forma que qualquer quantidade não-radiogênica seria capaz de gerar problemas na acurácia. No entanto, outra fonte de erro na detecção de ^{230}Th radiogênico é instrumental. Como foi discutido no capítulo 2 de revisão bibliográfica, o espectrômetro de massa possui dificuldade em distinguir picos de intensidade de dois isótopos caso um deles seja relativamente muito mais abundante. Desta forma, em carbonatos “sujos”, como as conchas, o pico do ^{232}Th mais intenso sobrepõe o pico do isótopo ^{230}Th , afetando a determinação da intensidade deste último.

Inicialmente, avaliando a acurácia dos dados apenas pela análise das incertezas e pela razão dos isótopos de tório, os dois parâmetros que serão discutidos são: a concentração de ^{232}Th em ppm e a razão $^{230}\text{Th}/^{232}\text{Th}$.

Geralmente esses dois parâmetros são os maiores determinantes do desvio padrão (2σ). Inversamente proporcionais, a razão é progressivamente menor quando há uma maior concentração de tório detrítico. No entanto, em alguns casos a concentração de ^{230}Th é tamanha que ainda há a possibilidade de realizar a modelagem matemática da retirada da quantidade não-radiogênica deste isótopo gerando menores desvios padrões.

Avaliando os dados da melhor datação em relação aos demais, nota-se que seus erros são diretamente proporcionais à quantidade de tório detrítico. A amostra P1C1.5 com menos de 2% de incerteza na datação possui a menor contaminação detrítica (5 ± 0 ppt de ^{232}Th) e o maior valor para a razão $^{230}\text{Th}/^{232}\text{Th}$ (15191 ± 710), enquanto a concha com a maior incerteza P2C8.1fr1 de mais de 200% de erro possui a uma concentração de ^{232}Th (3.818 ± 77 ppt) e a razão $^{230}\text{Th}/^{232}\text{Th}$ em 6 ± 0 (Tabela 5.2).

Nas tabela 5.2 e 5.3 constam os resumos das trinta e nove análises realizadas. Pela tabela 5.2 que contém apenas os dados da Universidade de Brasília, nota-se que quinze análises possuem desvios padrões menores que 15% da idade datada, sendo três análises referentes às três frações da amostra P1C16.1. Desta forma, a partir de um total de vinte e quatro amostras, apenas treze produziram bons dados. A amostra P1C1.5 datada na Universidade de Minnesota faz parte deste grupo, mas não será avaliada a seguir, visto que foi descrita quanto aos parâmetros analisados no parágrafo acima.

Esse grupo de datações bem sucedidas são de conchas que possuem quantidades menores que 1000 ppt (1ppb) de tório detrítico, e razões $^{230}\text{Th}/^{232}\text{Th}$ situadas na faixa de 28 – 278. Em especial, as análises: P1C16.1fr1(UnB), P1C16.1fr2(UnB), P1C16.1fr3(UnB), P1C16.2(UnB), P1C17.2(UnB), P1C18.4(UnB), P1C19.4(UnB) estão dentro da faixa de valor de 100 e 300 sugerido na literatura, entre os valores 127 a 278. No entanto, nota-se em alguns casos que apesar da presença de material detrítico evidenciada pela razão $^{230}\text{Th}/^{232}\text{Th} < 100$, os dados puderam ser trabalhados e modelados como, no caso, P1C6.3(UnB), P1C7.2(UnB), P1C8.2(UnB), P1C11.3(UnB), P1C24.2(UnB), P2C14.3(UnB). Por exemplo, a amostra P1C26.3(UnB) com razão 77 ± 2 e 684 ± 14 de ^{232}Th gerou um dado mais preciso com 3,5% de incerteza

A comparação do dados dessa análise com as amostras P1C8.2(UnB), P1C11.3(UnB), P1C24.2(UnB), P2C14.3(UnB) sugere um valor limite de cerca 1000 ppt de ^{232}Th . Considerou-se que apesar destas quatro amostras possuírem razões ainda menores que 70, estas não ultrapassaram o valor “limite” para a concentração de ^{232}Th apresentando datações com desvio padrão menores que 15%.

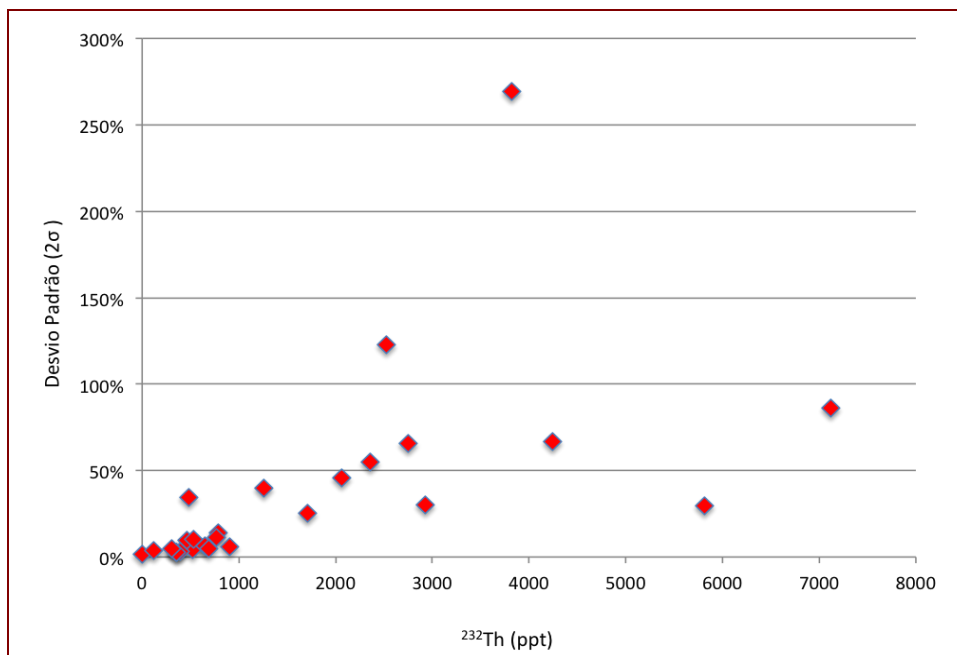


Figura 6.1: Relação da concentração do tório detrítico na incerteza da datação (2σ).

Como pode ser observado na figura acima, na região de contato entre os eixos, há a concentração de valores $^{232}\text{Th} < 1000$ e com desvios padrões menores que 15%. Desta forma, sugere-se que amostras com quantidades menores que 1ppb (1000 ppt) ainda são capazes de fornecerem bons dados mesmo com $^{230}\text{Th}/^{232}\text{Th} < 100$ sugeridos para espectrometria de massa. No entanto, notou-se que todas as análises discutidas acima excedem o valor sugerido do parâmetro $^{230}\text{Th}/^{232}\text{Th}$ para análises em alfa-espectrometria.

Apesar da avaliação quanto aos parâmetros dos isótopos de tório e a incerteza das análises, a avaliação dos dados se estende também aos isótopos de urânio, tratados a seguir.

6.3.2 Mobilização de Urânio

A avaliação da mobilização dos isótopos de urânio é mais complexa, logo não foi possível a construção de um banco de dados pelas referências. Por se tratar da datação de conchas, organismos vivos, os carbonatos são bioinduzidos. Excretados de formas características a cada espécie durante processo de crescimento, a formação destes minerais atribuí inúmeras incógnitas para cada molusco. Uma destas se deve ao comportamento diferenciado e específico urânio em cada espécie (Kaufman et al, 1971; Labonne & Hillaire-Marcel, 2000; McLaren & Rowe, 1996). No entanto, os processos biológicos que regem a formação da concha e também a decomposição da mesma são similares. Estas reações geralmente se caracterizam pela aquisição de urânio *post-mortem*, entre outros fatores (Kaufman et al, 1971; Semghouli et al, 2001; Labonne & Hillaire-Marcel, 2000).

Consenso entre muitos autores de trabalhos publicados sobre datação de moluscos, ambientes áridos garantem o isolamento do sistema carbonático (Semghouli et al, 2001; Labonne

& Hillaire-Marcel, 2000; Magnani et al, 2007, Causse et al, 2003; Kaufman et al, 1996). A aridez do ambiente tornaria o urânio menos móvel, desta forma, ao diminuir o contato do molusco com a água, a probabilidade de contaminação do material por urânio seria minimizada. No entanto, as amostras deste trabalho foram coletadas em solo extremamente úmido do ambiente estuarino em constante contato com a umidade, sendo por este motivo necessária uma avaliação criteriosa das condições do sistema das mesmas.

Valores de concentração de ^{238}U podem ser utilizados como uma primeira análise de contaminação. Sabendo-se do intenso processo *post-mortem* de aquisição de ^{238}U nas conchas, espera-se que em amostras fósseis a concentração deste isótopo seja maior. No entanto, sem o conhecimento do valor da concentração em conchas vivas, nada foi concluído, pois todas as amostras possuem concentrações em torno de 40-200ppb como é possível notar na tabela 5.2. Entretanto, nota-se pela figura 6.2 que a precisão das análises aumenta com o aumento da concentração de ^{238}U .

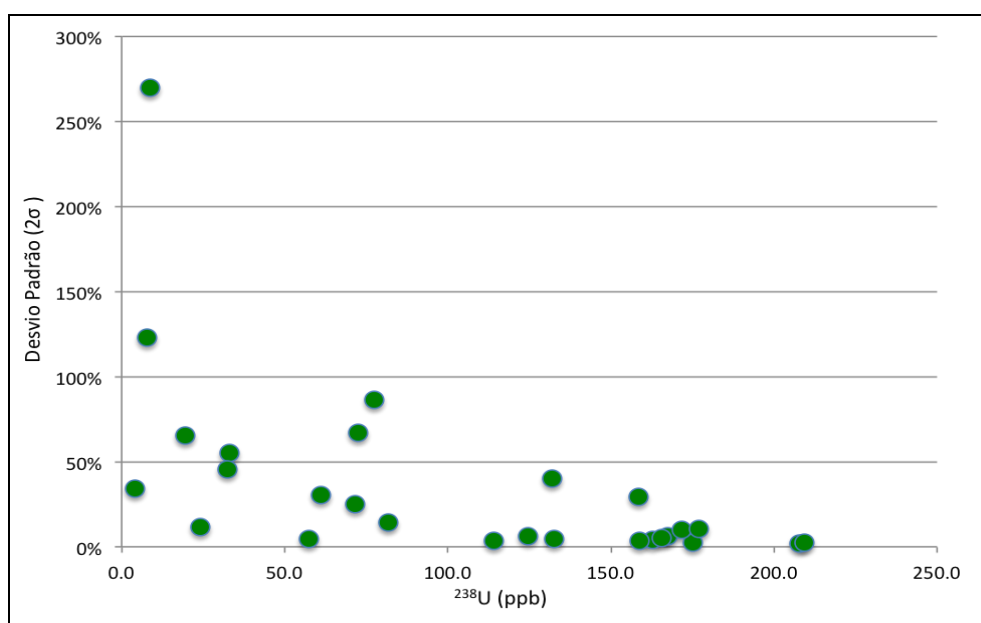


Figura 6.2: Relação da concentração do ^{238}U na incerteza da datação (2σ)

Outro fator a ser analisado é a razão $^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$ das amostras. Chen et al. (1986) ao determinar as razões isotópicas do Urânio em águas do mar determinou um valor constante de $^{234}\text{U}/^{238}\text{U} = 1,14 \pm 0,02$ para amostras marinhas. Considerando que as amostras analisadas estavam em um ambiente estuarino, valores mais elevados em ^{234}U seriam aceitáveis em função da maior mobilização desse nuclídeo devido ao efeito chicote- α (“ α -recoil”). Nas amostras analisadas não se nota, no entanto, uma relação desse parâmetro com a qualidade das datações obtidas na Universidade de Minnesota. Apesar dos dados da Universidade de Brasília os valores

serem menores que o esperado, nenhuma correlação com a maior concentração de ^{238}U (denominador da razão) foi obtida (figura 6.3).

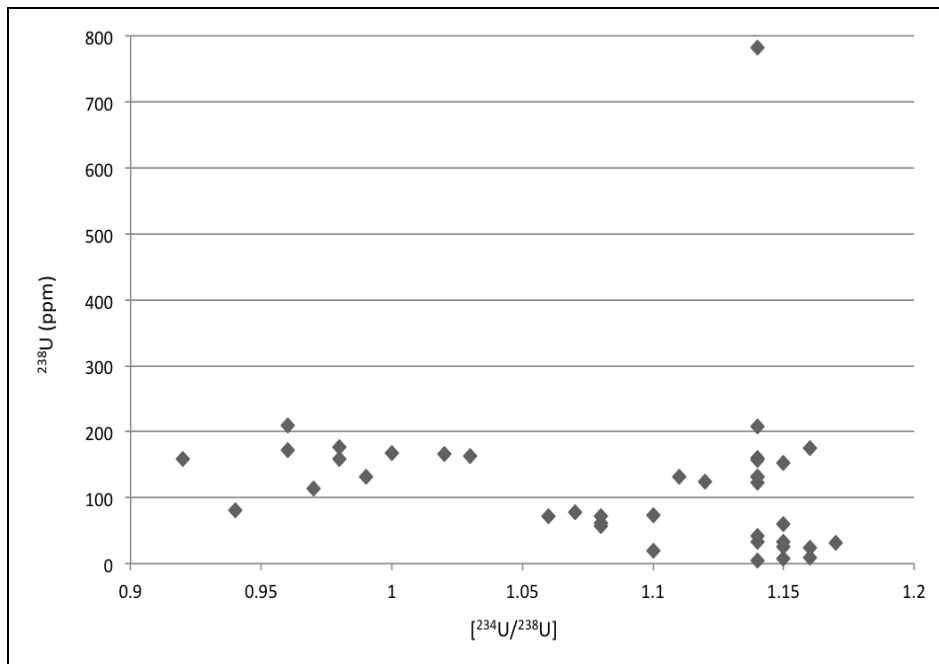


Figura 6.3: Relação dos parâmetros $^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$ vs. $[^{234}\text{U}/^{238}\text{U}]$

Concluindo, a avaliação dos dados produzidos na Universidade de Brasília necessita de uma melhor compreensão da calibração dos novos acessórios (RPQ e Aridus II) ao espectrômetro de massa Neptune para serem avaliados.

6.3.3 Sepultamento 14

Como dito no capítulo 3, nos anos de 2007 e 2008, conchas, ossos e carvões foram coletadas em áreas de evidência arqueológica e foram encaminhados para datações pelo método radiocarbônico. As amostras de conchas foram coletadas sob sepultamentos apresentando dados mais jovens que este material superior. Este desvio apontou para a existência de problemas de datação, inclusive pelo método ^{14}C , resultando na desconsideração deste material no estudo do sítio Cubatão I pela equipe profissionais do Museu de Arqueologia e Etnologia da Universidade de São Paulo, Fundação Oswaldo Cruz, Museu Arqueológico de Sambaqui de Joinville e Centre National de la Recherche Scientifique. A partir da eliminação desses dados nas considerações do estudo, se confirmou a dificuldade de datação das conchas.

Desta forma, a amostra Sep14Pe6 será discutida isoladamente nesta sessão por ser o único dado com respaldo da datação de 2460 ± 40 A.P. obtida pelo método ^{14}C em um osso. Os dados produzidos pelas análises pela série de desequilíbrio do urânio da mesma concha coletada ao lado da pélvis do fóssil foi 2155 ± 1172 e 2473 ± 1128 nas Universidade de Minnesota e de Brasília, respectivamente.

Interessante notar, no entanto, que o valor absoluto da datação radiocarbônica de ossos do sepultamento foi confirmada no valor médio pela datação por ^{238}U - ^{234}U - ^{230}Th das conchas. Essa amostra é, entretanto, possuidora de uma grande quantidade de tório detrítico ~2ppb, fato que resultou na amplificação da incerteza, e conseqüentemente, na inutilização do dado.

É importante observar que no método de datação por ^{14}C um conjunto de amostras é necessário para a obtenção da quantidade de carbono orgânico, sendo a análise pelo radioisótopo de carbono uma média aritmética de diversas amostras cogenéticas. Essa necessidade de um conjunto de amostras possibilita a seleção de alguma(s) de período diferenciado e/ou alteradas, deslocando o valor da datação final, o que pode ter acontecido no estudo realizado em 2007 e 2008. Já a datação da série de desequilíbrio do U utiliza apenas uma valva, fornecendo, portanto, uma idade pontual. Concluindo, a aplicação do método ^{238}U - ^{234}U - ^{230}Th em conchas com sistema fechado é uma alternativa para utilização dos fósseis humanos

6.4 Isótopos Estáveis: $\delta^{18}\text{O}$ e $\delta^{13}\text{C}$ nas conchas

Constituída por finas laminações de carbonato, a concha de *Anomalocardia Brasilensis* não permitiu o estudo da variação dos isótopos estáveis em relação ao desenvolvimento do molusco. Os valores de $\delta^{18}\text{O}$ e $\delta^{13}\text{C}$ abaixo são referentes à mistura de todas as camadas da concha. Este tópico será abordado com a divisão de duas sessões referentes aos dois perfis analisados em relação ao padrão V-PDB.

Inicialmente denominadas com o prefixo “P1”, as amostras do perfil leste apresentaram valores de $\delta^{13}\text{C}$ variando de -1,42 a 0,96‰ com média de -0,53 e desvio padrão de aproximadamente -0,63. Considerando a susceptibilidade da abertura do sistema quanto as trocas de átomos de carbono na estrutura carbonática e a diversidade de idades das amostras, ou seja, a possibilidade de vários estágios de diagênese, a magnitude do desvio padrão semelhante à da média é compreendida. Quanto aos valores de $\delta^{18}\text{O}$ variam de -2,90 a -1,68‰ com média em -2,27 e desvio padrão 0,29.

Apesar de não terem sido todas datadas, um conjunto de valvas do perfil oeste também foram analisadas para a obtenção dos parâmetros $\delta^{18}\text{O}$ e $\delta^{13}\text{C}$ das conchas nesse perfil. Inicialmente denominadas com as iniciais “P2”, as amostras do segundo perfil possuem valores de $\delta^{13}\text{C}$ variando de -1,02 a 1,02‰ com média de -0,27 e desvio padrão de aproximadamente -0,59. Coletadas em um perfil com densa camada de vegetação rasteira, um maior espalhamento dos valores poderia ser esperado devido à maior intensidade de atividade orgânica. Já os valores de $\delta^{18}\text{O}$ variam de -2,55 a -1,71‰ com média em -2,46 e desvio padrão 0,09.

O parâmetro $\delta^{18}\text{O}$ é mais afetado pelas interações com fluidos aquosos, sendo mais negativo pela influência de águas depletadas em ^{18}O , tais como de rio e águas meteóricas. Os

dados apresentados plotados no gráfico sugerem a coleta das conchas em uma área semelhante ao estuário, ou seja, com uma diversidade de fontes de carbono e com águas mais negativas. A temperatura média de formação das conchas considerando que se formaram em equilíbrio com a água do mar foi 26,74°C e 26,54°C para o perfil leste e oeste, respectivamente, enquanto que a temperatura média atual é de cerca de 24°C.

Como pode ser observado na figura 6.4 abaixo e pelas tabelas 5.5 e 5.6, os valores dos parâmetros dos isótopos estáveis são variados de forma a indicar um leve estágio ou ausência da diagênese nos cristais de carbonato das conchas do sítio Cubatão I. O processo de diagênese acontece de forma a se estabelecer equilíbrio entre os valores do solo e das conchas, desta forma este processo tende a deslocar os valores de delta oxigênio e delta carbono para valores equivalentes.

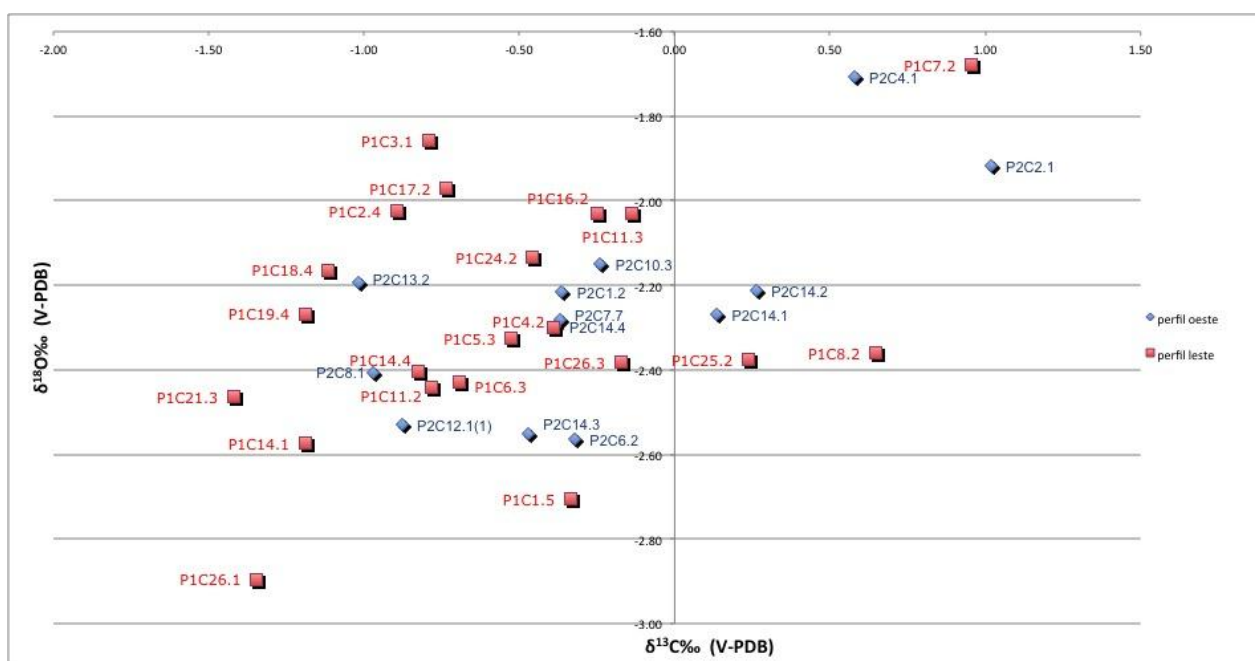


Figura 6.4: Gráfico $\delta^{18}\text{O}$ vs. $\delta^{13}\text{C}$ das conchas do sambaqui Cubatão I

6.5 Estudo de caso: Datações no contexto do estudo de caso Sambaqui Cubatão I

Nesta seção, os dados serão discutidos quanto à acurácia com os dados arqueológicos do sítio.

Se comparados com os dados de ^{14}C (tabela 3.1), as idades obtidas pelo método ^{238}U - ^{234}U - ^{230}Th são relativamente mais jovens. Considerando que a forma de escolha de conchas para a construção do sambaqui ainda permanece obscura, não se conhece se eram selecionadas vivas, mortas ou mesmo de forma aleatória, e conseqüentemente se desconhece se a idade absoluta da valva é referente à camada. Neste trabalho, as datações serão interpretadas apenas como um valor limite inferior, visto que a concha pode ser mais antiga ou cogenética à camada estratigráfica. O

fechamento do sistema – morte do molusco – não necessariamente ocorreu no momento da sua utilização na construção do Sambaqui.

Sabendo da possibilidade de ocorrência de dados não confiáveis em função do material datado, muita atenção deve ser dada à análise de caso do Sambaqui Cubatão I. Durante o trabalho realizado em 2007 e 2008 nesta região, a equipe de profissionais notou que as datações eram progressivamente mais jovens em direção às extremidades do sítio sugerindo um crescimento anelar do Sambaqui (Brasil, 2009). Essa característica é observada nesse caso, as amostras coletadas no perfil na extremidade leste do sambaqui apresentam dados mais jovens que os do centro, apresentados por essa pesquisa.

Um fator importante para o estudo de acurácia dos dados de datações pelo método ^{238}U - ^{234}U - ^{230}Th , realizado em amostras arqueológicas é a observação da ordem cronológica ao longo da sequência estratigráfica. Este estudo apresentado na figura 6.5 a seguir, não apresenta total linearidade. Ao analisar as datações do perfil leste em sequência estratigráfica, vários dados estão incoerentes com a ordem cronológica, mesmo em casos nos quais a amostra forneceu uma datação absoluta precisa. Considerando o uso do terreno em rituais, sepultamentos, áreas podem ter sido remexidas. A natureza artificial do sítio construído por comunidades pré-Colombiana atribuem a possibilidade de deslocamento de amostras, assim como a utilização de valvas já fósseis. A utilização de carcaças de moluscos mortos geraria datações incongruentes – mais antigas que a época de construção da respectiva camada.

A figura 6.5 mostra as datações ao longo do perfil leste. Por exemplo, na região da base, o dado de 2254 ± 39 A.P. é encontrado, no entanto, nota-se dois outros dados mais antigos nas camadas 15 e 17. Estas duas datações mais antigas próximas ao topo podem ser provenientes da utilização de conchas já fossilizadas no período de deposição da nova camada.

Já a estrutura tecida com fibras vegetais e estacas encontradas por arqueólogos na região da base do Sambaqui sugeriu a existência do pensamento arquitetônico (Wagner et al, 2011). Localizado acima da área da datação de 2254 ± 39 A.P. em uma área extremamente úmida, a base sugere uma resistência à instabilidade do solo. Esta estrutura de base, no entanto, não se encontra na linha de base da camada 1, mas um pouco acima entre a camada 2 e 3 (figura do capítulo 2). Este fato pode indicar uma complexidade quanto ao crescimento cronológico tornando complexo o desenvolvimento de teorias acerca dessas camadas mais próximas ao solo.

No topo, valores mais jovens como 1473 ± 207 A.P. e 1952 ± 92 A.P. são encontrados sugerindo um período de atividade de menos de 1.000 anos para o Sambaqui Cubatão I. Consta na literatura o período de 860 anos (Brasil, 2009)

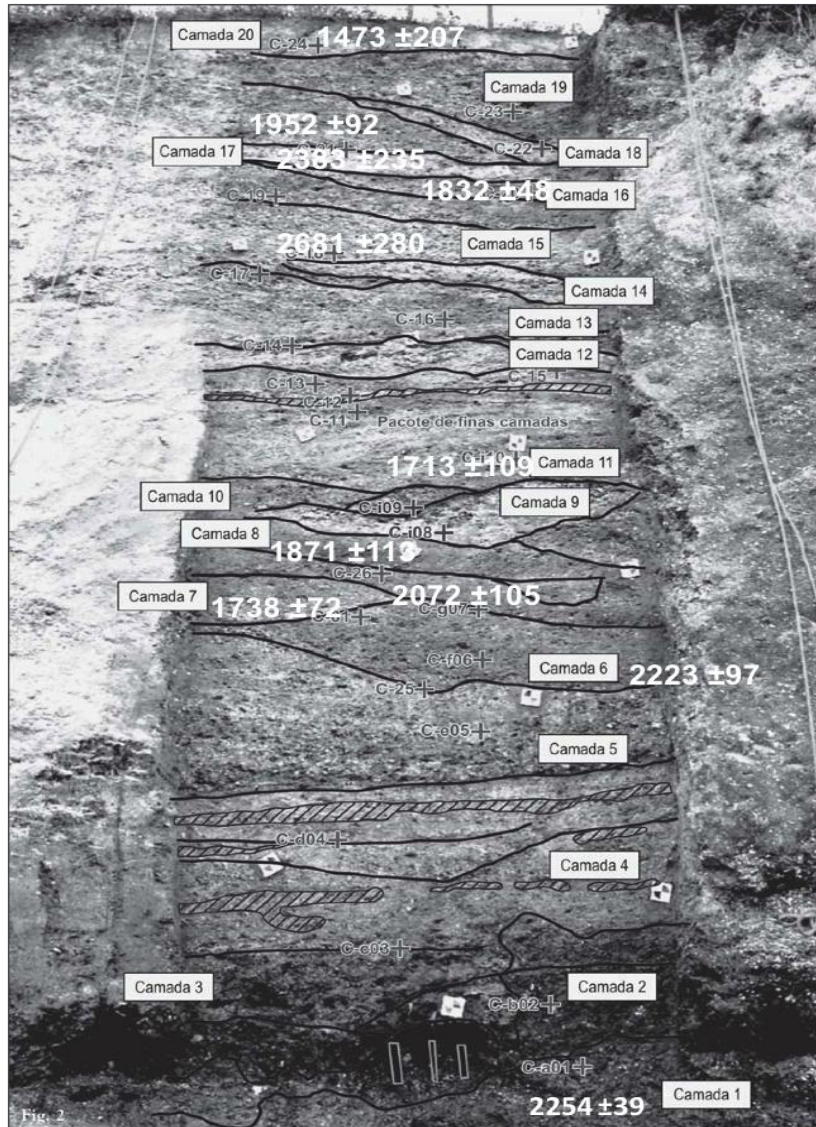


Figura 6.5: Datações do perfil leste de acordo com a sequência estratigráfica das camadas.



Figura 6.6: Perfil Oeste e sua datação de base.

Já o perfil oeste (Fig. 6.6) não foi descrito devido à alta incidência de recristalização em suas amostras. Para este perfil, somente uma das quatro datações realizadas respeitou o requisito de precisão utilizado nesta dissertação. Observa-se que a grande incerteza dos dados é consistente com alta atividade orgânica das extremidades em função da cobertura vegetal (Labonne & Hillaire-Marcel, 2000). A base oeste com datação de 5105 ± 590 A.P. pode indicar o início da construção consistente com o primeiro período de atividade, no entanto, mais informações são necessárias. A possibilidade de ser uma amostra com datação absoluta errônea ou depositada naturalmente por algum depósito aluvionar extinto é considerada. No entanto, é importante frisar que este valor se encontra inserido dentro das datações referenciadas no capítulo 2 para a atividade demográfica dos PCC's na Bahia de Babitonga. Já a amostra do topo apresentou o dado com muita incerteza, não sendo utilizado como parâmetro para a evolução cronológica do Sambaqui pela avaliação perfil Oeste.

Apresentadas na figura abaixo, é possível notar a concentração de datações na faixa de 1500-2000 anos A.P. (Figura 6.8). Outra observação, se deve as melhores datações (com menores incertezas) também se encontrarem nesta mesma faixa. A partir destes dados, sugere-se o período de ocupação mais intenso durante os 1500-2000 A.P.. Trabalhos citados no capítulo de referência bibliográfica afirmam o aumento da densidade demográfica na Baía de Babitonga entre 4000-2000 A.P., sendo esta uma área ativa a partir de 5500 A.P. até 1100 A.P. (Brasil, 2009; Wagner *et al*, 2011). Desta forma, esta concentração dos dados é consistente com os dados arqueológicos publicados na literatura.

Taylor (2010), ao estudar um espeleotema do sul do Brasil, relacionou os dados de isótopos estáveis com o gradativo aumento de chuvas de 4.100 anos atrás para o presente, com o pico de maior intensidade nos últimos 1.000 anos no sudeste do Brasil. O mesmo foi observado no trabalho de Strikis *et al* (2011). Taylor (2010) atribuiu o aumento gradativo de chuvas ao aumento gradual e/ou aumento das precipitações durante o verão. Mouëza *et al* (1999) - citados no capítulo de revisão bibliográfica – observaram a ocorrência de altas taxas de mortalidade dos moluscos *Anomalocardia Brasiliensis* devido a chuvas intensas. Outro ponto dito no capítulo dois importante para esta análise se deve à regressão marinha por volta de 1.700 A.P. que expôs novas baías de forma a diminuir a atividade biótica da região. Uma sugestão de estudos futuros, no entanto, surge a partir destas informações. Considerando a ausência de estudos sobre as condições climáticas passadas desta área, ainda é uma questão em aberto se este período de alta demografia tem relação com possíveis alterações no clima, no entanto, a exposição dessas novas linhas costeiras em um primeiro momento pode ter facilitado a coleta em maior quantidade de moluscos antes da diminuição da atividade biótica da região. Desta forma, há a possibilidade da expo

Datações e erros

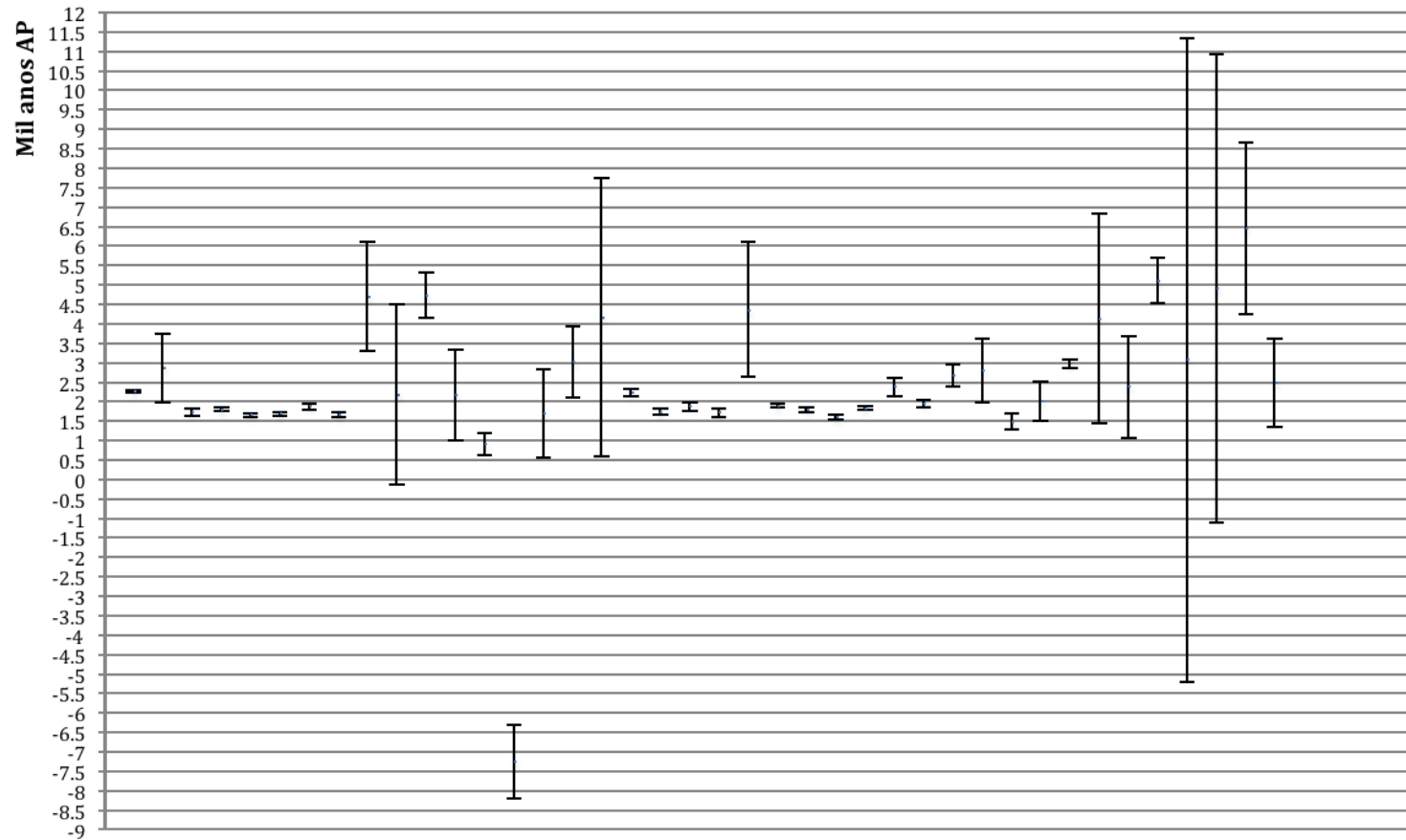


Figura 6.7: Gráfico das datações com suas respectivas incertezas

de novos bancos de moluscos havendo neste período uma maior coleta e, conseqüentemente, um crescimento mais rápido neste período devido à densidade de material disponível.

Eliminados os dados com datações com mais 15% de incerteza, a produção de um diagrama das idades absolutas forneceu uma informação mais pontual do pico em 1700 anos A.P.. Dentre as quinze análises selecionadas de acordo com este requisito, seis delas estão entre 2000 e 1700 anos A.P., apontando para um possível rápido desenvolvimento do sítio consistente com as hipótese descritas acima e com o período de regressão marinha e exposição de ricos bancos de moluscos. Considerando, que segundo Wagner *et al.* (2011), a rápida ocupação de um sítio muitas vezes pode ser relacionada às camadas com apenas uma taxonomia de conchas, esse rápido crescimento sugerido pelas datações é corroborado pela presença somente das conchas de *Anomalocardia Brasiliensis* e de ostras decompostas. Este acelerado desenvolvimento já havia sido afirmado no relatório de Brasil (2009).

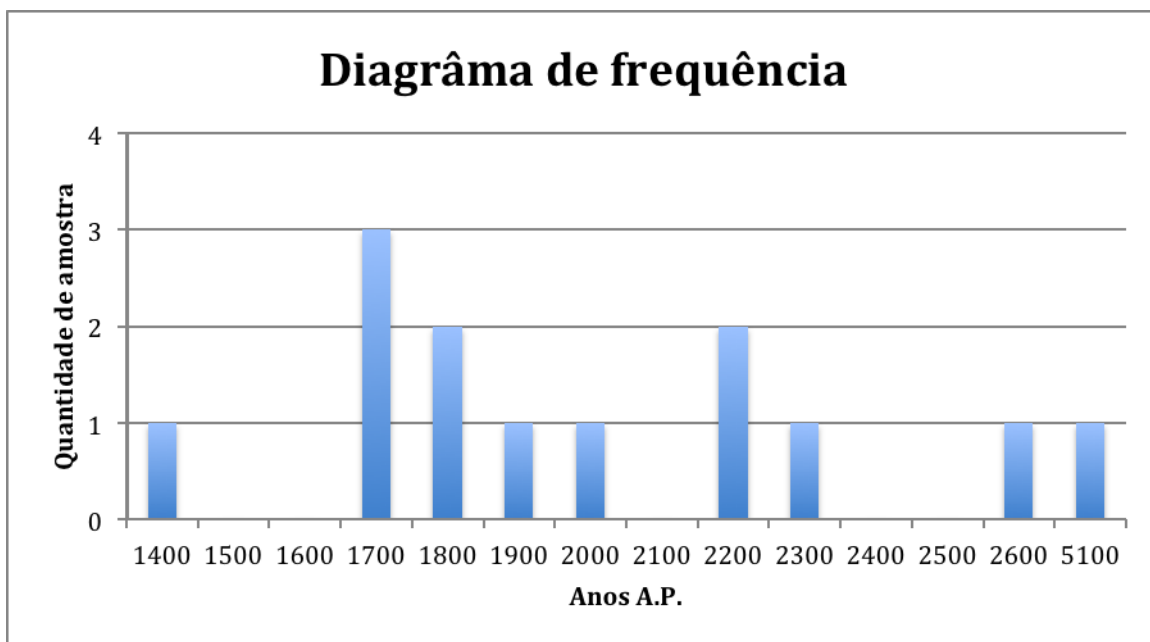


Figura 6.8: Diagrama de frequência dos dados geocronológicos.

Capítulo 7

Conclusão

O presente trabalho demonstrou a dificuldade em se datar conchas fósseis pela série de desequilíbrio do U. A metodologia criteriosa para datação de carbonatos muitas vezes não é aplicável para conchas de *Anomalocardia Brasiliensis* geralmente recristalizadas ou contaminadas com materiais detríticos. Por se tratarem de amostras contaminadas e com sistema aberto, menos de 50% das datações destas conchas possuem acurácia e precisão. O método não pode ser aplicado em estudo de décadas, pois o range das incertezas das datações foi em média maior que 100 anos.

Ressalta-se que alguns parâmetros instrumentais devem ser otimizados na espectrometria de massa. A necessidade do uso das lentes focalizadoras denominadas RPQ exigem uma melhor calibração deste acessório no ICP-MS, assim como o micronebulizador Aridus II.

A análise das conchas com base na aparência física, difratometria de raios-x e isótopos estáveis não constitui parâmetro definitivo para se definir como as alterações diagenéticas e pós deposicionais afetam a datação dessas conchas. Concordando com Choukri et al (2007), observou-se que a ausência de recristalização nas conchas de *Anomalocardia Brasiliensis* não garante o fechamento do sistema.

Considera-se, no entanto, que os resultados analíticos obtidos na Universidade de Minnesota e de Brasília foram satisfatórios, tendo-se obtido dados compatíveis com as informações arqueológicas já publicadas sobre o sítio estudado. O período de maior densidade demográfica foi indicado por volta de 1700 A.P., sendo o ativo entre 5105 ± 590 e 1473 ± 207 , mas estudos mais aprofundados sobre o local ainda são necessários.

Capítulo 8

Bibliografia

ARDEN, J.W., GALE, N.H. (1974). *Separation of trace amounts of Uranium and Thorium and Their Determination by Mass Spectrometric Isotope Dilution*. Analytical Chemistry 46 (6): 687-691;

AZOUAGH, M., CHOUKRI, A., LFERDE, M., CHERKAUOI EL MOURSILI, R., CHOUAK, A., ABRKAN, M. (2001). *Mollusc shell dating by uranium series method on quaternary material at Moroccan sea level*. Radiation Physics and Chemistry 61: 713-715;

BANDEIRA, D. R., OLIVEIRA, E. L., SANTOS, A. M. P. (2009). *Estudo estratigráfico do perfil nordeste do Sambaqui Cubatão I, Joinville/SC*. Revista do Museu de Arqueologia e Etnologia 19: 119-142;

BARKAI, R.; GOPHER, A.; LAURITZEN, S. E. & FRUMKIN, A. 2003. Uranium series dates from Qesem Cave, Israel, and the end of the Lower Palaeolithic. *Nature*, **423**: 977-979. BONOTTO, D.M. & da SILVEIRA, E.G. (2006). *Geoquímica do Urânio. Aplicada a Águas Minerais*. Editora Unesp, 154pp;

BECKER, J.S. (2003). *Mass spectrometry of long-lived radionuclides*. Spectrochimica Acta 58B: 1757-1784;

BLARD, P.-H., SYLVESTRE, F., TRIPATI, A.K., CLAUDE, C., CAUSSE, C., COUDRAIN, A., C ONDOM, T., SEIDEL, J.-L., VIMEUX, F., MOREAU, C., DUMOULIN, J.-P., LAVÉ, J. (2011). *Lake highstands on the Altiplano (Tropical Andes) contemporaneous with Heinrich 1 and the Younger Dryas: new insights from ¹⁴C, U-Th dating and δ¹⁸O of carbonates*. Quaternary Science Reviews 30: 3973-3989;

BONOTTO, D.M., da SILVEIRA, E.G. (2006). *Geoquímica do Urânio Aplicada a Águas Minerais*. Editora Unesp, 156;

- BRASIL, FAPESP (2009). *Projeto: Construindo o Sambaqui: a ocupação e os processos de construção de sítio na bacia do Canal do Palmital, Santa Catarina, 2009, 44pp;*
- BUTLER, P.G., WANAMAKER Jr., A.D., SCOURSE, J.D., RICHARDSON, C.A., REYNOLDS, D.J. (2011). *Long-term stability of $\delta^{13}\text{C}$ with respect to biological age in the aragonite shell of mature specimens of the bivalve mollusk *Artica Islandica*. Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology 302: 21-30;*
- van CALSTEREN, P., THOMAS L. (2006). *Uranium-series dating in natural environmental science. Earth-Science Reviews 75: 155-175;*
- CARTER, H.E., WARNICK, P., COBB, J., LONGWORTH, G. (1999). *Determination of uranium and thorium in geological materials using extraction chromatography. The Analyst 124: 271-274;*
- CASACUBERTA, N., LEHRITANI, M., MANTERO, J., MASQUÉ, P., GARCIA-ORELLANA, J., GARCIA-TENORIO, R. (in press). *Determination of U and Th α -emitters in NORM samples through extraction chromatography by using new and recycled UTEVA resins. Applied Radiation and Isotopes, doi: 10.1016/j.apradiso.2011.11.063;*
- CAUSSE, C., GHALEB, B., CHKRI, N., ZOUARI, K., OUEZDOU, H.B., MAMOU, A. (2003). *Humidity changes in southern Tunisia during the Late Pleistocene inferred from U-Th dating of mollusc shells. Applied Geochemistry 18: 1691-1703;*
- CHENG, H., EDWARDS, R.L., HOFF, J., GALLUP, C.D., RICHARDS, D.A., ASMEROM, Y. (2000). *The half-lives of uranium-234 and thorium-230. Chemical Geology 169: 17-33;*
- CHOUKRI, A., HAKAM, O.-K., REYSS, J.-L., PLAZIAT, J.-C. (2007). *Radiochemical dates obtained by alpha spectrometry on fossil mollusk shell from the 5e Atlantic shoreline of the High Atlas, Morocco. Applied Radiation and Isotopes 65: 883-890;*

- CRAIN, J. F., SMITH, F. G., HOUK, R. S. (1989). *Mass spectrometric measurement of ionization temperature in an inductively coupled plasma*. *Spectrochimica Acta* 45B (3): 249-259;
- CROUDACE, I., WARNICK, P., TAYLOR, R., DEE, S. (1998). *Rapid procedure for plutonium and uranium determination in soils using a borate fusion followed by ion-exchange and extraction chromatography*. *Analytica Chimica Acta* 371: 217-225;
- DESCHAMPS, P., DOUCELANCE, R., GHALEB, B., MICHELOR, J.-L. (2003). *Further investigations on optimized tail correction and high-precision measurements of uranium isotopic ratios using multi-collector ICP-MS*. *Chemical Geology* 201: 141-160;
- DICKIN, A.P. (2008). *Radiogenic Isotope Geology*. Re-printed 2nd edition Cambridge University Press, Cambridge, 492pp;
- DORALE, J. A., EDWARDS, L., ALEXANDER, E. C. Jr., SHEN, C.-C., RICHARDS, D. A. & CHENG, H. (2007). *Uranium-series dating of Speleothemes: Current Techniques, Limits and Applications*. *Studies of cave sediments: Physical and Chemical Records of Paleoclimate*, Springer, New York, 177-197;
- EDWARDS, R.L., GALLUP, C.D., CHENG, H. (2003) *Uranium-series Dating of Marine and Lacustrine Carbonates*. *Reviews in Mineralogy and Geochemistry* 52: 363-405;
- FAURE, G. (1986). *Principles of Isotope Geology*. 2. ed. New York: J Wiley, 1986. 589 p.;
- FINNIGAN MAT (2001) *Multicolector mass spectrometers for high precision isotope ratio determination: TRITON - NEPTUNE*. Bremen, Germany, Thermo Finnigan. (Catálogo);
- FRANK, N., TURPIN, L., CABIOCH, G., BLAMART, D., TRESSENS-FEDOU, M. (2006). *Open system U-series ages of corals from a subsiding reef in New Caledonia*:

- Implications for sea level changes, and subsidence rate. Earth and Planetary Science Letters* 249: 274-289;
- GASPAR, M.D., DEBLASIS, P., FISH, S.K., FISH, P.R. (2008). *Sambaqui (Shell Mound) Societies of Coastal Brazil*. The Handbook of South American Archeology IV: 319-335;
- GEYH, M. A. & SCHLEICHER, H. (1990). *Absolute Age Determination. Physical and Chemical Dating Methods and their Application*. Springer-Verlag, Berlin; New York, 503pp;
- GIOIA, S. M. C. L. (1996). *Preparação da Metodologia Sm-Nd para Datação de Amostras Geológicas e sua Aplicação em Rochas das Áreas de Firminópolis, Fazenda Nova e Americano do Brasil – GO*, 121pp;
- GOPHER, A., AYALON, A., BAR-MATTHEWS, M., BARKAI, R., FRUMKIN, A., KARKANAS, P., SHAHACK-GROSS, R. (2010). *The chronology of the late Lower Paleolithic in the Levant based on U-Th ages of speleothems from Qesem Cave, Israel*. *Quaternary Geochronology* 5: 644-656;
- HASSAN, F.A., HAMDAN, M.A., FLOWER, R.J., KEATINGS, K..(In press) *Oxygen and Carbon isotopic records in Holocene freshwater mollusc shells from the Faiyum paleolakes, Egypt: Palaeoenvironmental and palaeoclimatic implications*. *Quaternary International* (2011), doi:10.1016/j.quaint.2011.11.024;
- HELLSTROM, J. (2006). *U-Th dating of speleothems with high initial ^{230}Th using stratigraphical constraint*. *Quaternary Geochronology* 1: 289-295;
- HENDERSON, G.M., SLOWEY, N.C., FLEISHER, M.Q. (2001). *U-Th dating of carbonate platform and slope sediments*. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 65: 2757-2770;
- HENDERSON, G.M. (2002). *Seawater ($^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$) during the last 800 thousand years*. *Earth and Planetary Science Letters* 199: 97-110;

- HENDRY, J.P., KALIN, R.M. (1997). *Are oxygen and carbon isotopes of mollusc shells reliable paleosalinity indicators in marginal marine environments? A case study from the Middle Jurassic of England.* Journal of the Geology Society 154: 321-333;
- HORWITZ, E.P., DIETZ, M.L., CHIARIZIA, R., DIAMOND, H., MAZWELL, S.L., NELSON, M.R. (1995). *Separation and preconcentration of actinides by extraction chromatography using a supported liquid anion exchanger: application to the characterization of high-level nuclear waste solutions.* Analytica Chimica Acta 310: 63-78;
- HOUK, R.S., SHUM, S. C. K, WIEDERIN, D. R. (1991). *Frontiers in elemental analysis by mass spectrometry.* Analytica Chimica Acta 250: 61-70;
- JONES, D.S., WILLIAMS, D.F., ARTHUR, M.A., KRANTZ, D.E. (1984). *Interpreting the paleoenvironmental, paleoclimatic and life history records in mollusc shells.* Geobios 17 (1): 333-339;
- KAUFMAN, A. (1986). *The Distribution of $^{230}\text{Th}/^{234}\text{U}$ Ages in Corals and the Number of Last Interglacial High-Sea Stands.* Quaternary REsearch 25: 55-62;
- KAUFMAN, A. M., BROECMER, W.S., KU, T.-L., THURBER, D.L. (1971). *The status of U series methods of mollusk dating.* Geochimica et Cosmochimica Acta **35**: 1155-1183;
- KEITH, M.L., ANDERSON, G.M., EICHLER, R. (1964). *Carbon and oxygen isotope composition of mollusk shells from marine and fresh-water environments.* Geochimica et Cosmochimica Acta 28, 1757-1786;
- LABONNE, M., HILLAIRE-MARCEL, C. (2000). *Geochemical gradients within modern and fossil shells of *Concholepas concholepas* from Northern Chile: An insight into U-Th systematics and diagenetic/authigenic isotopic imprints in mollusk shells.* Geochimica et Cosmochimica Acta 64 (9): 1523-1534;

- LIMA, T.A. (2000). *Em busca dos frutos do mar: os pescadores-coletores do litoral centro-sul do Brasil*. Revista USP, São Paulo, 44: 270-327;
- LIMA, B. (2006). *Metodologia em Datação de Carbonatos pela Série de Desequilíbrio do Urânio por Espectrometria de Massa*, 78pp. Dissertação (Mestrado em Geociências) – Instituto de Geologia, Universidade de Brasília, Brasília;
- MAGNANI, G., BARTOLOMEI, P., CAVULLI, F., ESPOSITO, M., MARINO, E.C., NERI, M.M, RIZZO, A., SCARUFFI, S., TOSI, M. (2007). *U-series and radiocarbon dates on mollusc shells from the uppermost layer of the archeological site of KHB-1, Ra's al Khabbah, Oman*. Journal of Archeological Science 34: 749-755;
- McLAREN, S.J, ROWE, P.J. (1996). *The reliability of uranium-series mollusc dates from the western Mediterranean Basin*. Quaternary Science Reviews (Quaternary Geochronology) 15: 709-717;
- MEYER, M.C., CLIFF, R.A., SPÖTL, C., KNIPPING, M., MANGINI, A. (2009). *Speleothems from the earliest Quaternary: Snapshots of paleoclimate and landscape evolution at the northern rim of the Alps*. Quaternary Science Reviews 28: 1374-1391;
- MITCHELL, L., FALLICK, A.E., CURRY, G.B. (1994). *Stable carbon and oxygen isotope compositions of mollusc shells from Britain and New Zealand*. Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology 111: 207-216;
- MILLARD, A.R., HEDGES, R.E.M. (1996). *A diffusion-adsorption model of uranium uptake by archeological bone*. Geochimica et Cosmochimica 60 (12): 2139-2152;
- MIXON, R. B. (1982). *Uranium-series dating of mollusks and coral, and age of Pleistocene deposits, Chesapeake Bay area, Virginia and Maryland*. U.S. US Geological Survey Professional Paper 1067-E: 1-18;

- MOËZA, M., GROS, O., FRENKIEL, L. (1999). *Embryonic, larval and postlarval development of the tropical clam, Anomalocardia Brasiliiana (Bivalvia, Veneridae)*. Journal of Molluscan Studies 65: 73-88;
- MORIARTY, K.C., McCULLOCH, M.T., WELLS, R.T., McDOWELL, M.C. (2000). *Mid-Pleistocene cave fills, megafaunal remains and climate change at Naracoorte South Australia: towards a predictive model using U-Th dating of speleothems*. Paleogeography, Paleoclimatology, Paleoecology 159: 113-143;
- MOOK, W.G., VOGEL, J.C. (1968). *Isotopic Equilibrium between Shells and Their Environment*. Science 159: 874-875;
- MORAN, S.B., SHEN, C.-C., EDMONDS, H.N., WEINSTEIN, S.E., SMITH, J.N., EDWARDS, R.L. (2002). *Dissolved and Particulate ^{231}Pa and ^{230}Th in the Atlantic Ocean: constrains on the intermediate/deep water age, boundary scavenging, and $^{231}\text{Pa}/^{230}\text{Th}$ fractionation*. Earth and Planetary Science Letters 203: 999-1014;
- MORTLOCK, R.A., FAIRBANKS, R.G., CHIU, T.-C., RUBENSTONE, J. (2005). *$^{230}\text{Th}/^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$ and $^{231}\text{Pa}/^{235}\text{U}$ ages from a Single Fossil Coral Fragment by Multi-collector Magnetic-sector Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry*. Geochimica et Cosmochimica Acta 69 (3): 649-657;
- NIU, H., HOUK, R. S. (1996). *Fundamental aspects of ion extration in inductively coupled plasma mass spectrometry*. Spectrochimica Acta 51B: 779-815;
- de OLIVEIRA, M.P. (1969). *As conchas (Introdução ao estudo)*. Juiz de Fora, Oficinas Gráficas da Sociedade Propagadora Esdeva, 86pp;
- OLIVER, A., SOLÍS, C., RODÍGUEZ-FERNANDEZ, L., ANDRADE, E. (1996). *Chemical diagenesis in fossil shells from Baja California, México studied using PIXE and mass espetrometry*. Nuclear Instruments and Methods in Physics Research 118 (B): 414-417;

- OKOMURA, M.M. (2007). *Diversidade Morfológica craniana, micro-evolução e ocupação pré-histórica da costa brasileira*, 401pp;
- PAQUETE, J.-L., PIN, C. (2000). *A new miniaturized extraction chromatography method for precise U-Pb zircon geochronology*. *Chemical Geology* 176: 311-319;
- PIKE, A.W.G., HEDGES, R.E.M., van CALSTEREN, P. (2002). *U-series dating of bone using the diffusion-adsorption model*. *Geochimica et Cosmochimica* 66(24): 4273-4286;
- PIKE, A.W.G., EGGINS, S., GRÜN, R., HEDGES, R.E.M., JACOBI, R.M. (2005). *U-series dating of the Late Pleistocene mammalian fauna from Wood Quarry (Steetley), Nottinghamshire, UK*. *Journal of Quaternary Science* 20(1): 59-65;
- PIKE, A.W.G., PETTIT, P.B. (2003). *U-series Dating and Human Evolution*. *Reviews in Mineralogy and Geochemistry* 52: 607-630;
- PILVIÖ, R., BICKEL, M. (1998). *Separation of actinides from a bone ash matrix with extraction chromatography*. *Journal of Alloys and Compounds* 271-273: 49-53;
- PURCHON, R. D. (1977). *The biology of the mollusca*. Oxford, Pergamon, 560pp;
- PROUS, A. (1992). *Arqueologia Brasileira*. Brasília, Editora Universidade de Brasília, 613pp;
- RICHARDS, D.A. & DORALE, J.A. (2003). *Uranium-series Chronology and Environmental Applications of Speleothems*. *Reviews in Mineralogy and Geochemistry* 52: 407-460;
- ROBINSON, L.F., HENDERSON, G.M., HALL, L., MATTHEWS, I. (2004). *Climatic Control of Riverine and Seawater Uranium-isotope Ratios*. *Science* 305: 851-854;
- SCHEEL-YBERT, R., EGGERS, S., WESOŁOWSKI, V., PETRONILHO, C.C., BOYADJIAN, C.H., DeBLASIS, P.A.D., BARBOSA-GUIMARÃES, M., GASPAR,

- M.D. (2003). *Novas perspectivas na reconstrução do modo de vida dos sambaquieiros: uma abordagem multidisciplinar*. Revista Arqueologia 16: 109-137;
- SEMGHOULI, S., CHOUKRI, A., CHERKAOUI EL MOURSALI, A., JAHJOUNB, E., CHOUAK, A., BEN MOHAMMADIC, A., LATIRISD, M., REYSS, J.-L., PLAZIAT, J.L. (2001). *Th/U dating of marine and continental mollusc shell, and travertine samples in quaternary deposits in Marocco*. Radiation Physics and Chemistry 61: 697-699;
- SHEN, C.-C., EDWARDS, L., CHENG, H., DORALE, J., THOMAS, R.B., MORAN, S.B., WEINSTEIN, S.E., EDMONDS, H.N. (2002). *Uranium and thorium isotopic and concentration measurements by magnetic sector inductively coupled plasma mass spectrometry*. Chemical Geology 185: 165- 178
- SHEN, G., WANG, W., CHENG, H., EDWARDS, R.L. (2007). *Mass spectrometric U-series dating of Labin hominid site in Guanqxi, Southern China*. Journal of Archeological Science 34: 2109-2114;
- SHOLZ, D., MANGINI, A., FELIS, T. (2004). *U-series dating of diagenetically altered fossil reef corals*. Earth and Planetary Science Letters 218: 163-178;
- SKINNER, A.F. (1989). *ESR Dosimetry and Dating in Aragonitic Mollusks*. Applied Radiation and Isotopes 40 (10-12): 1081-1085;
- SKOOG, D.A., HOLLER, F.J., NEIMAN, T.A. (2008). *Princípios de Análise Instrumental*. Reimpressão da 5ª Edição. Porto Alegre, Editora Bookman, 835pp;
- SKOOG, D.A., WEST, D.M., HOLLER, F.J., CROUCH, S.R. (2008). *Fundamentos de Química Analítica*. Tradução da 8ª Edição Norte-Americana. São Paulo, Editora Thomson, 999pp;
- SPÖTL, C., MANGINI, A. (2007). *Speleothem and Paleoglaciers*. Earth and Planetary Science Letters 254: 323-331;

- STRÍKIS, N.M., CRUZ, F.W., CHENG, H., KARMANN, I., EDWARDS, R.L., VUILLE, M., WANG, X., de PAULA, M.S., NOVELLO, V.F., AULER, A.S. (2011). *Abrupt variations in South American monsoon rainfall during the Holocene based on a speleothem record from central-eastern Brazil*. *Geology* 39 (11): 1075-1078;
- SZABO, B.J., ROSHOLT, J.N. (1969). *Uranium-series dating of Pleistocene molluscan shells from Southern California – An open system model*. *Journal of Geophysical Research* 74: 3253-326;
- SZABO, B.J. (1979). *Dating fossil bone from Orange Free State, South Africa*. *Journal of Archeological Science* 6: 201-203;
- WAGNER, G., HILBERT, K., BANDEIRA, D., TENÓRIO, M.C., OKOMURA, M.M. (in press). *Sambaquis (shell mounds) of the Brazilian coast*. *Quaternary International* doi:10.1016/j.quaint.2011.03.009;
- WALKER, M. (2005). *Quaternary Dating Methods*. John Wiley & Sons Ltd, Chichester, England, 286pp;
- TAYLOR, B. L. (2010). *A Speleothem-based high resolution reconstruction of climate in southeastern Brazil over the past 4.100 years*. 97pp. Dissertação (Mestrado em Geociências) – Departamento de Geociências, Universidade de Massachusetts, Amherst;
- UNSWORTH, E.R., COOK, J.M., HILL, S.J. (2001). *Determination of uranium and thorium in natural waters with a high matrix concentration using solid-phase extraction inductively coupled plasma mass spectrometry*. *Analytica Chimica Acta* 442: 141-146;
- VILLEMANT, B. & FEUILLET, N. (2003). *Dating open systems by the ^{238}U - ^{234}U - ^{230}Th method: application to Quaternary reef terraces*. *Earth and Planetary Science Letters* 210: 105-118

ZUYLKOV, M., PELLETIER, E., SAINT-LOUIS, R., CHEC, A., DEMERS, S. (2012).
Biosorption of thorium on the external shell surface of bivalve mollusks: The role of shell surface microtopography. Chemosphere 86: 680-683.

Anexo I

Foto das amostras datadas

1. Amostras coletadas no Perfil I leste, cortado pelo rio Cubatão.



Figura A.1: Foto frente e verso da amostra P1C1.5



Figura A.2: Foto frente e verso da amostra P1C2.4



Figura A.3: Foto frente e verso da amostra P1C3.1



Figura A.4: Foto frente e verso da amostra P1C4.2



Figura A.5: Foto frente e verso da amostra P1C5.3



Figura A.6: Foto frente e verso da amostra P1C6.3



Figura A.7: Foto frente e verso da amostra P1C7.2



Figura A.8: Foto frente e verso da amostra P1C8.2

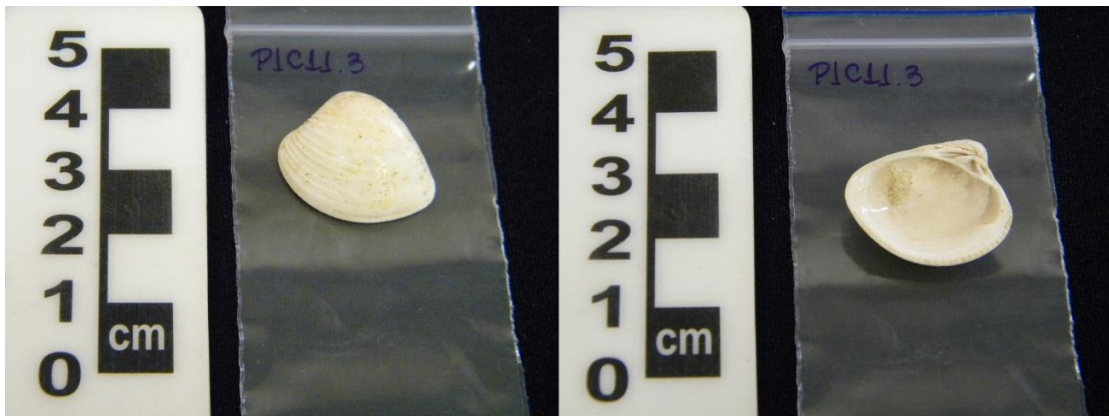


Figura A.9: Foto frente e verso da amostra P1C11.3



Figura A.10: Foto frente e verso da amostra P1C14.4

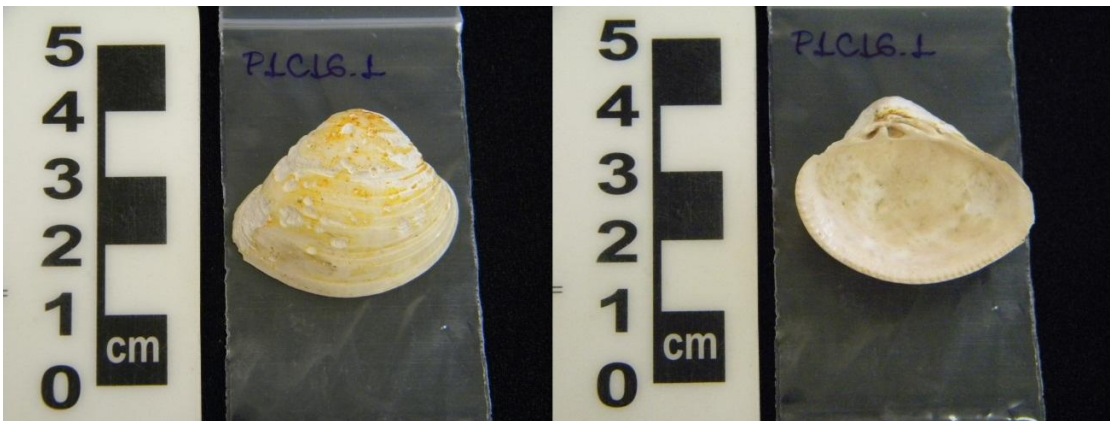


Figura A.11: Foto frente e verso da amostra P1C16.1



Figura A.12: Foto frente e verso da amostra P1C16.2

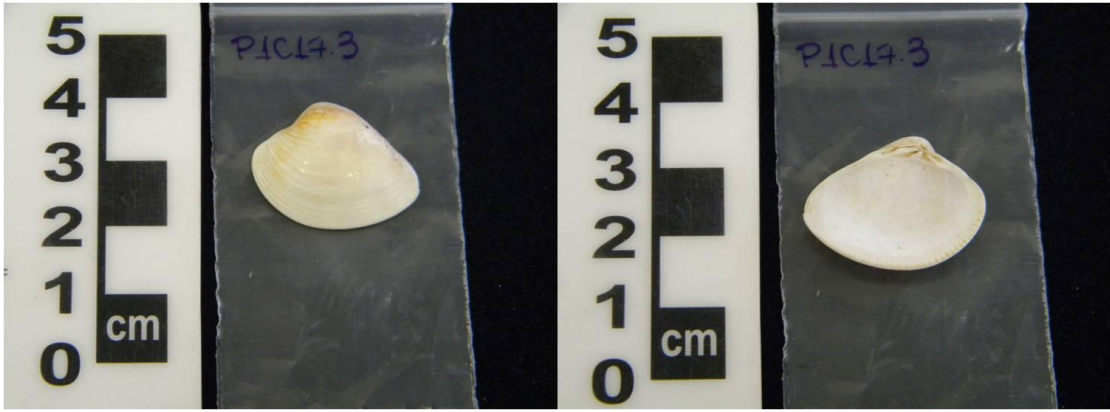


Figura A.13: Foto frente e verso da amostra P1C17.3



Figura A.14: Foto frente e verso da amostra P1C18.4



Figura A.15: Foto frente e verso da amostra P1C19.4



Figura A.16: Foto frente e verso da amostra P1C21.3



Figura A.17: Foto frente e verso da amostra P1C24.2



Figura A.18: Foto frente e verso da amostra P1C25.2

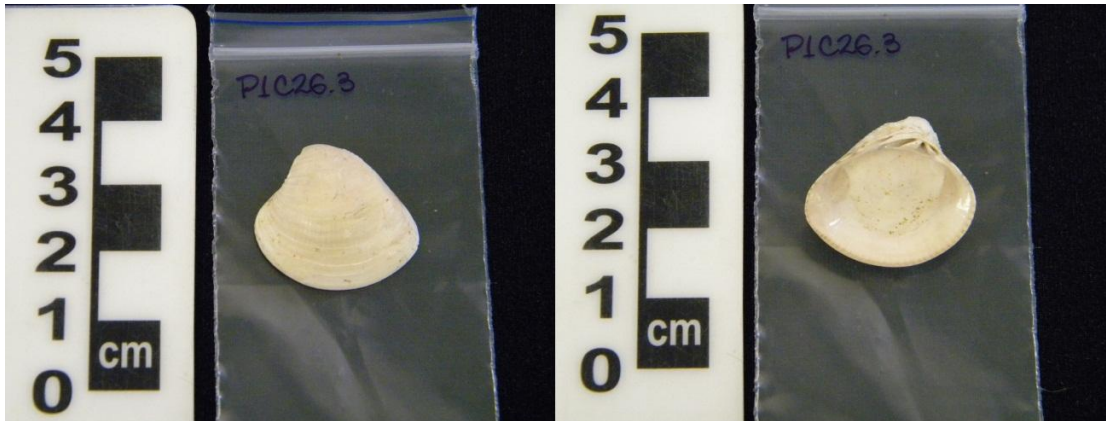


Figura A.19: Foto frente e verso da amostra P1C26.3

2. Fotos das amostras coletadas no Perfil II Oeste.



Figura A.20: Foto frente e verso da amostra P2C1.2



Figura A.21: Foto frente e verso da amostra P2C3.2

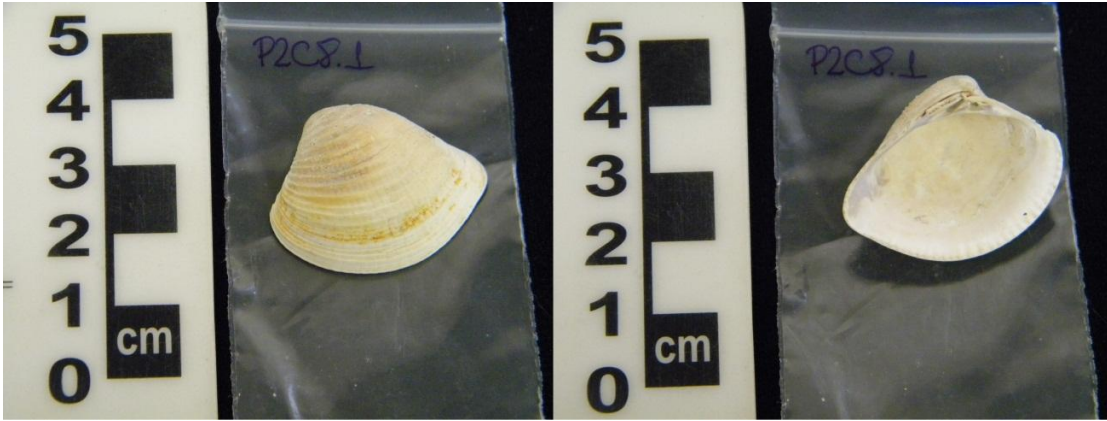


Figura A.22: Foto frente e verso da amostra P2C8.1



Figura A.23: Foto frente e verso da amostra P2C14.3

3. Fotos das amostras coletadas no sepultamento número 14.



Figura A.24: Foto frente e verso da amostra Sep14Pe.6