



## RECONSTRUÇÃO PALEOCLIMÁTICA DA BAÍA DE GUANABARA ATRAVÉS DA ANÁLISE ISOTÓPICA DE AMOSTRAS DE SAMBAQUIS

Ronaldo Janvrot Vivone

Tese de Doutorado apresentada ao Programa de Pós-graduação em Engenharia Nuclear, COPPE, da Universidade Federal do Rio de Janeiro, como parte dos requisitos necessários à obtenção do título de Doutor em Engenharia Nuclear

Orientadores: Ricardo Tadeu Lopes

José Marcus de Oliveira Godoy

Rio de Janeiro

Novembro de 2018

RECONSTRUÇÃO PALEOCLIMÁTICA DA BAÍA DE GUANABARA ATRAVÉS  
DA ANÁLISE ISOTÓPICA DE AMOSTRAS DE SAMBAQUIS

Ronaldo Janvrot Vivone

TESE SUBMETIDA AO CORPO DOCENTE DO INSTITUTO ALBERTO LUIZ  
COIMBRA DE PÓS-GRADUAÇÃO E PESQUISA DE ENGENHARIA (COPPE) DA  
UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO DE JANEIRO COMO PARTE DOS  
REQUISITOS NECESSÁRIOS PARA A OBTENÇÃO DO GRAU DE DOUTOR EM  
CIÊNCIAS EM ENGENHARIA NUCLEAR

Examinada por:

---

Prof. Ricardo Tadeu Lopes, D.Sc.

---

Prof. José Marcus de Oliveira Godoy, D.Sc.

---

Prof. Renato Rodriguez Cabral Ramos, D.Sc.

---

Prof. Davi Ferreira de Oliveira, D.Sc.

---

Prof. Maria Angélica Vergara Wasserman, D.Sc.

RIO DE JANEIRO, RJ – BRASIL

NOVEMBRO DE 2018

Vivone, Ronaldo Janvrot

Reconstrução Paleoclimática da Baía de Guanabara  
Através da Análise Isotópica de Amostras de Sambaquis/  
Ronaldo Janvrot Vivone. – Rio de Janeiro: UFRJ/COPPE,  
2018.

XVII, 122 p.: il.; 29,7 cm.

Orientadores: Ricardo Tadeu Lopes

José Marcus de Oliveira Godoy

Tese (doutorado) – UFRJ / COPPE / Programa de  
Engenharia Nuclear, 2018.

Referências Bibliográficas: p.103-120.

1. Datação  $^{14}\text{C}$ . 2. Síntese Benzênica. 3. Sambaquis. I. Lopes,  
Ricardo Tadeu *et al.* II. Universidade Federal do Rio de  
Janeiro, COPPE, Programa de Engenharia Nuclear. III.  
Título.

Aos meus pais, Dina e Gino (*in memoriam*)

Aos meus filhos Lucca e Manuella, razões do meu viver.

## AGRADECIMENTOS

Ao meu grande amigo e companheiro de trabalho, Zenildo Lara de Carvalho, pela sua presteza e importantíssima colaboração neste trabalho.

Aos meus orientadores, Dr. José Marcus de Oliveira Godoy e Dr. Ricardo Tadeu Lopes, pelo incentivo e pelos conhecimentos transmitidos.

Ao Instituto de Radioproteção e Dosimetria (IRD) pela oportunidade de realização deste trabalho.

Às pesquisadoras Maria Dulce Gaspar e Gina F. Bianchini (Museu Nacional / Universidade Federal do Rio de Janeiro), que gentilmente nos forneceram as amostras de sambaquis.

Ao pesquisador do Instituto de Radioproteção e Dosimetria, Wanderson de Oliveira Sousa, pela colaboração nas análises por cintilação em meio líquido.

Ao meu colega de trabalho José Ivan Rodrigues Silva pela colaboração nas análises por cintilação em meio líquido.

À pesquisadora do Instituto de Radioproteção e Dosimetria, Maria Luiza Godoy, pela colaboração no trabalho.

Ao pesquisador Roberto Ventura dos Santos da Universidade de Brasília pelos conhecimentos transmitidos e pelas análises por espectrometria de massa de razões isotópicas.

Ao pesquisador Augusto Mangini da Universidade de Heidelberg/Alemanha pelos conhecimentos transmitidos e pelas análises por espectrometria de massa com aceleradores.

Ao Programa de Pós Graduação da COPPE e a todo o seu corpo docente, pelos conhecimentos técnico-científicos ministrados.

Aos meus colegas alunos do doutorado, companheiros de estudo e trabalhos.

Aos colegas da Divisão de Radioproteção Ambiental e Ocupacional (DIRAD/IRD) pelo incentivo e apoio nas horas necessárias. Em especial, a José Ivan e Luiz Alfredo Roldão, pela sua colaboração e boa vontade.

Um agradecimento especial aos meus pais, por terem me criado e me dado toda a educação digna de um cidadão e aos meus irmãos Ítalo e Marcelo por sempre me incentivarem nos estudos.

Um agradecimento especial aos meus filhos Lucca e Manuella.

Um agradecimento especial à minha companheira Flavia da Silva Miguelote pelo carinho, paciência, força e incentivo, principalmente, nos momentos mais difíceis.

A todos que, direta ou indiretamente, contribuíram para o êxito deste trabalho.

À Deus, por ter me dado saúde e paz.

Resumo da Tese apresentada à COPPE/UFRJ como parte dos requisitos necessários para a obtenção do grau de Doutor em Ciências (D.Sc.)

## RECONSTRUÇÃO PALEOCLIMÁTICA DA BAÍA DE GUANABARA ATRAVÉS DA ANÁLISE ISOTÓPICA DE AMOSTRAS DE SAMBAQUIS

Ronaldo Janvrot Vivone

Novembro/2018

Orientadores: Ricardo Tadeu Lopes

José Marcus de Oliveira Godoy

Programa: Engenharia Nuclear

O método da medida da atividade  $^{14}\text{C}$  via síntese benzênica foi validado e otimizado no Instituto de Radioproteção e Dosimetria visando atender à crescente demanda de aplicações do  $^{14}\text{C}$  na área ambiental. Sua validação se deu pelo processamento de padrões de referência da Agência Internacional de Energia Atômica, comparação dos resultados de datação com a técnica AMS (Heidelberg - Alemanha) e estabelecimento de limite de detecção.

Foram datadas 52 amostras (Museu Nacional/UFRJ) de carvão e conchas de moluscos e ostras de sítios arqueológicos da região nordeste da Baía de Guanabara, Rio de Janeiro, e calculados os valores de efeito reservatório marinho na região:  $\Delta R = -34 \pm 56$  anos  $^{14}\text{C}$  e  $\Delta R = -132 \pm 42$  anos  $^{14}\text{C}$  para os períodos de  $4320 \pm 80$  anos  $^{14}\text{C}$  e  $2600 \pm 40$  anos  $^{14}\text{C}$ , respectivamente. Razões elementares Mg/Ca, Sr/Ca e Ba/Ca foram determinadas, assim como os valores  $\delta^{13}\text{C}$  e  $\delta^{18}\text{O}$  para a reconstrução paleoambiental da região da Baía de Guanabara. Com base nos valores  $\delta^{18}\text{O}$ , foi possível considerar que o sistema da Baía de Guanabara apresentou características mais marinhas do que estuarinas durante a Era Northgrippia à Meghalaya. Deduziu-se que a temperatura média da superfície da água do mar na Baía de Guanabara subiu cerca de  $4^\circ\text{C}$  do período de 6380 - 4790 anos AP à 2870 - 2388 anos AP, com um aumento no valor de  $\delta^{18}\text{O}$  da água do mar de  $-1,3\text{‰}$  para  $-0,7\text{‰}$ . É importante ressaltar a relevância desse estudo devido à falta de dados paleoclimáticos para a região da Baía de Guanabara.

Abstract of Thesis presented to COPPE/UFRJ as a partial fulfillment of the requirements for the degree of Doctor of Science (D.Sc.)

PALEOCLIMATIC RECONSTRUCTION OF THE GUANABARA BAY BY  
ISOTOPIC ANALYSIS OF SHELLMOUNDS SAMPLES

Ronaldo Janvrot Vivone

November/2018

Advisors: Ricardo Tadeu Lopes

José Marcus de Oliveira Godoy

Department: Nuclear Engineering

The  $^{14}\text{C}$  activity measuring method through benzene synthesis was validated and optimized at the Institute of Radiation Protection and Dosimetry to attend the growing demand of  $^{14}\text{C}$  applications at environmental area. Its validation was done through the International Atomic Energy Agency's reference standards processing, AMS dating technique (Heidelberg - Germany) results comparison and through detection boundaries setup.

In this work, were dated 52 samples (National Museum / UFRJ) of coal and shells of mollusk and oysters from Guanabara Bay northeast region archaeological sites, Rio de Janeiro, and were calculated the region's marine reservoir effect values:  $\Delta R = -34 \pm 56$  years  $^{14}\text{C}$  and  $\Delta R = -132 \pm 42$  years  $^{14}\text{C}$  for the  $4320 \pm 80$  years period  $^{14}\text{C}$  and  $2600 \pm 40$  years  $^{14}\text{C}$ , respectively. Mg/Ca, Sr/Ca and Ba/Ca elemental ratios were determined, as well as  $\delta^{13}\text{C}$  and  $\delta^{18}\text{O}$  values for the Guanabara Bay region paleoenvironmental reconstruction. Based on the  $\delta^{18}\text{O}$  values, it was possible to consider that Guanabara Bay system presented more marine characteristics than estuarine during Northgrippian age to Meghalayan. It was deduced that Guanabara Bay average seawater surface temperature increased about  $4^\circ\text{C}$  during 6380 - 4790 years BP to 2870 - 2388 years BP period, with seawater  $\delta^{18}\text{O}$  value increase from  $-1.3 \text{‰}$  to  $-0.7 \text{‰}$ . It is important to emphasize the study relevance due to the lack of paleoclimatic data for the Guanabara Bay region.

# ÍNDICE

<b>RESUMO</b>	vii
<b>ABSTRACT</b>	viii
<b>1 INTRODUÇÃO</b>	01
1.1 Revisão Bibliográfica	03
1.1.1 Método da Datação Radiocarbônica	03
1.1.2 Sistema da Síntese Benzênica	04
1.1.3 Datação de Sambaquis no Brasil	06
1.1.4 Datação de Sambaquis no Estado do Rio de Janeiro	10
1.1.5 Uso de Razões Isotópicas $\delta^{18}\text{O}$ e $\delta^{13}\text{C}$ em Carbonatos Biológicos como Indicadores de Registros Paleoclimáticos	12
1.1.6 Uso de Razões Elementos Traço em Carbonatos Biológicos em Estudos Paleoclimáticos	22
<b>2 FUNDAMENTOS TEÓRICOS</b>	35
2.1 Princípio Básico do Método de Datação pelo Radiocarbono	35
2.2 Datação Radiocarbônica	36
2.2.1 Fatores de Divergência entre as Idades Radiocarbônicas e as Idades Reais	36
2.2.1.1 Variação na Concentração de $^{14}\text{C}$ na Atmosfera	36
2.2.1.2 Fracionamento Isotópico	38
2.2.1.3 Efeito Reservatório	40
2.3 Apresentação das Datas Radiocarbono	42
2.4 Cálculo da Idade Radiocarbônica	43
2.5 Calibração das Idades Radiocarbono	46
2.6 Técnicas para a Medida de $^{14}\text{C}$	48
2.6.1 Cintilação em Meio Líquido	49
2.6.2 Espectrometria de Massa com Acelerador (AMS)	51
2.7 Método de Preparação da Amostra para Medição da Atividade $^{14}\text{C}$ por Síntese Benzênica	52

2.8	Espectrometria de Massa	53
2.8.1	Espectrometria de Massa de Razões Isotópicas (EMRI)	55
2.8.2	Espectrometria de Massa com Plasma Indutivamente Acoplado -ICP-MS	58
2.9	Sambaquis	61
<b>3</b>	<b>METODOLOGIA</b>	<b>65</b>
3.1	Procedência das Amostras	65
3.2	Amostras	70
3.3	Preparação das Amostras	72
3.4	Pré-tratamento das Amostras para a Datação $^{14}\text{C}$ , Determinação de Isótopos de Carbono e Oxigênio e das Razões Ba/Ca, Mg/Ca e Sr/Ca	72
3.5	Datação – Sistema da Síntese Benzênica	73
3.5.1	Conversão do Carbono em Gás Carbônico	75
3.5.2	Conversão do Gás Carbônico em Carbetto de Lítio	78
3.5.3	Produção de Acetileno pela Hidrólise do Carbetto de Lítio	79
3.5.4	Trimerização do Acetileno em Benzeno	80
3.5.5	Medição	82
3.6	Determinação das Razões Isotópicas $\delta^{18}\text{O}$ e $\delta^{13}\text{C}$	83
3.7	Determinação das Razões Ba/Ca, Mg/Ca e Sr/Ca	84
<b>4</b>	<b>RESULTADOS E DISCUSSÃO</b>	<b>86</b>
4.1	Validação da Metodologia da Síntese Benzênica Implementada no IRD	86
4.1.1	Calibração, Repetitividade e Limite de Detecção (LD)	86
4.1.2	Exatidão	87
4.2	Idades Radiocarbônicas, Calibradas e Efeito Reservatório	87
4.3	Isótopos Estáveis e Elementos Traço – Estudo Paleoclimático	94
<b>5</b>	<b>CONCLUSÕES</b>	<b>101</b>
	<b>REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS</b>	<b>103</b>
	<b>ANEXO – ARTIGO SUBMETIDO</b>	<b>121</b>

## ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1.1	Histograma de aproximadamente 290 resultados de datação $^{14}\text{C}$ de sambaquis da costa do Brasil (adaptado de Lima <i>et al.</i> 2002)	06
Figura 1.2	Os sambaquis datados da área de pesquisa, organizados em ordem cronológica, tomando-se por referência a datação mais antiga de cada sítio. As idades estão em anos AP (De Blasis <i>et al.</i> 2007)	07
Figura 1.3	Mapa de distribuição de sambaquis ao longo da costa Sul Americana (SOUZA <i>et al.</i> 2011)	08
Figura 1.4	Imagem de satélite da região leste do estuário do Amazonas e do Salgado Paraense, com a localização dos sambaquis registrados (SILVEIRA <i>et al.</i> 2011)	09
Figura 1.5	Diagrama esquemático mostrando a cronologia dos sambaquis originário do complexo da lagoa de Saquarema e da região de Arraial do Cabo (GUIMARÃES 2007; TENÓRIO <i>et al.</i> 2010)	10
Figura 1.6	Relação linear entre a temperatura ( $^{\circ}\text{C}$ ) e $(\delta^{18}\text{O}_{\text{concha}} - \delta^{18}\text{O}_{\text{água}})$ . $T = 14,84 - 3,75 \times (\delta^{18}\text{O}_{\text{concha}} - \delta^{18}\text{O}_{\text{água}})$ ; $N=333$ , $R^2=0,92$ , $p<0,01$ (CHAUVAUD <i>et al.</i> 2005)	14
Figura 1.7	Dados ambientais da região de estudo. a) Fluxo total de corrente para a Baía de Aransas-Copano, somado em três estações calibradas. (b) Registros instrumentais de salinidade mensal média (símbolos sólidos) e temperatura (símbolos abertos) (WHALTER e ROWLEY 2013)	17
Figura 1.8	Série temporal de valores $\delta^{13}\text{C}$ (símbolos fechados) e $\delta^{18}\text{O}$ (símbolos abertos) de três conchas de ostra coletados na Baía de Copano. As barras sombreadas de outubro de 2009 a fevereiro de 2010, indicando o início do período de precipitação e inundação (WHALTER e ROWLEY 2013)	18
Figura 1.9	Curva de calibração $\delta^{18}\text{O}$ -temperatura construída para <i>O. angasi</i> comparada com calibrações de EPSTEIN <i>et al.</i> [53] 1953 (linha tracejada) e KIM E O'NEIL [69] 1997, após WANAMAKER <i>et al.</i> [70] 2006 (linha pontilhada) onde a. inclui os pontos de dados que correspondem às datas para as quais foi assumido que nenhum carbonato foi precipitado e foram omitidos na calibração, e b. mostra uma comparação direta das três equações (TYNAN <i>et al.</i> 2014)	19
Figura 1.10	$\delta^{13}\text{C}$ x $\delta^{18}\text{O}$ de conchas de moluscos gastrópodes do gênero <i>Conus</i> da praia de Veracruz, Golfo do Panamá. Note a correlação negativa $\delta^{13}\text{C}$ - $\delta^{18}\text{O}$ para altos valores de $\delta^{18}\text{O}$	

	(ressurgência) e a correlação positiva para baixos valores de $\delta^{18}\text{O}$ (GRANIERO <i>et al.</i> 2017)	21
Figura 1.11	Curva de calibração entre a razão Mg/Ca e a temperatura. Os pontos abaixo da curva, próximos à 1,5 °C, são de corais das profundezas dos oceanos Atlântico e Pacífico. Os dados sugerem um efeito secundário nas razões Mg/Ca nos corais provavelmente relacionado à saturação e/ou dissolução do íon carbonato (Martin <i>et al.</i> , 2002)	23
Figura 1.12	Curvas de $\delta^{18}\text{O}$ e Mg/Ca apresentadas ao longo dos últimos milhares de anos para o testemunho M16772 localizado no margem leste do Oceano Atlântico. Os dados de $\delta^{18}\text{O}$ mostram as grandes amplitudes de oscilações do Quaternário glacial-interglacial características das profundezas do Atlântico (Martin <i>et al.</i> , 2002)	24
Figura 1.13	Média das razões $[\text{Ba}/\text{Ca}]_{\text{concha}}$ em condições reproduzidas em laboratório (círculos preenchidos; baseados em estudos com 28 amostras) e no campo (círculos não preenchidos; baseados em múltiplos dados provenientes de seis conchas de 4 locais; $R^2=0,96$ , $n=233$ , $p<0,0001$ ) versus razão Ba/Ca da água, valores em $\mu\text{mol}/\text{mol}$ (GILLIKIN <i>et al.</i> 2006)	25
Figura 1.14	Salinidade versus $[\text{Ba}/\text{Ca}]_{\text{água}}$ , incluindo dados de 4 locais . Relação linear $[\text{Ba}/\text{Ca}]_{\text{água}} = -1,22(\pm 0,21) \times \text{salinidade} + 46,05(\pm 4,57)$ , $R^2 = 0,73$ ; $n = 55$ ; $p < 0,0001$ ) (GILLIKIN <i>et al.</i> 2006)	25
Figura 1.15	Sr/Ca versus temperatura para <i>P. lútea</i> e <i>P. lobata</i> . As duas calibrações com grau de confiança de 95% (SHEN <i>et al.</i> , 1996)	26
Figura 1.16	Calibração Sr/Ca versus temperatura de água de superfície usando valores extremos de Sr/Ca, $R^2=0,86$ , $n=50$ (CARDINAL <i>et al.</i> , 2001)	27
Figura 1.17	Regressão entre Sr/Ca e três bancos de dados provenientes de New Caledônia (CORRÈGE, 2006)	28
Figura 1.18	Regressão das razões Sr/Ca versus temperatura. A linha tracejada representa o intervalo de 95% de confiança. Compilada para as 4 conchas: FGS1, FGS2, FGS3 e FGS4 (SOSDIAN <i>et al.</i> 2006)	29
Figura 1.19	Sr/Ca em concha versus temperatura da água para cada configuração de salinidade (32, 28, 23) (WANAMAKER <i>et al.</i> , 2008)	30
Figura 1.20	Mg/Ca em concha de ostra versus temperatura em sistema estuarino do Golfo do México (SURGE e LOHMANN 2008)	31

Figura 1.21	Valores de faixas de razões Mg/Ca de concha de bivalves para configurações comuns de temperatura da água do mar de vários estudos publicados. Cada relação foi estabelecida a partir de uma localidade diferente. Linhas sólidas correspondem a relações medidas a partir de ostras, as linhas pontilhadas correspondem ao gênero de mexilhão <i>Mytilus</i> e a linha pontilhada corresponde para o <i>Pecten maximus</i> (MOUCHI <i>et al.</i> 2017)	33
Figura 1.22	Curva da razão Ba/Ca em concha x salinidade para conchas de <i>Donax deltoides</i> na região de interface oceânica do rio Murray, sul da Austrália (IZZO <i>et al.</i> , 2017)	34
Figura 2.1	Exemplo de calibração de amostra de carvão: faixa da curva de calibração (azul), distribuição Gaussiana da Idade convencional (vermelho) e distribuição Bayesiana da Idade calibrada (preto)	48
Figura 2.2	Esquema de um espectrômetro de massa com acelerador	51
Figura 2.3	Esquema dos componentes básicos de um espectrômetro de massas	54
Figura 2.4	Princípio de funcionamento do EMRI, ilustrando os dois conceitos de introdução de amostra (adaptado de CLARK e FRITZ, 1997)	57
Figura 2.5	Principais componentes de um ICP-MS tipo quadrupolo (TEIXEIRA 2007)	59
Figura 3.1	Foto dos sambaquis da Baía de Guanabara dentro da área de pesquisa. Destaque para os sambaquis Amourins, Guapi e Sernambetiba (adaptado de BIANCHINI, 2015)	65
Figura 3.2	Vista aérea do sambaqui Sernambetiba, município de Guapimirim, RJ (BIANCHINI, 2015)	67
Figura 3.3	Sambaqui de Sernambetiba, lócus/3, parede Sul. Destaque para a seção estratigráfica realizada por HEREDIA <i>et al.</i> [152](BIANCHINI, 2015)	68
Figura 3.4	Fotografia do sambaqui Guapi (BIANCHINI, 2015)	69
Figura 3.5	Seção do sambaqui Guapi (BIANCHINI, 2015)	69
Figura 3.6	Sambaqui de Amourins. A) Perfil 30-35 e soldagens que auxiliaram a compreender as estruturas associadas ao sepultamento 2. B) Grande perfil estudado. Fotos: Maria Dulce Gaspar	70

Figura 3.7	Amostra de concha do sítio Guapi	71
Figura 3.8	Amostra de concha após o pré-tratamento descrito em PESSENDA e CAMARGO [146]	73
Figura 3.9	Linha da síntese benzênica ( <i>TASK benzene synthesizer</i> , Athens, Georgia, EUA) do Laboratório de $^{14}\text{C}$ do Instituto de Radioproteção e Dosimetria	74
Figura 3.10	Balão onde se dá a produção de gás carbônico de amostras contendo carbonato	75
Figura 3.11	Bomba Parr dentro do sistema de proteção.	76
Figura 3.12	Bomba Parr conectada ao sistema	76
Figura 3.13	Esquema da Produção e recolhimento do gás carbônico. O primeiro tubo, da esquerda para a direita, fica acondicionado num <i>dewar</i> contendo álcool isopropílico e gelo seco e os demais, acondicionados em <i>dewar</i> contendo nitrogênio líquido	77
Figura 3.14	Esquema do armazenamento do gás carbônico. Insufla-se ar quente nos tubos para acelerar a sublimação do gás carbônico	77
Figura 3.15	Relação entre a pressão de gás carbônico e o número de moles	78
Figura 3.16	Curva entre a pressão de gás carbônico e a quantidade de Li necessária para a formação do carbetto de lítio	78
Figura 3.17	Etapa 2 - Formação do carbetto de lítio	79
Figura 3.18	Esquema da hidrólise do carbetto de lítio, produção e recolhimento do gás acetileno. O primeiro tubo, da esquerda para a direita, fica acondicionado num <i>dewar</i> contendo álcool isopropílico e gelo seco e os demais, acondicionados em <i>dewar</i> contendo nitrogênio líquido	80
Figura 3.19	Armazenamento do gás acetileno no tanque de vidro (atrás do sistema), após recolhimento nos tubos envoltos com frasco <i>dewar</i> contendo nitrogênio líquido. Insufla-se ar quente nos tubos para acelerar a sublimação do acetileno	80
Figura 3.20	Catálise do acetileno para a formação do benzeno	81
Figura 3.21	Recolhimento do benzeno em tubo envolto em frasco <i>dewar</i> contendo mistura de álcool isopropílico e gelo seco	81
Figura 3.22	Instrumento de cintilação em meio líquido Perkin Elmer Quantulus 1	82

Figura 3.23	Espectrômetro de massa de razões isotópicas <i>Delta Advantage Plus</i> acoplado a um sistema <i>Gás Bench II</i> – Laboratório de Isótopos Estáveis- Universidade de Brasília	83
Figura 3.24	Equipamento de Espectrometria de Massa com Plasma Indutivamente Acoplado (ICP-MS) do Laboratório de Espectrometria de Massas - IRD	85
Figura 4.1	Idades radiocarbônicas convencionais de conchas de sambaquis da Baía de Guanabara do atual estudo e publicadas	93
Figura 4.2	Correlação entre $\delta^{18}\text{O}$ e $\delta^{13}\text{C}$ nas conchas dos três sambaquis	94
Figura 4.3	Variação temporal do $\delta^{18}\text{O}$ nas conchas dos sambaquis	95
Figura 4.4	Temperatura x Idade Calibrada, utilizando equações desenvolvidas especificamente para conchas de moluscos (Sernambetiba) e conchas de ostras (Guapi)	98
Figura 4.5	Variação da composição isotópica da água do mar da Baía de Guanabara ao longo do período do estudo	100

## ÍNDICE DE TABELAS

Tabela 1.1	Relação das datações radiocarbônicas obtidas a partir dos sambaquis e respectivas calibrações	11
Tabela 2.1	Valores de $\delta^{13}\text{C}$ na natureza [10]	40
Tabela 2.2	Apresentação de datas hipotéticas de conchas e carvões, suas datas calibradas e transformações das datas calibradas em datas calendário. A calibração das datas das conchas foi feita considerando-se uma correção de efeito reservatório “global” para águas oceânicas superficiais. A calibração foi feita utilizando-se o programa OxCal	43
Tabela 2.3	Padrões secundários utilizados em datação e os respectivos valores de pMC	46
Tabela 4.1	Resultados das medições $^{14}\text{C}$ das amostras de padrões da Agência Internacional de Energia Atômica	86
Tabela 4.2	Valores de idades obtidos pela técnica da síntese benzênica e pela técnica AMS do Laboratório de Heidelberg – Alemanha (Metodologia Referência). Idades calibradas usando o programa OxCal versão 4.3, curva MARINE13 [131]	87
Tabela 4.3	Idades radiocarbônicas e calibradas (2s) obtidas para as amostras do sambaqui Sernambetiba e os respectivos valores medidos de $\delta^{13}\text{C}$ e $\delta^{18}\text{O}$	88
Tabela 4.4	Idades radiocarbônicas e calibradas (2s) obtidas para as amostras do sambaqui Amourins e os respectivos valores medidos de $\delta^{13}\text{C}$ e $\delta^{18}\text{O}$	89
Tabela 4.5	Idades radiocarbônicas e calibradas (2s) obtidas para as amostras do sambaqui Guapi e os respectivos valores medidos de $\delta^{13}\text{C}$ e $\delta^{18}\text{O}$	90
Tabela 4.6	Comparação entre os valores de efeito reservatório publicados ao longo da costa brasileira e o presente trabalho	92
Tabela 4.7	Razões Mg/Ca das conchas de ostras do sambaqui Guapi	96
Tabela 4.8	Razões Sr/Ca das conchas de moluscos do sambaqui Sernambetiba	96

## ÍNDICE DE SÍMBOLOS

AIEA	Agência Internacional de Energia Atômica
AMS	Espectrômetro de Massa com Aceleração
AP	Antes do Presente
BP	<i>Before Present</i>
CAL AP	Calibrados Antes do Presente
CAL BP	<i>Calibrated Before the Present</i>
CNEN	Comissão Nacional de Energia Nuclear
DIRAD	Divisão de Radioproteção Ambiental e Ocupacional
DPR	Desvio Padrão Relativo
EMRI	Espectrometria de Massa de Razões Isotópicas
ICP-MS	<i>Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry</i> (Espectrometria de Massa com Plasma Indutivamente Acoplado)
IRD	Instituto de Radioproteção e Dosimetria
LD	Limite de Detecção
MN	Museu Nacional/UFRJ
MV	Megavolt
NIST	<i>National Institute of Standards and Technology</i> , EUA
PDB	<i>PeeDee Belemnite</i>
pMC	Porcentagem de Carbono Moderno
PMT	<i>Photomultiplier Tube</i>
POPOP	1,4-di-[2-(5-feniloxazolil)-benzeno]
PPO	Fenil-Fenil-Oxazol
PSU	<i>Practical Salinity Unit</i>
R	Efeito Reservatório Local
SMOW	<i>Standard Mean Oceanic Water</i>
SW	<i>Sea Water</i>
TSM	Temperatura da Superfície do Mar
UFRJ	Universidade Federal do Rio de Janeiro

# CAPÍTULO 1

## 1- INTRODUÇÃO

A descoberta do método de datação radiocarbônica por um grupo de cientistas liderados por Libby, no final da década de 40, constituiu uma revolução para as técnicas de datação sendo, atualmente, a mais conhecida e utilizada técnica de datação para estudos arqueológicos e paleoambientais.

Vários métodos para determinação da atividade  $^{14}\text{C}$  em amostras ambientais encontram-se bem documentados [1]. A escolha do método depende da atividade esperada e da quantidade de amostra disponível. O método da síntese benzênica foi desenvolvido com o objetivo de aumentar a sensibilidade e aplicabilidade da técnica baseada no decaimento do  $^{14}\text{C}$ . A técnica utiliza a cintilação em meio líquido e seu produto final, o benzeno, a ser incorporado na solução cintiladora, é praticamente quase que totalmente constituído de carbono. Com isso, há uma concentração na massa de carbono que, aliada ao uso de contadores de cintilação em meio líquido de baixo nível de radiação de fundo, consegue-se datar amostras com até 40000 anos de idade [2]. Por meio desta técnica, é passível de datação, obviamente, somente amostras que contenham carbono, tais como: ossos, carvões, madeira, conchas, vegetais, espeleotemas e diversos outros materiais.

Além da datação de material arqueológico, o  $^{14}\text{C}$  tem outras aplicações, como a avaliação do potencial de recarga de um aquífero, no caso de exploração de água subterrânea. Águas muito antigas, datáveis pelo  $^{14}\text{C}$ , representam recursos não renováveis e necessitam de uma política de exploração, a fim de evitar o seu esgotamento pelo uso indiscriminado. Outra aplicação é na definição da autenticidade de produtos industrializados, como a determinação do percentual de bioplástico de uma sacola plástica, saber se um suco de frutas é natural, se um xarope possui adição de aromatizante, se um tecido é 100 % algodão ou misturado a fibras sintéticas, ou ainda, identificar certos corantes usados em produtos alimentares.

Como o Brasil dispõe de pouquíssimos laboratórios nesta linha de pesquisa e a fim de atender à crescente demanda de estudos que o  $^{14}\text{C}$  possibilita, o Instituto de Radioproteção e Dosimetria, da Comissão Nacional de Energia Nuclear, no final de 2009, implantou o laboratório de datação radiocarbônica via síntese benzênica, o que

permite que amostras que antes eram enviadas para análise no exterior, a um custo de aproximadamente \$ 500, possam ser processadas no Brasil.

Neste trabalho, a síntese benzênica foi aplicada na datação de amostras de carvões e de conchas de moluscos e ostras provenientes dos sambaquis Guapi, Sernambetiba e Amourins, localizados no município de Guapimirim – RJ.

Segundo GASPAR [3], os sambaquis são os testemunhos mais visíveis da ocupação de áreas costeiras por populações humanas que praticavam caça, coleta e pesca. GASPAR *et al.* [4] descrevem duas maneiras distintas de perceber os sambaquis: uma vertente o considera como local de moradia, pela grande quantidade de restos faunísticos que o compõe, e a outra vertente, os interpretando como cemitérios, em decorrência da presença de muitos sepultamentos. Pesquisas recentes deram novo impulso à vertente que considera os sambaquis como necrópoles, sendo de extrema importância a realização de mais pesquisas sistemáticas e de reanálise das evidências recuperadas em sambaquis.

O objetivo principal deste trabalho é utilizar os resultados das datações radiocarbônicas das amostras de conchas de moluscos e de ostras originárias de organismos das classes dos gastrópodes e bivalves, juntamente com os dados de razões isotópicas  $\delta^{18}\text{O}$ ,  $\delta^{13}\text{C}$  e razões metálicas Ba/Ca, Sr/Ca e Mg/Ca a fim estimar as condições paleoclimáticas da região da Baía de Guanabara durante o período de datação dos sítios.

O trabalho tem como objetivos específicos:

- 1) Validação da metodologia de determinação da atividade  $^{14}\text{C}$  via síntese benzênica da Divisão de Radioproteção Ambiental e Ocupacional do Instituto de Radioproteção e Dosimetria;
- 2) Contribuir com dados de datação dos sambaquis Guapi, Sernambetiba e Amourins;
- 3) Comparação dos dados de datação com outros autores;
- 4) Calcular o efeito reservatório marinho da região da Baía de Guanabara durante o período de ocupação dos sambaquis e comparar com dados de regiões próximas.

Este trabalho foi dividido nas seguintes etapas:

1ª: validação da metodologia de determinação da atividade  $^{14}\text{C}$  via síntese benzênica implementada no Instituto de Radioproteção e Dosimetria;

2<sup>a</sup>: datação das amostras dos três sítios arqueológicos e comparação com outros autores;

3<sup>a</sup>: cálculo do efeito reservatório marinho e comparação com outros autores;

4<sup>a</sup>: determinação das razões isotópicas  $\delta^{18}\text{O}$  e  $\delta^{13}\text{C}$  nas amostras de conchas de moluscos e de ostras;

5<sup>a</sup>: determinação razões Ba/Ca, Sr/Ca e Mg/Ca nas amostras de conchas de moluscos e de ostras;

6<sup>a</sup>: Estudo estatístico das correlações das razões de elementos traço e razões isotópicas obtidas e uso de resultados obtidos em outras pesquisas;

7<sup>a</sup>: Estimativa das condições paleoclimáticas na região da Baía de Guanabara durante o intervalo de tempo de datação das amostras.

## **1.1 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA**

### **1.1.1 Método da Datação Radiocarbônica**

Nos anos quarenta, o químico Willard Libby [5], descobriu que o  $^{14}\text{C}$  presente em matéria orgânica morta, se alterava com o passar do tempo a uma determinada velocidade podendo, a partir desse estudo, ser medida a atividade do  $^{14}\text{C}$  e uma data ser determinada. Trata-se de uma técnica de datação que não é absoluta, sendo que se faz necessária uma calibração.

A descoberta do método de datação radiocarbônica por W. F. Libby e seus colaboradores em 1947 foi reconhecida como um evento muito importante em muitos ramos da ciência, especialmente na arqueologia, paleoantologia e geologia. Desde então, os pesquisadores vêm utilizando o método do  $^{14}\text{C}$  para reconstituir e entender a história do Homem e de seu meio ambiente nos últimos 50000 anos [6]. Segundo FONTUGNE [7], esta técnica foi rapidamente contestada, uma vez que as idades obtidas, especialmente para os vestígios históricos, apareciam mais jovens que o esperado. As primeiras correções aplicadas foram relativas à meia vida do  $^{14}\text{C}$  utilizada por Libby que subestimava a idade em cerca de 3 %. A meia vida utilizada por Libby foi estimada em 5568 anos. Cálculos mais precisos indicaram que ela é de  $5730 \pm 30$  anos, podendo a correção ser obtida multiplicando-se o resultado de Libby por 1,03 [8].

Diversos outros fatores provocam distorções entre as datas radiocarbônicas e as datas reais. STUIVER e POLLACH em 1977 [9] introduziram as correções devido ao

fracionamento isotópico. Para o cálculo da idade, Libby assumiu que a atividade inicial de  $^{14}\text{C}$  presente nos fósseis datados deveria ser constante no tempo e igual à atividade do carbono atmosférico do ano de 1950. H. De VRIES em 1958 [10] demonstrou que esta hipótese de Libby não era verdadeira, que era necessário, para utilizar este método de datação, fazer uma reconstituição das variações do nível de  $^{14}\text{C}$  da atmosfera no passado. Ele datou pela técnica do  $^{14}\text{C}$  anéis de três árvores datadas pela dendrocronologia e confirmou as discrepâncias radiocarbônicas. Ficou bem claro que os resultados radiocarbônicos necessitariam ser calibrados a fim de convertê-los em idades calendário. FERGUSON em 1968 [11] confirmou estas discrepâncias.

O estudo dendrológico permitiu a calibração das datas  $^{14}\text{C}$  para os últimos 11000 anos com uma precisão de 10 a 20 anos [12]. Para épocas mais antigas, até 30000 anos, a calibração foi feita em cima de datações de corais utilizando o par urânio-tório [13].

A variação na produção natural de  $^{14}\text{C}$  é um fator de distorção que foi objeto de tema de numerosos trabalhos, entre eles o de BUCHA *et al.* em 1970 [14], STUIVER e QUAY em 1980 [15] e o de DAMON e LINICK em 1986 [16] que mostram que o fator mais importante na produção de  $^{14}\text{C}$  é a intensidade do campo magnético terrestre.

Outro fator de distorção nas idades radiocarbônicas é o chamado “efeito reservatório” que é o efeito de envelhecimento aparente das datas radiocarbono, frequente na datação de organismos marinhos. BRADLEY em 1985 [17] verificou que tal efeito é acentuado em áreas de ressurgência, onde águas profundas pobres em  $^{14}\text{C}$  se misturam a águas superficiais que estão em equilíbrio com o gás carbônico atmosférico. A datação de organismos de mesma profundidade, em áreas sem ressurgência, demonstra o efeito de envelhecimento. Estas distorções podem ser corrigidas quando se conhece a diferença entre a atividade específica do  $^{14}\text{C}$  do reservatório (água do mar) e o da atmosfera. O que pode ser obtido, por exemplo, por datações de corais pela técnica do par urânio/tório. STUIVER e BRAZIUNAS em 1993 [18] disponibilizaram calibrações médias para os oceanos até 12000 anos AP, sendo adotado mundialmente um valor médio de 400 anos na estimativa para o efeito reservatório.

### **1.1.2 Sistema da Síntese Benzênica**

O método original de Libby produzia amostras para serem contadas como carbono sólido elementar. Libby contava as radiações betas do  $^{14}\text{C}$ , com apenas 156 keV de

energia máxima, por meio de detetores Geiger-Müller, com uma eficiência total de apenas 5 %, devido à intensa autoabsorção das partículas beta de baixa energia.

A partir de 1954, o procedimento foi melhorado através da conversão das amostras em compostos carbônicos gasosos, utilizados como gás de contagem dos detetores Geiger ou proporcionais. Segundo KULP em 1954 [19], este tipo de procedimento permitiu um aumento da sensibilidade do método para 50000 anos. O primeiro composto orgânico utilizado para este fim foi o gás carbônico [20] [21] [22]. Foram também utilizados o metano [23] e o acetileno [24] [25] [26]. Para a obtenção de resultados estatisticamente satisfatórios eram necessários longos tempos de contagem, em virtude da baixa densidade dos gases introduzidos nas câmaras de ionização.

Em 1953, com introdução do contador de cintilação em meio líquido, houve o desenvolvimento de vários métodos de datação nos quais era utilizada a preparação de substâncias líquidas provenientes de amostras orgânicas a serem datadas: AUDRIC e LONG em 1954 [27] utilizaram acetileno dissolvido em tolueno; BARENSEN em 1957 [28] usou dióxido de carbono dissolvido em tolueno; DELANEY e McAULAY em 1959 [29] sintetizaram álcool metílico; mas foi TAMERS em 1960 [30] que conseguiu o melhor dos compostos sintetizados a partir da amostra, que é o benzeno, cuja molécula apresenta 92,26 % em peso de carbono, sendo bom condutor de luz e um excelente solvente para cintilação em meio líquido. O sistema desenvolvido por TAMERS vem sofrendo uma série de modificações ao longo dos anos a fim de aumentar o rendimento na obtenção do benzeno e, conseqüentemente, aumento da sua sensibilidade: SUESS em 1954 [31], BARKER em 1953 [24] e NOAKES *et al.* em 1965 [32] que desenvolveu um catalisador bem mais eficaz para a trimerização do acetileno a benzeno que, juntamente com as melhorias dos contadores de cintilação em meio líquido comercialmente disponíveis, tornou esta técnica como a principal metodologia de datação radiocarbônica. Em 1977, surgiu a espectrometria de aceleração de massa, cujos avanços apontam para uma crescente precisão e autonomia temporal [33].

Com a realidade financeira do Brasil, fica praticamente impossível instalar e manter um equipamento de espectrometria de aceleração de massa, existindo apenas um na Universidade Federal Fluminense. Atualmente, o Brasil possui duas linhas de síntese de Benzeno: a do Centro de Energia Nuclear na Agricultura (CENA), em São Paulo, e a do Instituto de Radioproteção e Dosimetria, no Rio de Janeiro, onde se objetiva com este trabalho a validação da metodologia e aplicação num caso específico que é o da

datação de sambaquis de sítios arqueológicos provenientes do município de Guapimirim/RJ atendendo à demanda de pesquisadores do Museu Nacional/UFRJ.

### 1.1.3 Datação de Sambaquis no Brasil

Com o aparecimento das técnicas de datações radiocarbônicas, introduzidas a partir de 1950, a arqueologia brasileira começou a ser modernizada e as camadas dos sambaquis passaram a ter suas idades reveladas de forma mais precisa. Porém, segundo SUGUIO *et al.* [34], no Brasil, o método do radiocarbono foi pouco empregado até 1970, talvez pela inexistência de laboratórios no país. Mas, nas três últimas décadas foram executadas mais de mil datações em pesquisas paleoambientais, relacionadas principalmente às variações dos paleoníveis do mar no Holoceno e às mudanças paleoclimáticas no Quaternário tardio [35].

Lima *et al.* [36] em 2002, fizeram um levantamento das datações de sambaquis na costa do Brasil e chegaram a um número próximo a 290. Basicamente, os resultados eram dos estados do Paraná, Santa Catarina, São Paulo, Rio de Janeiro e Espírito Santo. Os valores variam de 6000 a 2000 AP. A frequência de distribuição dessas datas mostra uma distribuição bimodal com máximos por volta de 4000 e 2000 anos AP (figura 1.1).

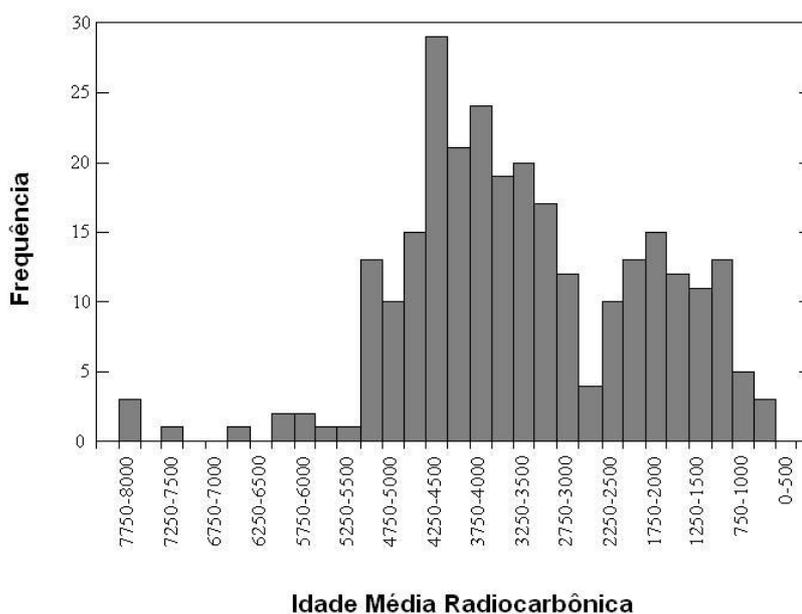


Figura 1.1 Histograma de aproximadamente 290 resultados de datação  $^{14}\text{C}$  de sambaquis da costa do Brasil (adaptado de LIMA *et al.*, 2002)

Neste mesmo trabalho, citam que as três datas mais antigas para sambaquis no Brasil, foram as de  $7803 \pm 1300$  AP e  $7327 \pm 1300$  AP, obtidas por um laboratório da França, em 1956, referente ao sambaqui de Maratuá, na região de Santos. A outra datação foi feita em 1981, onde KNEIP *et al.* [37] obtiveram o valor de  $7958 \pm 224$  AP quando da pesquisa do sambaqui de Camboinhas, em Niterói, RJ. Não obstante, uma vez que estes valores encontram-se fora da média de idades para estas regiões, vêm sendo duramente contestados pela comunidade profissional. Foram realizadas datações de amostras de carvão do Sambaqui do Algodão, localizado em Angra dos Reis, RJ. A estratigrafia deste sítio é dividida em dois intervalos, sendo que o resultado da datação da base do sítio resultou em  $7860 \pm 80$  AP. Este resultado confirma e reforça as três datas mais antigas consideradas duvidosas.

De BLASIS *et al.* em 2007 [38] fizeram um levantamento de datação de sambaquis na costa sul de Santa Catarina e constataram que foram feitas 99 datações para 33 (51 %) dos sambaquis cadastrados na região de pesquisa. Na figura 1.2 encontram-se os sambaquis datados na área de pesquisa.

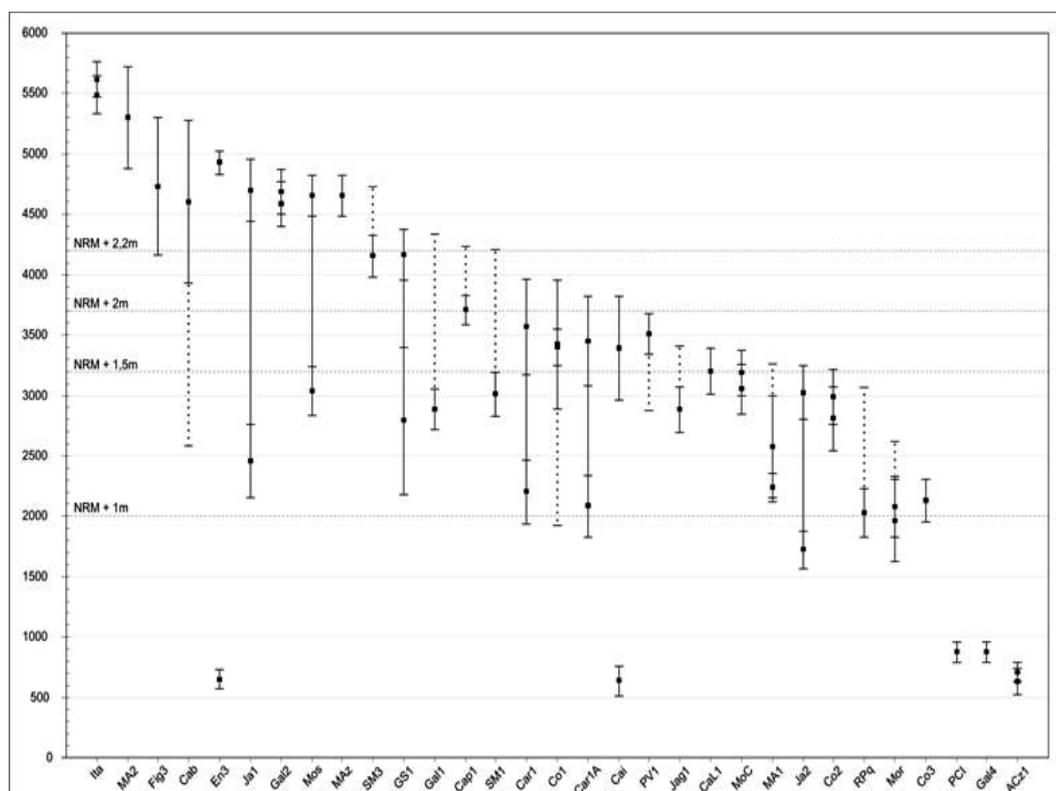


Figura 1.2 Os sambaquis datados da área de pesquisa, organizados em ordem cronológica, tomando-se por referência a datação mais antiga de cada sítio. Idades em anos AP versus códigos dos sambaquis (De BLASIS *et al.*, 2007)



Existem poucos trabalhos com sambaquis nas regiões Norte e Nordeste do Brasil. Dentre os poucos documentados, SILVEIRA *et al.* em 2011 [41], publicaram os sambaquis cadastrados no Pará e citaram a datação radiocarbônica dos sítios de Uruá e Porto de Mina, respectivamente 5.570 e 3.490 anos AP. A figura 1.4 mostra os sambaquis georreferenciados.

Referente à região Nordeste, BANDEIRA [42] em 2013 em seu artigo sobre a pesquisa arqueológica realizada na Ilha de São Luís – MA, sambaqui de Bacanga, reportou as datações  $^{14}\text{C}$  de amostras de carvão e conchas e estabeleceu a cronologia de ocupação do sítio entre os anos de 5500 e 1500 AP.

Porém, devido à larga extensão da costa atlântica brasileira, com aproximadamente 8000 km ao longo do oceano atlântico, muitas pesquisas ainda devem ser feitas com relação à datação de sambaquis para fornecer resultados confiáveis aos estudos arqueológicos, paleontológicos e paleoceanográficos. Este trabalho objetiva ser mais um a contribuir neste contexto, a fim de compreender melhor não só a ocupação humana, mas também as mudanças paleoclimáticas na costa brasileira durante o Holoceno.

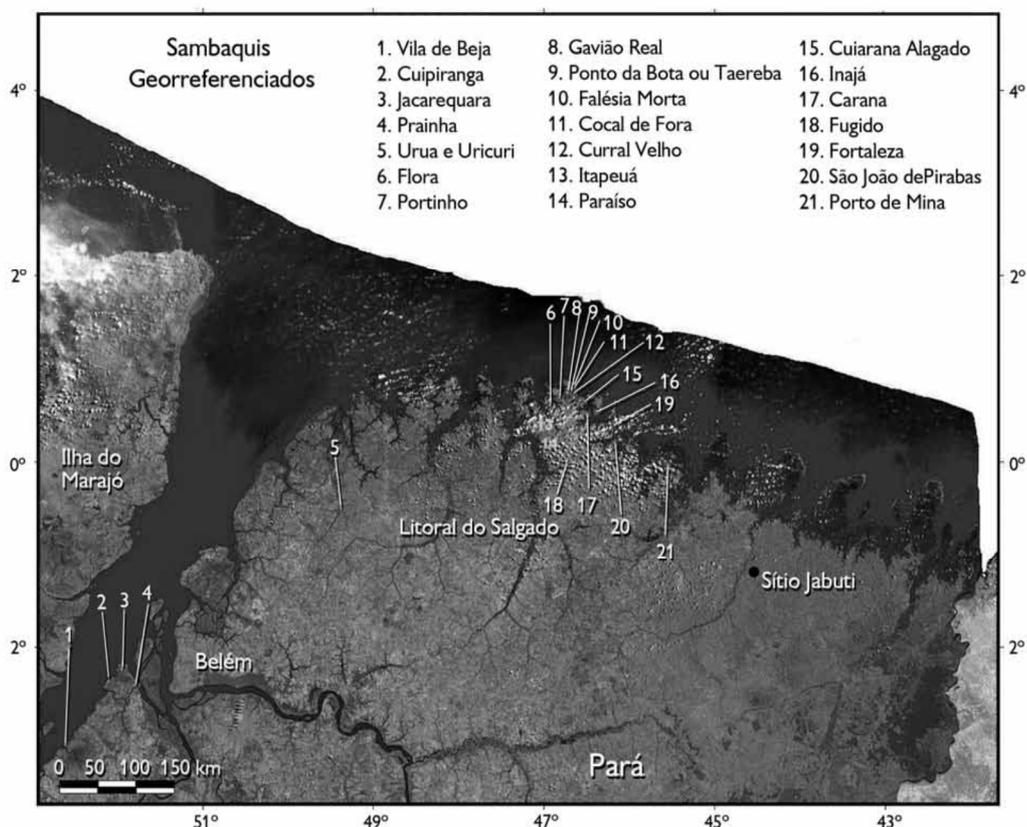


Figura 1.4 Imagem de satélite da região leste do estuário do Amazonas e do Salgado Paraense, com a localização dos sambaquis registrados (SILVEIRA *et al.*, 2011).

### 1.1.4 Datação de Sambaquis no Estado do Rio de Janeiro

Na região de Cabo Frio, KNEIP e PALLESTRINI [43] em 1984 realizaram datações do Sambaqui do Forte; SCHEEL-YBERT [44] em 2000 datou amostras de carvão dos sambaquis do Meio e Salinas Peroano, onde obteve valores oscilando de 5500 a 1400 anos AP.

Na costa do Estado do Rio de Janeiro, em Cabo Frio, ANGULO *et al.* em 2007 [45] tentaram calcular as correções para Efeito Reservatório Marinho baseados na datação de amostras de carvões e conchas marinhas provenientes de sambaquis da região, onde se tem grande influência do efeito da ressurgência. Neste caso particular, os resultados foram considerados inconclusivos pelos autores devido à ampla gama de valores obtidos.

GUIMARÃES [46] em 2007 e TENÓRIO *et al.* [47] em 2010 estabeleceram a cronologia  $^{14}\text{C}$  para os sambaquis do complexo da lagoa de Saquarema, como os da Pontinha e da Beirada, e da região de Arraial do Cabo, como o do Condomínio Atalaia, respectivamente. A figura 1.5 mostra o resultado do trabalho.

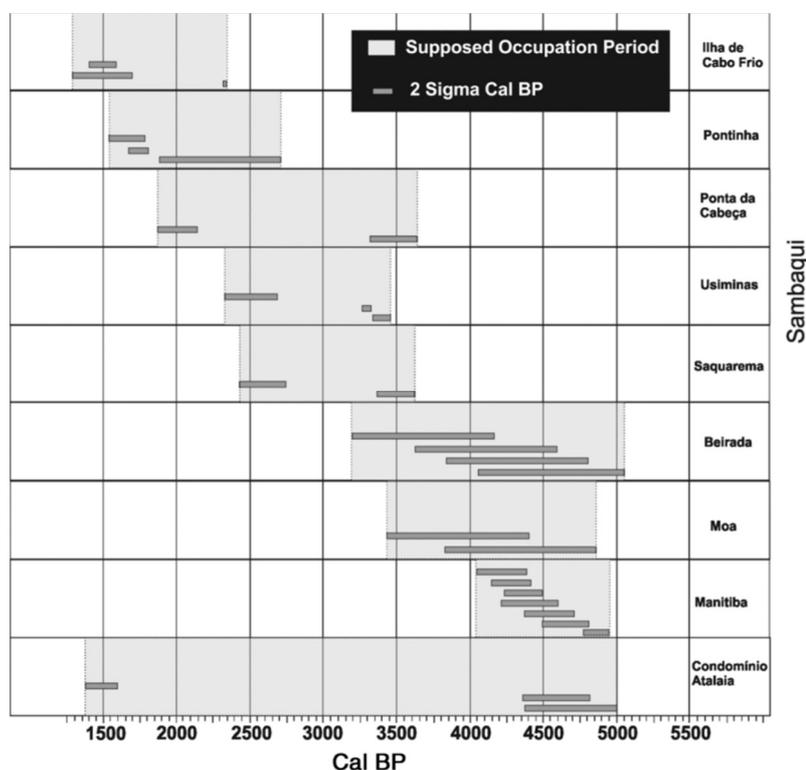


Figura 1.5 Diagrama esquemático mostrando a cronologia dos sambaquis originários do complexo da lagoa de Saquarema e da região de Arraial do Cabo (GUIMARÃES, 2007; TENÓRIO *et al.*, 2010).

GASPAR *et al.* em 2013 [48], publicaram em seu trabalho algumas datações dos sambaquis Amourins, Sampaio I, Arapuã, Rio das Pedrinhas, Imenezes e Sernambetiba, todos localizados na região a nordeste da Baía de Guanabara, estado do Rio de Janeiro. Grande parte das datações foram feitas por MENDONÇA e GODOY [49] em 2004 (Tabela 1.1).

MACARIO *et al.* em 2014 [50], realizaram um estudo de datação do sambaqui da Tarioba, em Rio das Ostras. Foram datadas 37 amostras, sendo 4 de carvão e 33 de conchas. A calibração das idades foi feita com o programa OxCal, versão 4.2, usando a curva de calibração Marine13 para as amostras de conchas e a a curva SH13 para as amostras de carvão.

Tabela 1.1 Relação das datações radiocarbônicas obtidas a partir dos sambaquis e respectivas calibrações.

Sítio	Material	Data Convencional AP	Data cal 2s Calibrada 2δ AP	Referência
Amourins	carvão	3800±40	4250-3970	Pinto (2009)
Amourins	concha	3540±70	3610-3260	Mendonça & Godoy (2004)
Amourins	carvão	3530±60	3910-3570	Gaspar (1991)
Sampaio I	carvão	3730±70	4150-3870	Pinto (2009)
Sampaio I	carvão	3720±40	4150-3860	Pinto (2009)
Sampaio I	carvão	3290±70	3640-3320	Pinto (2009)
Arapuã	concha	3460±70	3520-3150	Mendonça & Godoy (2004)
Arapuã	concha	3340±70	3370-2980	Mendonça & Godoy (2004)
Arapuã	concha	2800±60	2700-2350	Mendonça & Godoy (2004)
Rio das Pedrinhas	concha	3170±70	3170-2770	Mendonça & Godoy (2004)
Imenezes	concha	2600±60	2440-2110	Mendonça & Godoy (2004)
Sernambetiba	concha	2510±60	2320-2010	Mendonça & Godoy (2004)
Sernambetiba	concha	2290±60	2070-1740	Mendonça & Godoy (2004)
Sernambetiba	concha	2160±60	1900-1580	Mendonça & Godoy (2004)
Sernambetiba	carvão	1960±70	2010-1620	Gaspar (1991)
Sernambetiba	carvão	1920±70	1970-1610	Pinto (2009)
Sernambetiba	carvão	1800±40	1820-1540	Pinto (2009)

### **1.1.5 Uso de Razões Isotópicas $\delta^{18}\text{O}$ e $\delta^{13}\text{C}$ em Carbonatos Biológicos como Indicadores de Registros Paleoclimáticos**

As razões isotópicas de oxigênio ( $\delta^{18}\text{O}$ ) e carbono ( $\delta^{13}\text{C}$ ) encontradas em conchas de organismos bivalves são frequentemente utilizadas para reconstruir condições paleoambientais, pois a carapaça carbonática de moluscos cresce em equilíbrio isotópico com a água circundante, registrando as condições do habitat durante o crescimento [51]. Uma ampla variedade de espécies de moluscos bivalves foi investigada por seu potencial para registrar variações climáticas em ambientes marinhos, estuarinos e de água doce. No entanto, diferentes espécies podem ter fracionamento isotópico diferente e temperaturas ótimas para crescimento e padrões de crescimento sazonais variáveis, como períodos de cessação do crescimento, quando as temperaturas não são registradas no  $\delta^{18}\text{O}$  do reservatório [52].

Os valores de  $\delta^{18}\text{O}$  de carbonatos biogênicos dependem principalmente da composição isotópica da água circundante e da temperatura. Se a composição da água é constante, é a temperatura que orienta o fracionamento isotópico entre a água e o carbonato, levando a uma relação inversa entre a temperatura e o valor de  $\delta^{18}\text{O}$  do carbonato [53]. No entanto, em ambientes costeiros e estuarinos, os valores de  $\delta^{18}\text{O}$  da água não são constantes. Os principais fatores modificadores desses valores são a perda por evaporação e o influxo de água doce. A perda por evaporação pode preferencialmente remover as moléculas mais leves, deixando a água salgada remanescente isotopicamente mais pesada, enquanto a entrada de água fresca reduz os valores de salinidade e pode diminuir sua razão isotópica.

Os carbonatos biogênicos que se precipitam em equilíbrio com a água do ambiente apresentam uma relação positiva entre salinidade e  $\delta^{18}\text{O}$  do carbonato. Por exemplo, o evento de inundação de água doce deve resultar em uma diminuição nos valores de  $\delta^{18}\text{O}$  da água e, portanto, no  $\delta^{18}\text{O}$  do carbonato associado [54]. Mudanças na composição isotópica da água do mar devido à mistura com água doce seguida de evaporação podem levar a temperaturas não realísticas calculadas isotopicamente [55].

Os valores de  $\delta^{13}\text{C}$  em carbonatos biogênicos, como conchas de moluscos, são controlados principalmente por dois fatores: (1) razões isotópicas de carbono inorgânico dissolvido no ambiente e; (2) "efeitos vitais" consistindo em alteração metabólica e fracionamento cinético. Qualquer processo que altere os valores de  $\delta^{13}\text{C}$  do carbono inorgânico dissolvido ambiental deve ser refletido nos valores de  $\delta^{13}\text{C}$  do

carbonato da concha. Nos sistemas costeiros, os valores de  $\delta^{13}\text{C}$  do carbono inorgânico dissolvido correlacionam-se fortemente com a salinidade. Isso ocorre porque os valores de  $\delta^{13}\text{C}$  de origem terrestre são geralmente menores que os valores marinhos. Semelhante aos valores de  $\delta^{18}\text{O}$ , reduções substanciais na salinidade durante o alagamento devem levar a valores significativamente menores de  $\delta^{13}\text{C}$  nos carbonatos desenvolvidos nos ambientes estuarinos afetados [52].

Os primeiros estudos paleoclimáticos em carbonatos biológicos surgiram em 1947, quando UREY [56] estudou as propriedades termodinâmicas dos carbonatos e sugeriu o uso da composição isotópica do oxigênio dos carbonatos como paleotermômetros. A partir da ideia inicial de UREY, McCREA [57] em 1950, desenvolveu a primeira aproximação matemática da relação entre água-temperatura-carbonato, ou, mais especificamente, a relação delta  $\delta^{18}\text{O}$  - Temperatura em material carbonático.

Seguiram-se os estudos de EPSTEIN *et al.* [53] em 1953, EPSTEIN & MAYEDA [58] em 1953 e EMILIANI [59] em 1955, iniciando-se então o uso do valor da razão de  $\delta^{18}\text{O}$  para a elaboração de uma escala de carbonato biogênico em estudos de paleotemperatura.

No trabalho de EPSTEIN *et al.* [53] em 1953, para mensurar a paleotemperatura da água do mar, foi desenvolvida a seguinte equação:

$$T = 16,5 - 4,3 \times (\delta^{18}\text{O}_{\text{calcita}} - \delta^{18}\text{O}_{\text{água}}) + 0,14 \times (\delta^{18}\text{O}_{\text{calcita}} - \delta^{18}\text{O}_{\text{água}})^2 \quad (1.1)$$

Onde T é a temperatura em °C,  $\delta^{18}\text{O}_{\text{água}}$  é o valor do isótopo de oxigênio da água do mar na qual o organismo se calcificou, e o  $\delta^{18}\text{O}_{\text{calcita}}$  é o valor do isótopo de oxigênio da calcita, ambos relacionados ao padrão PDB.

GROSSMAN & KU [60] em 1986 realizaram pesquisas em conchas e chegaram à seguinte equação empírica, relacionando estas mesmas variáveis:

$$T (\text{°C}) = 21,8 - 4,69 \times (\delta^{18}\text{O}_{\text{concha}} - \delta^{18}\text{O}_{\text{água}}) \quad (1.2)$$

Onde os valores isotópicos também estão relacionados ao PDB. Usando esta equação empírica é possível a conversão das medidas isotópicas  $\delta^{18}\text{O}$  na água do mar e na concha em paleotemperaturas absolutas. Entretanto, a composição isotópica de oxigênio no ambiente da água do mar no tempo da formação da concha somente pode ser feita por estimativa.

Em 1998, segundo BEMIS *et al.* [61], a utilização do  $\delta^{18}\text{O}$  é uma ferramenta essencial para a reconstrução paleoceanográfica, sendo amplamente usada como paleotermômetro e indicador de mudança no volume do gelo e de alterações no nível do mar.

Em 1999, ROHLING e COOKE [62], atribuíram o uso da razão isotópica de oxigênio como indicador de paleotemperatura, ao fracionamento termodinâmico que ocorre entre  $^{16}\text{O}$  e  $^{18}\text{O}$  durante a precipitação, que nada mais é do que a partição dos isótopos entre dois meios.

CHAUVAUD *et al.* [63] em 2005 investigaram a relação  $\delta^{18}\text{O}$  em conchas e a temperatura. Usando dados experimentais diários de temperatura da água do mar e  $\delta^{18}\text{O}$  da concha, e com a  $\delta^{18}\text{O}$  da água do mar calculada a partir da salinidade, chegaram à seguinte relação linear:

$$T (^{\circ}\text{C}) = 14,84 - 3,75 \times (\delta^{18}\text{O}_{\text{concha}} - \delta^{18}\text{O}_{\text{água}}) \quad (1.3)$$

Resultante de 333 medidas, onde  $\delta^{18}\text{O}_{\text{concha}}$  e  $\delta^{18}\text{O}_{\text{água}}$  estão expressas relativas ao padrão PDB e SMOW, respectivamente. A figura 1.6 mostra a curva obtida.

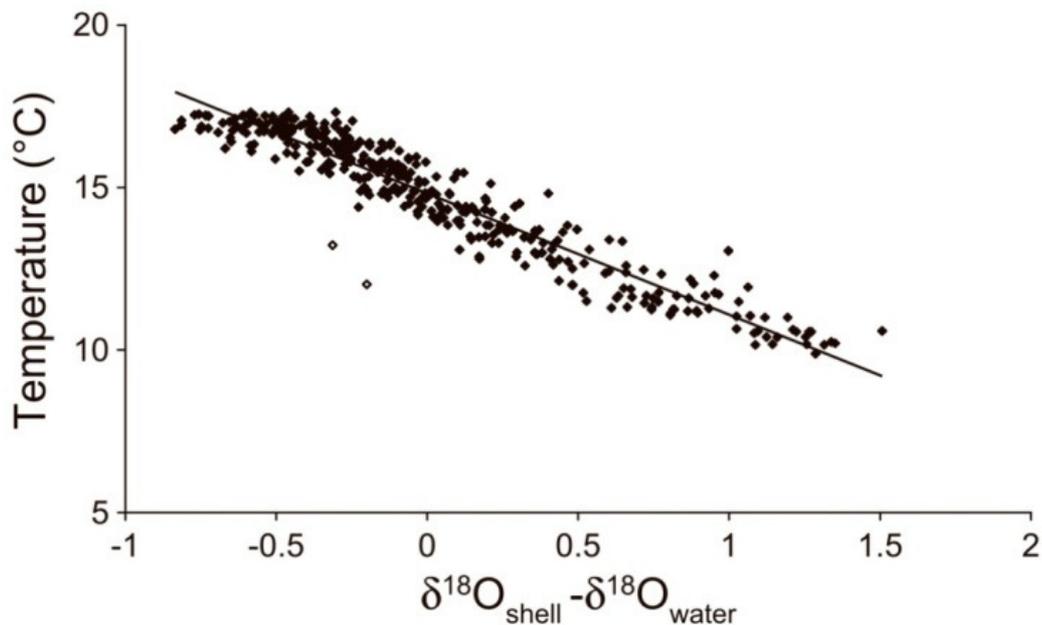


Figura 1.6 Relação linear entre a temperatura ( $^{\circ}\text{C}$ ) e  $(\delta^{18}\text{O}_{\text{concha}} - \delta^{18}\text{O}_{\text{água}})$ .  $T = 14,84 - 3,75 \times (\delta^{18}\text{O}_{\text{concha}} - \delta^{18}\text{O}_{\text{água}})$ ;  $N=333$ ,  $R^2=0,92$ ,  $p<0,01$  (CHAUVAUD *et al.*, 2005).

Mais recentemente, KATZ *et al.* [64] em 2010, constataram que composição isotópica de oxigênio em foraminíferos está relacionada com a composição do delta ( $\delta^{18}\text{O}$ ) e com a temperatura da água do mar no qual ocorreu seu processo de calcificação. E ROHLING [65], em 2007 estabeleceu que a variação isotópica de oxigênio na água do mar está intimamente ligada com o seu fracionamento durante o ciclo hidrológico, sendo função dos seguintes parâmetros:

- 1) Volume do gelo e do armazenamento de água doce;
- 2) Processos de evaporação, condensação, subsequente retorno de água doce para os oceanos, através dos processos de precipitação e vazão dos rios;
- 3) Processos de advecção e mistura de massas d'água com diferentes assinaturas isotópicas.

As mudanças na composição do isótopo de oxigênio do vapor de água e da precipitação afetam a superfície da água através da adição de água doce pela precipitação direta na superfície da água, ou via escoamento superficial. Em locais mais áridos, há um enriquecimento no  $\delta^{18}\text{O}$  durante o processo de evaporação. Regiões próximas a desembocadura de rios serão afetadas pela composição isotópica proveniente das chuvas. Assim, rios presentes em regiões de alta latitude possuem águas com menores valores de  $\delta^{18}\text{O}$  do que os rios localizados em regiões de baixas latitudes.

MICHENER e LAJTHA [66] em 2007 descreveram que a cinética de evaporação dos isótopos leves ( $\text{H}_2^{16}\text{O}$ ) é mais rápida do que a dos isótopos pesados causando um enriquecimento do  $\delta^{18}\text{O}$  das águas superficiais durante este processo. No processo de condensação, o isótopo pesado é preferencialmente removido em forma de chuva, deixando o  $\delta^{18}\text{O}$  do vapor de água remanescente com valor mais baixo. Dessa forma, a precipitação tende a eliminar o isótopo pesado em detrimento do leve, possuindo maiores concentrações de isótopos leves nas altas latitudes do que nos trópicos. Isso ocorre devido a movimentação das nuvens de vapor d'água, das baixas latitudes para as altas, que na medida em que se condensa e precipita vai liberando maior quantidade de isótopos pesado, chegando nas altas latitudes enriquecidas em isótopos leve. Assim, a precipitação nas baixas latitudes terá composição isotópica similar a composição isotópica da água do mar de origem, enquanto nas altas latitudes esses valores são relativamente mais baixos.

FAIRCHILD *et al.* [67] e HENDERSEN [68] em 2006 determinaram a relação dos valores de isótopos de oxigênio presentes em estalagmites com as variações climáticas e pluviométricas.

WHALTER e ROWLEY [54] em 2013 concluíram que as razões de isótopos estáveis  $\delta^{18}\text{O}$  e  $\delta^{13}\text{C}$  registradas em carbonatos biogênicos podem ser indicadores efetivos de condições ambientais em estuários, incluindo salinidade e temperatura. Juntos, os valores de  $\delta^{18}\text{O}$  e  $\delta^{13}\text{C}$  em conchas fornecem um método poderoso para identificar secas e inundações em estuários, sistemas que recebem entradas de água doce estocásticas e aperiódicas, funcionando como um poderoso marcador de influxo de água doce. Foi investigada a capacidade dos valores de  $\delta^{18}\text{O}$  e  $\delta^{13}\text{C}$  em conchas de *Crassostrea virginica* amostradas de estuário subtropicais do Golfo do México - Baía Aransas-Copano (sistema sul da costa do Texas) para identificar diferenças na temperatura e dinâmica de salinidade.

Durante o período investigado, houve mudanças significativas nas condições ambientais. O fluxo de corrente na Baía diminuiu para níveis mínimos no final de 2007 e permaneceu deprimido ao longo de 2008 e a maior parte de 2009, refletindo seca prolongada e extrema em todo o estado. A seca parou em outubro de 2009, quando a precipitação regional resultou em elevados fluxos de corrente no restante do ano. Os valores de salinidade na Baía de Copano refletiram os padrões de fluxo: valor mínimo de 3,3 em agosto de 2007, após o que foram aumentando progressivamente até atingir a hipersalinidade de 41,0 em setembro de 2009. Com o início do fluxo de corrente elevado, os valores de salinidade foram caindo até atingir o nível de 10,8 em fevereiro de 2010. As temperaturas da água de superfície variaram sazonalmente entre 14°C no inverno e 30°C no verão (figura 1.7). Comparáveis padrões de séries temporais foram observados em todas as três conchas amostradas. Em todas elas, os valores de ambas razões isotópicas aumentaram significativamente ao longo da porção central das séries temporais, seguido de declínios precipitados em ambos valores. Os picos máximos em valores de  $\delta^{18}\text{O}$  coincidiram com depressões temporárias nos valores de  $\delta^{13}\text{C}$ . Nos dados coletados, pôde-se ver a influência combinada dos fatores ambientais nos valores de  $\delta^{18}\text{O}$  e  $\delta^{13}\text{C}$  no carbonato das conchas das ostras. Aumentos progressivos nos valores de  $\delta^{18}\text{O}$  e  $\delta^{13}\text{C}$  foram registrados durante o período de seca. Após um período de seca prolongada até 2009, as inundações no outono e no inverno na região levaram a declínios dramáticos na salinidade na Baía de Copano, causada pela maior entrada de água doce, o que resultou num declínio acentuado nos valores de  $\delta^{18}\text{O}$  e  $\delta^{13}\text{C}$  de concha

das ostras, indicando registros síncronos de flutuações ambientais. Os valores de  $\delta^{18}\text{O}$  atingiram o pico durante o inverno de 2008, provavelmente devido ao fracionamento por temperatura (figura 1.8).

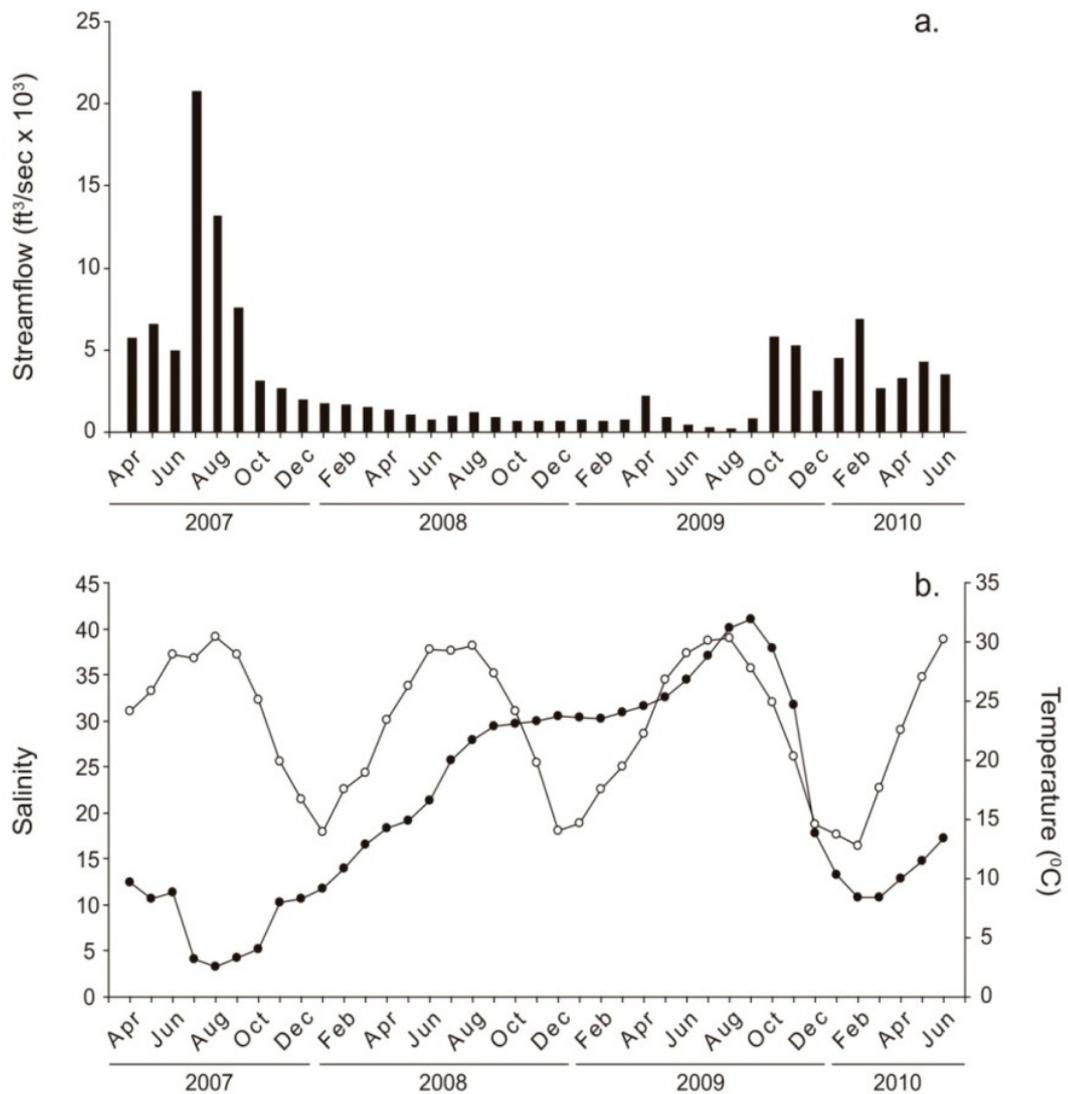


Figura 1.7 Dados ambientais da região de estudo. a) Fluxo total de corrente para a Baía de Aransas-Copano, somado em três estações calibradas. (b) Registros instrumentais de salinidade mensal média (símbolos sólidos) e temperatura (símbolos abertos) (WHALTER e ROWLEY, 2013).

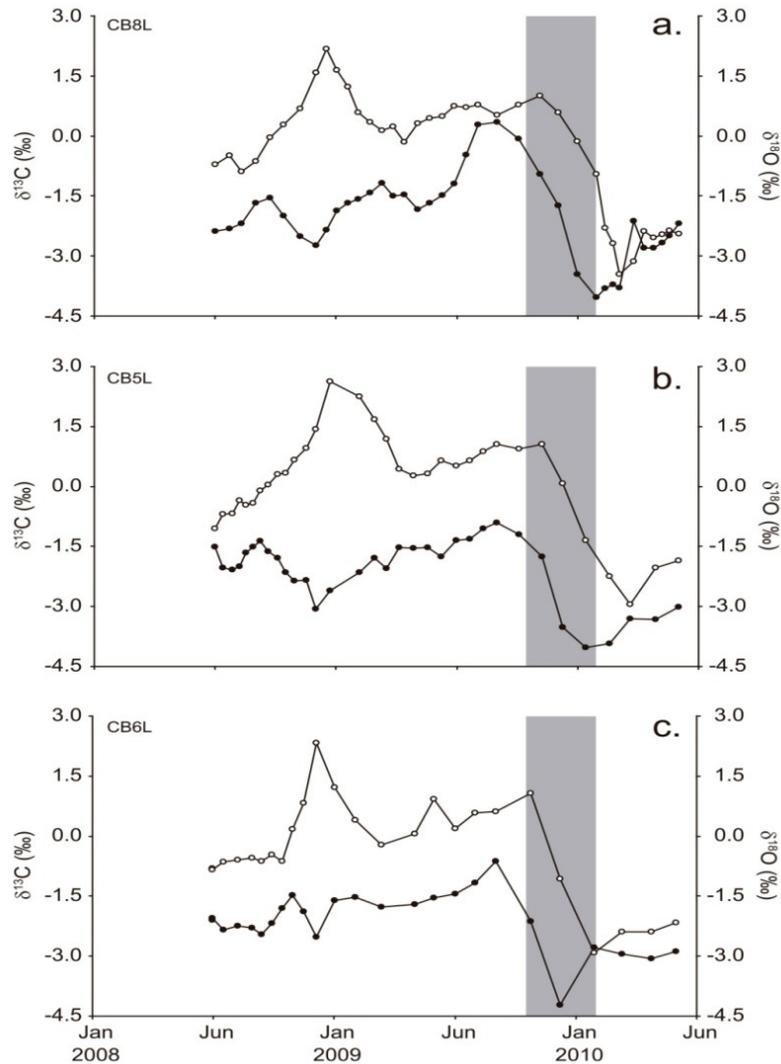


Figura 1.8 Série temporal de valores  $\delta^{13}\text{C}$  (símbolos fechados) e  $\delta^{18}\text{O}$  (símbolos abertos) de três conchas de ostra coletados na Baía de Copano. As barras sombreadas de outubro de 2009 a fevereiro de 2010, indicando o início do período de precipitação e inundação (WHALTER e ROWLEY, 2013).

TYNAN *et al.* [52] em 2014 examinaram as mudanças no  $\delta^{18}\text{O}$  das ostras *Ostrea angasi*, espécie predominante ao longo da costa sudeste da Austrália, com o objetivo de determinar a resposta do  $\delta^{18}\text{O}$  das ostras como função da temperatura da água e avaliar seu potencial como um arquivo paleoclimático. Verificaram que os valores de  $\delta^{18}\text{O}$  das valvas de *Ostrea angasi* são sensíveis à mudança de temperatura da água ambiente durante sua calcificação. No entanto, as mudanças nos valores  $\delta^{18}\text{O}$  da água associadas às entradas de água doce que ocorrem em habitat estuarinos de *O. angasi*, juntamente com as conseqüentes flutuações na salinidade, complicam os registros  $\delta^{18}\text{O}$  da ostra e podem causar desvios de vários graus na temperatura aparente de calcificação.

Condições de baixa salinidade também podem causar interrupções no crescimento da concha nestas espécies, o que pode resultar em temperaturas superestimadas nas reconstruções paleoclimáticas. Além disso, diferentes espécies podem ter temperaturas ótimas de crescimento distintas e padrões de crescimento estacional variáveis, como períodos de cessação do crescimento, onde as temperaturas não serão registradas no  $\delta^{18}\text{O}$  da ostra. Concluíram que em áreas onde a precipitação fosse intensa mas esporádica, e o tempo de residência da água do estuário fosse suficientemente baixo, um sinal sazonal de *O. angasi* poderia ser obtido. Abaixo, encontra-se a equação de calibração de temperatura para *O. angasi*. A curva de calibração está mostrada na figura 1.9.

$$T (^{\circ}\text{C}) = 13,97(\pm 0,53) - 3,57 (\pm 0,85) (\delta^{18}\text{O}_{\text{concha}} - \delta^{18}\text{O}_{\text{água}}) + 0,17(\pm 0,53) (\delta^{18}\text{O}_{\text{concha}} - \delta^{18}\text{O}_{\text{água}})^2$$

(n=79; R<sup>2</sup>=0,79) (1.15)

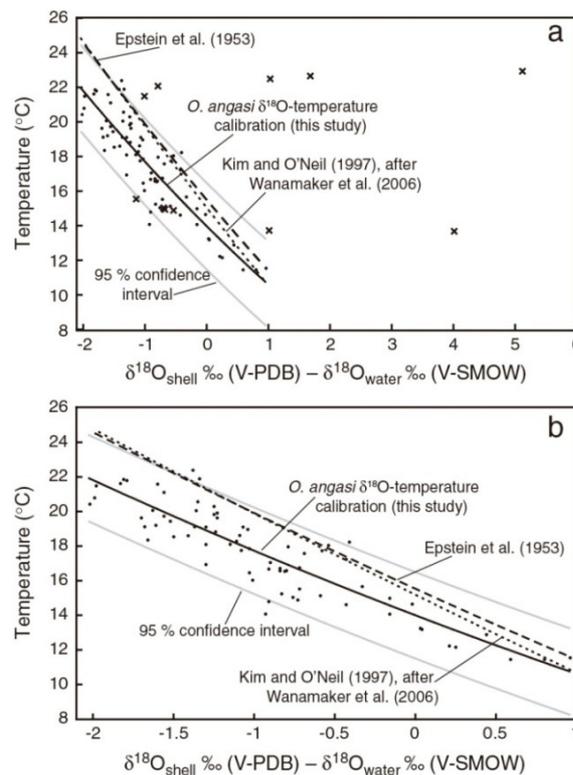


Figura 1.9 Curva de calibração  $\delta^{18}\text{O}$ -temperatura construída para *O. angasi* comparada com calibrações de EPSTEIN *et al.* [53] 1953 (linha tracejada) e KIM e O'NEIL [69] 1997, após WANAMAKER *et al.* [70] 2006 (linha pontilhada) onde a. inclui os pontos de dados que correspondem às datas para as quais foi assumido que nenhum carbonato foi precipitado e foram omitidos na calibração, e b. mostra uma comparação direta das três equações (TYNAN *et al.*, 2014).

JACOB *et al.* [71] em 2016 investigaram a influência dos eventos de ressurgência nos valores  $\delta^{18}\text{O}$  e  $\delta^{13}\text{C}$  de conchas bivalves bentônicas durante as fases de início e pico da monção de verão de 2009 ao longo da margem continental do sudoeste da Índia. A comparação dos valores analíticos e previstos para  $\delta^{18}\text{O}$  nas conchas dos bivalves confirmou a origem “in situ” das conchas durante os dois períodos de amostragem. Verificaram que os valores de  $\delta^{13}\text{C}$  das conchas de bivalves bentônicas obtidas a partir de dois sedimentos superficiais foram menores na fase de pico da monção de verão do que na fase de início da monção de verão. O  $\delta^{13}\text{C}$  nos bivalves estudados registrou uma depleção esperada dos valores  $\delta^{13}\text{C}$  do carbono inorgânico dissolvido das águas do fundo durante o pico da monção de verão devido à ressurgência sazonal. Entretanto, esta depleção dos valores  $\delta^{13}\text{C}$  não foi observada em conchas obtidas a partir de um terceiro sedimento, provavelmente devido à influência da drenagem de águas ricas em carbono orgânico e inorgânico da região costeira do sistema estuarino adjacente.

GRANIERO *et al.* [72] em 2017 utilizaram série de dados de  $\delta^{18}\text{O}$  e  $\delta^{13}\text{C}$  da água do mar e de conchas de gastrópodes originárias da costa do Panamá (Golfo do Panamá) a fim de testar a fidelidade dos valores de  $\delta^{13}\text{C}$  das conchas como um *proxy* de  $\delta^{13}\text{C}$  do carbono inorgânico dissolvido marinho e o potencial das correlações  $\delta^{18}\text{O}$  -  $\delta^{13}\text{C}$  em conchas para avaliação de efeitos sazonais de ressurgência e resfriamento. Chegaram a conclusão que durante um longo período de temporada chuvosa cessa-se o efeito de ressurgência e os valores de salinidade da água do mar,  $\delta^{18}\text{O}$  e  $\delta^{13}\text{C}$  do carbono inorgânico dissolvido diminuem. Durante a estação seca, o efeito de ressurgência aumenta e o escoamento diminui, aumentando os valores de salinidade,  $\delta^{18}\text{O}$  e  $\delta^{13}\text{C}$  do carbono inorgânico dissolvido. Verificaram também que os valores de  $\delta^{13}\text{C}$  das conchas se correlacionam fortemente com os valores de  $\delta^{13}\text{C}$  do carbono inorgânico dissolvido. Valores de  $\delta^{18}\text{O}$  da água do mar se correlacionam positivamente com a salinidade, refletindo a mistura de águas doce e marinha. O  $\delta^{13}\text{C}$  de carbono inorgânico dissolvido e a salinidade correlacionam-se positivamente somente para períodos de estações chuvosas, refletindo a mistura de carbono terrestre e marinho. Para a estação seca, correlacionam-se negativamente devido ao efeito de ressurgência onde ocorre o empobrecimento do carbono dissolvido inorgânico em  $^{13}\text{C}$  devido aos valores mais reduzidos nas águas profundas (figura 1.10).

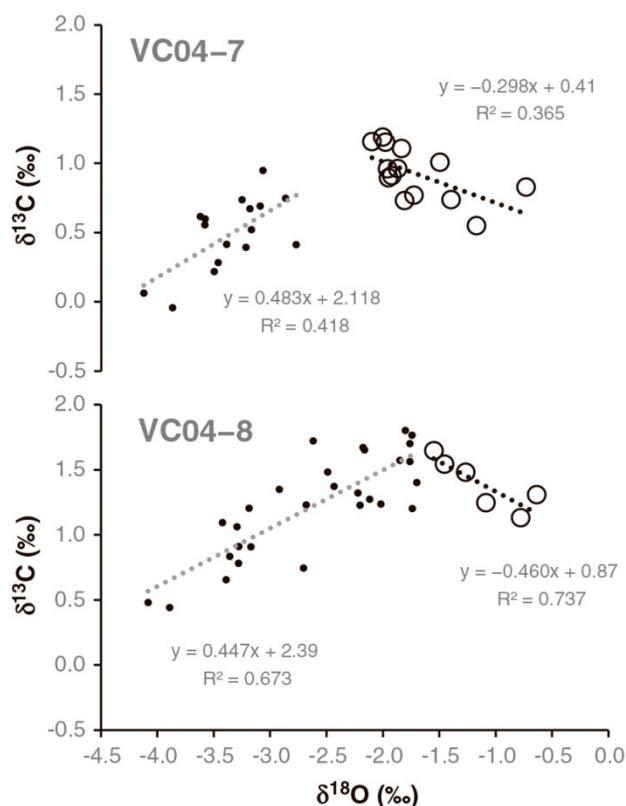


Figura 1.10  $\delta^{13}\text{C}$  x  $\delta^{18}\text{O}$  de conchas de moluscos gastrópodes do gênero *Conus* da praia de Veracruz, Golfo do Panamá. Note a correlação negativa  $\delta^{13}\text{C}$ - $\delta^{18}\text{O}$  para altos valores de  $\delta^{18}\text{O}$  (ressurgência) e a correlação positiva para baixos valores de  $\delta^{18}\text{O}$  (GRANIERO *et al.*, 2017).

COLONESE *et al.* [73] em 2017 realizaram estudo de isótopos de carbono e oxigênio em conchas modernas e arqueológicas de organismos bivalves da espécie *Anomalocardia flexuosa* provenientes do sistema Laguna Lagoonal no sul do Brasil, com o objetivo de estabelecer uma nova *proxy* ambiental para a região. Observaram que os valores de  $\delta^{18}\text{O}$  das conchas registraram tanto as variações de salinidade quanto às de temperatura podendo funcionar como um parâmetro adequado para reconstruções ambientais e que a informação isotópica das espécies arqueológicas indiretamente indicavam que as condições ambientais durante a Era Meghalaya eram diferentes da dos dias atuais, revelando uma influência marinha mais forte no ano de 3000 cal AP, o que contrasta com o balanço sazonal água doce/água do mar que atualmente prevalece no sistema. De acordo com outros registros paleoambientais, seus resultados indicaram que as conchas utilizadas para a construção do sambaqui Cabeçuda no ano de 3000 cal AP se desenvolveram em ambientes marcados por menores variações de salinidade em comparação com o presente.

### 1.1.6 Uso de Razões Elementos Traço em Carbonatos Biológicos em Estudos Paleoclimáticos

As razões de elementos traço de carbonatos biogênicos, mais comumente Mg/Ca em calcita biogênica e Sr/Ca em aragonita, têm sido amplamente utilizadas como *proxies* de temperatura para servir como complementos ou alternativas ao  $\delta^{18}\text{O}_{\text{carbonato}}$ . A mistura de água doce e salgada na maioria dos casos tem pouca influência nas razões Mg/Ca e Sr/Ca de calcita em uma ampla faixa de salinidade: 10 a 35 psu. Vários estudos recentes têm focado nas razões Mg/Ca e Sr/Ca para estimativa de paleotemperaturas [74] [75] [76] [77].

LEA [78] em 1999 mostrou que os elementos traço se incorporam ao material marinho segundo trocas catiônicas que ocorrem entre os elementos presentes na água, tais como Fe, Sr, Ca, Mg etc., e as características isoestruturais de cada material. Todos os elementos presentes no oceano apresentam, geralmente, comportamento e distribuição bem definidos. Os elementos que se encontram em proporções fixas nos oceanos, e quase não sofrem influência dos ciclos biológicos, são considerados conservativos.

Segundo o trabalho, o primeiro estudo significativo sobre o possível uso da razão Elemento/Ca como ferramenta paleoceanográfica se deu com BOYLE [79] em 1981, com o desenvolvimento de métodos analíticos mais sofisticados.

Um problema clássico da paleoceanografia e fundamental para o entendimento dos mecanismos das mudanças climáticas é a reconstrução das temperaturas da superfície do mar. Inúmeras pesquisas com paleotermômetros de corais têm obtido resultados promissores. Muitas delas são baseadas na incorporação de cátions divalentes, controlada pela temperatura dentro do esqueleto aragonítico do coral. Nessa proposta, BECK *et al.* [80] em 1992 realizaram estudo do uso da razão Sr/Ca nos corais para reconstrução da curva de temperatura dos oceanos. Estudos semelhantes foram feitos por OOMORI *et al.* [81] em 1993 e MITSUGUCHI *et al.* [82] em 1996, porém utilizando razões Mg/Ca.

Em 1996, KLEIN *et al.* [83] descobriram uma forte correlação positiva entre a razão Mg/Ca em materiais carbonáticos e a temperatura da água, sugerindo que a razão Mg/Ca poderia ser usada como *proxy* de paleotemperatura.

Segundo ROSENTHAL [84] em 2007, o Mg, um dos elementos conservativos no oceano, apresenta um tempo de residência oceânica de aproximadamente 13 Ma com

sua razão em relação ao Ca praticamente fixa. Tendo o Ca um tempo de residência de aproximadamente 1 mega ano, implica que deve haver uma proporção constante entre Mg e Ca por pelo menos  $10^6$  anos, o que significa que esta razão pode ser utilizada como *proxy* de temperatura com confiabilidade em amostras até este período. A reação de troca que ocorre entre o Ca e o Mg é endotérmica e, portanto, favorecida com o aumento de temperatura. Sendo assim, a relação entre a razão Mg/Ca e temperatura é diretamente proporcional, com um aumento da razão indicando um aumento da temperatura. O autor definiu empiricamente uma relação exponencial entre a razão Mg/Ca de conchas de foraminíferos bentônicos e a temperatura de águas superficiais a intermediárias (5-18° C).

Existem vários estudos paleoclimáticos aplicando o uso associado de diferentes parâmetros, tais como, medições conjuntas de elementos traço e isótopos. Nesta linha, Martin *et al.* em 2002 [85] aplicaram esta técnica corais do Atlântico tropical leste e do Pacífico tropical leste. Chegaram à seguinte relação, corrigida por banco de dados global:

$$\text{Mg/Ca} = 0,85 \times \exp^{0,11 \times \text{BWT}} \quad (1.4)$$

Onde: BWT significa *botton water temperature*.

A figura 1.11 representa o gráfico da curva de calibração. A Figura 1.12 mostra a relação da razão Mg/Ca com o delta  $\delta^{18}\text{O}$ .

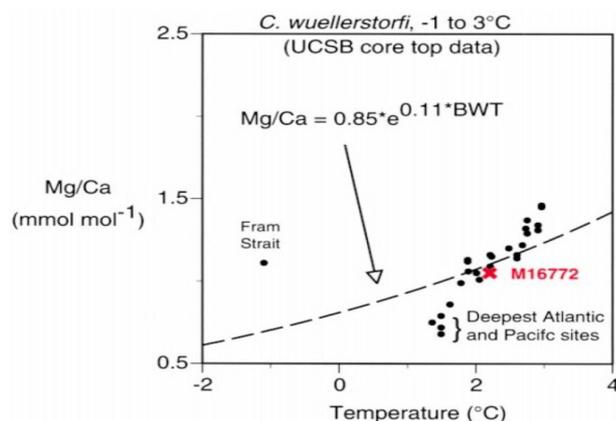


Figura 1.11 Curva de calibração entre a razão Mg/Ca e a temperatura. Os pontos abaixo da curva, próximos à 1,5 °C, são de corais das profundezas dos oceanos Atlântico e Pacífico. Os dados sugerem um efeito secundário nas razões Mg/Ca nos corais provavelmente relacionado à saturação e/ou dissolução do íon carbonato (MARTIN *et al.*, 2002).

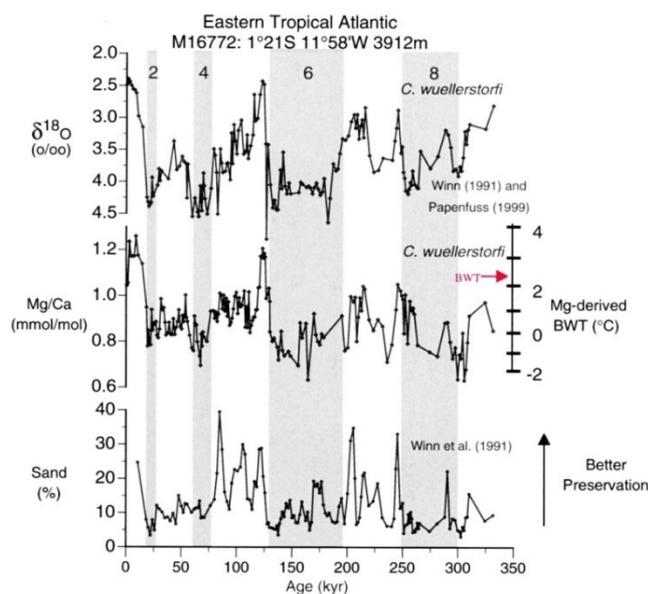


Figura 1.12 Curvas de  $\delta^{18}\text{O}$  e Mg/Ca apresentadas ao longo dos últimos milhares de anos para o testemunho M16772 localizado no margem leste do Oceano Atlântico. Os dados de  $\delta^{18}\text{O}$  mostram as grandes amplitudes de oscilações do Quaternário glacial-interglacial características das profundezas do Atlântico (MARTIN *et al.* 2002).

Nos últimos anos, têm crescido os estudos das razões metálicas em conchas a fim de avaliar seu potencial como arquivos paleoambientais que, associados à sua grande distribuição geográfica e sensibilidade às alterações do meio ambiente, as tornam um grande atrativo como *proxies* ambientais, como por exemplo, marcadores de mudanças de salinidade e temperatura da água do mar (GILLIKIN *et al.* 2006 [86]). Em seu trabalho, GILLIKIN *et al.* objetivaram validar a medida da razão Ba/Ca em conchas como *proxy* de salinidade. Chegaram à conclusão de que há uma significativa relação linear inversa entre a razão Ba/Ca em conchas e a salinidade da água. Seus resultados foram revalidados por POULAIN *et al.* 2015 [87] e por IZZO *et al.* 2017 [88].

Os resultados demonstraram que as variações nas concentrações de  $\text{Ba}^{2+}$  na água eram refletidas na concha num curto espaço de tempo de 1 dia e que as razões Ba/Ca na concha e na água eram diretamente proporcionais, segundo a equação 1.5, conforme a figura 1.13.

$$[\text{Ba}/\text{Ca}]_{\text{concha}} (\mu\text{mol}/\text{mol}) = 0,071 (\pm 0,001) \times [\text{Ba}/\text{Ca}]_{\text{água}} (\mu\text{mol}/\text{mol}) \quad (1.5)$$

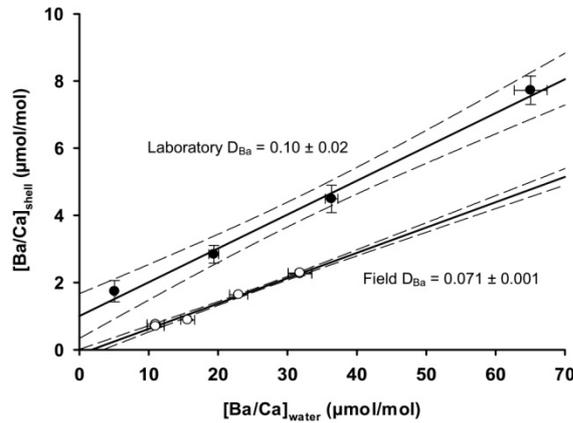


Figura 1.13 Média das razões  $[Ba/Ca]_{concha}$  em condições reproduzidas em laboratório (círculos preenchidos; baseados em estudos com 28 amostras) e no campo (círculos não preenchidos; baseados em múltiplos dados provenientes de seis conchas de 4 locais;  $R^2=0,96$ ,  $n=233$ ,  $p<0,0001$ ) versus razão Ba/Ca da água, valores em  $\mu\text{mol/mol}$  (GILLIKIN *et al.* 2006).

Porém, significativa variação foi observada entre as curvas, o que foi explicado por não conseguirem reproduzir no laboratório exatamente as condições do campo.

Considerando que os resultados das pesquisas demonstraram também a relação inversa entre a razão Ba/Ca na água e a salinidade, segundo a equação 1.6 e a figura 1.14, a razão Ba/Ca na concha pode ser usada para reconstrução de flutuações de salinidade com alta resolução.

$$[Ba/Ca]_{\text{água}} (\mu\text{mol/mol}) = -1,22 (\pm 0,21) \times \text{salinidade} + 46,05 (\pm 4,57) \quad (1.6)$$

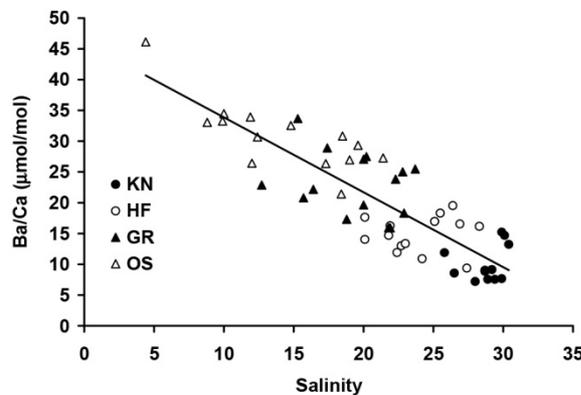


Figura 1.14 Salinidade versus  $[Ba/Ca]_{\text{água}}$ , incluindo dados de 4 locais . Relação linear  $[Ba/Ca]_{\text{água}} = -1,22(\pm 0,21) \times \text{salinidade} + 46,05(\pm 4,57)$ ,  $R^2 = 0,73$ ;  $n = 55$ ;  $p<0,0001$ ) (GILLIKIN *et al.* 2006).

Outra razão em materiais contendo carbonato objeto de muitas pesquisas é a razão Sr/Ca. Seguindo os trabalhos pioneiros de SMITH *et al.* [89] em 1979 e BECK *et al.* [80] em 1992, demonstrando a utilidade da razão Sr/Ca em corais como *proxy* de temperatura de água de superfície, SHEN *et al.* [90] em 1996, usando dados de experimentos do período de janeiro de 1989 a janeiro de 1991 e aplicando a regressão mínima quadrática minimizando o desvio, chegaram às seguintes relações entre razão  $[Sr/Ca]_{\text{coral}}$  e a temperatura (Figura 1.15), para as duas espécies de corais estudadas:

$$Sr/Ca \text{ (mmol/mol)} = 10,286 - 0,0514 \times T \text{ (}^{\circ}\text{C)} \quad (1.7)$$

$$R^2 = 0,91 \text{ para } P. \textit{lutea}$$

$$Sr/Ca \text{ (mmol/mol)} = 10,315 - 0,0528 \times T \text{ (}^{\circ}\text{C)} \quad (1.8)$$

$$R^2 = 0,96 \text{ para } P. \textit{lobata}$$

O grau de confiança de 95% da equação 1.7 indica que a temperatura pode ser deduzida das medidas da razão Sr/Ca, usando esta calibração, com uma incerteza de  $\pm 0,2 \text{ }^{\circ}\text{C}$ .

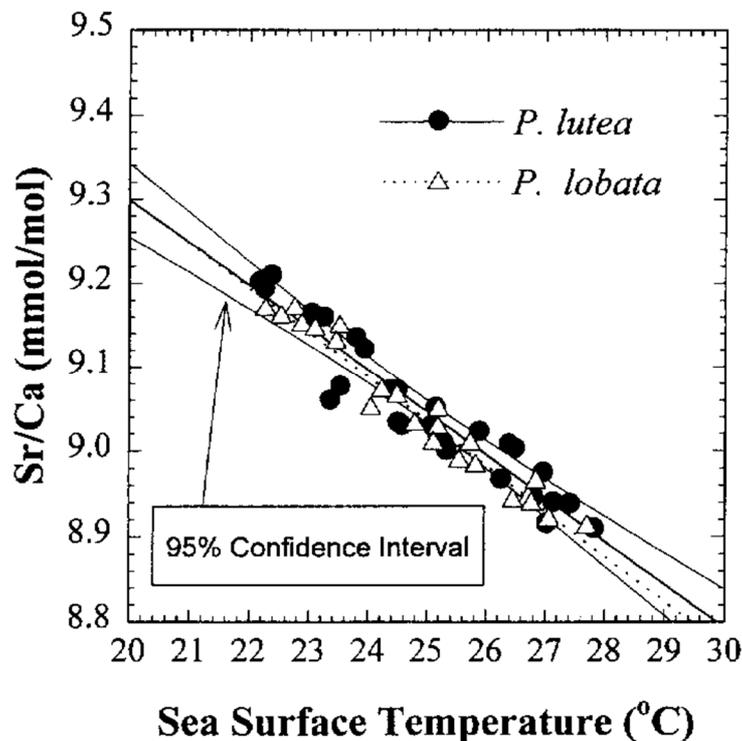


Figura 1.15 Sr/Ca versus temperatura para *P. lutea* e *P. lobata*. As duas calibrações com grau de confiança de 95% (SHEN *et al.*, 1996).

CARDINAL [91] *et al.* em 2001 consideraram que o método de calibração usando somente as temperaturas mínimas e máximas era menos susceptível a erros devido a aproximações sobre variações na taxa de crescimento intra-sazonais dos corais. Com isso, usaram somente valores extremos de Sr/Ca de ciclos sazonais. A curva de calibração obtida (figura 1.16) fornece a seguinte regressão linear:

$$\text{Sr/Ca (mmol/mol)} = 10,03 (\pm 0,06) - 0,045 (\pm 0,003) \times T (\text{°C}) \quad (1.9)$$

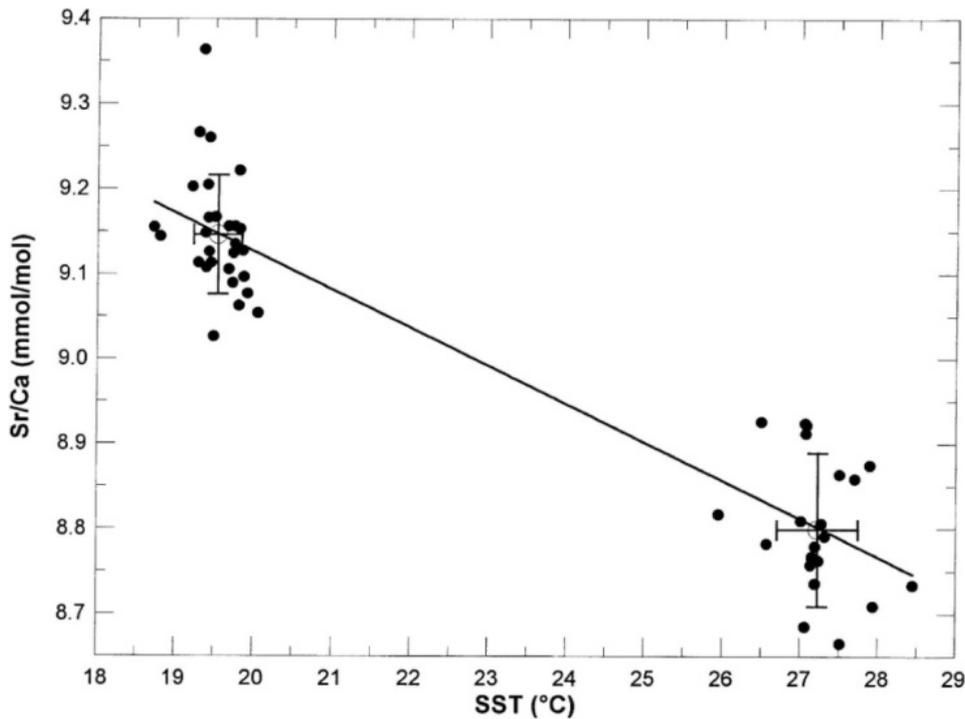


Figura 1.16 Calibração Sr/Ca versus temperatura de água de superfície usando valores extremos de Sr/Ca,  $R^2=0,86$ ,  $n=50$  (CARDINAL *et al.*, 2001).

CORRÈGE [92] em 2006 plotou três regressões com seus dados de Sr/Ca e temperatura de água de superfície (figura 1.17) obtendo inclinações na curva variando de 0,0391 a 0,0549 mmol/mol °C<sup>-1</sup>, claramente indicando que a diversidade de inclinações existentes na literatura é grandemente influenciada pela escolha do conjunto de dados de temperatura de água de superfície.

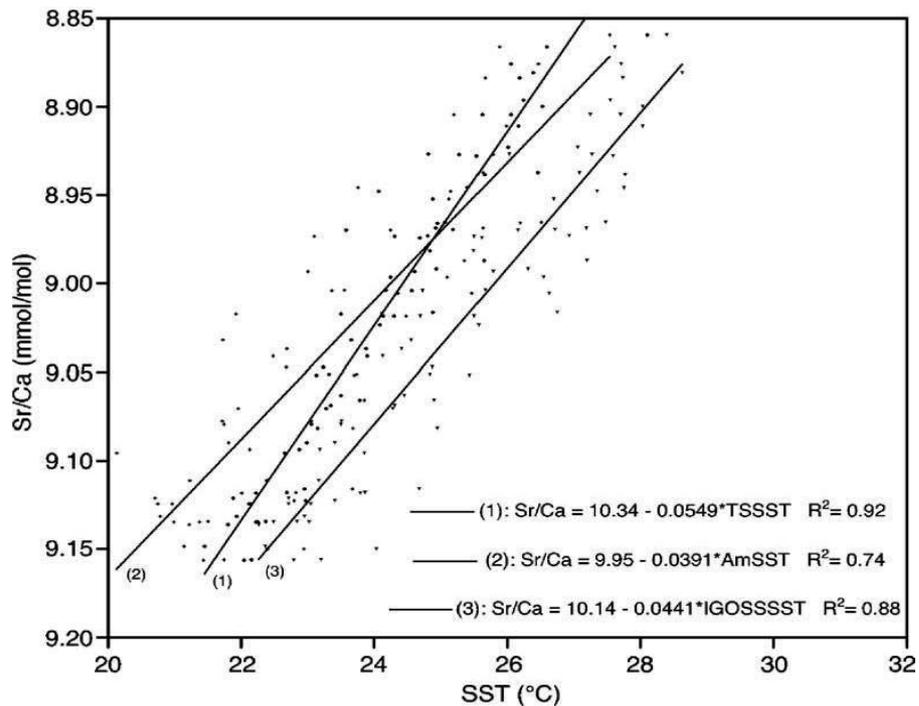


Figura 1.17 Regressão entre Sr/Ca e três bancos de dados provenientes de New Caledônia (CORRÈGE, 2006)

SOSDIAN [75] *et al.* em 2006 investigaram o potencial da razão Sr/Ca em conchas de moluscos para reconstrução de temperaturas da água do mar. Chegaram à conclusão que a Sr/Ca e temperatura eram positivamente correlacionados, ao contrário da relação inversa determinada em corais. Isto sugere que as variações Sr/Ca são provavelmente correlacionadas com a temperatura através da influencia da temperatura na taxa de crescimento, em vez do controle termodinâmico no coeficiente de distribuição. A fim de eliminar os efeitos ontogenéticos, eles separaram os registros em estágios de crescimento juvenil e adulto e calcularam as relações Sr/Ca-temperatura, que foram as seguintes (figura 1.18):

$$\text{Juvenil: Sr/Ca (mmol/mol)} = 0,042 \times T \text{ (}^\circ\text{C)} + 0,24 \quad (R^2=0,66) \quad (1.10)$$

$$\text{Adulto: Sr/Ca (mmol/mol)} = 0,072 \times T \text{ (}^\circ\text{C)} - 0,05 \quad (R^2=0,68) \quad (1.11)$$

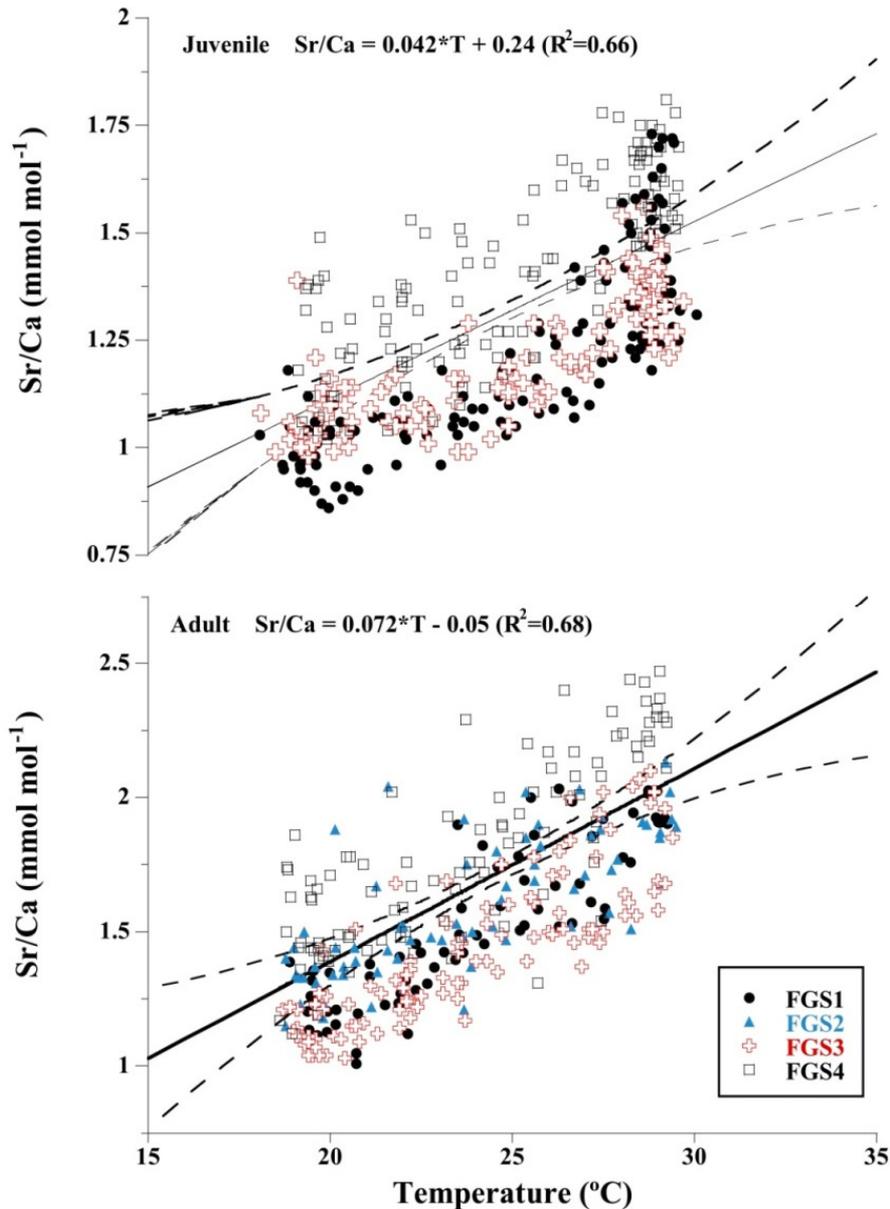


Figura 1.18 Regressão das razões Sr/Ca versus temperatura. A linha tracejada representa o intervalo de 95% de confiança. Compilada para as 4 conchas: FGS1, FGS2, FGS3 e FGS4 (SOSDIAN *et al.*, 2006).

CLÈROUX *et al.* [93] em 2007 examinaram as relações entre razões de elementos traço em conchas fósseis de espécies de foraminíferos e a temperatura da água do mar e determinaram que a termo dependência da razão Sr/Ca poderia ser descrita por uma relação linear simples, fornecendo reconstruções de temperatura com uma incerteza de  $\pm 1,3$  °C:

$$Sr/Ca \text{ (mmol/mol)} = 0,0182(\pm 0,001) \times T \text{ (}^\circ\text{C)} + 1,097(\pm 0,018) \quad (R^2=0,85) \quad (1.12)$$

Em 2008, WANAMAKER *et al.* [94] estudaram as correlações das razões Sr/Ca em conchas de mexilhões juvenis e a temperatura, em três diferentes condições de salinidade, e chegaram a conclusão que era possível utilizar a razão Sr/Ca para reconstrução de paleotemperaturas em condições de salinidade abaixo de 24, com uma incerteza de  $\pm 2,8$  °C. As relações obtidas entre  $[\text{Sr}/\text{Ca}]_{\text{concha}}$  e temperatura para as três salinidades estudadas (23, 28, 32) estão mostradas na figura 1.19.

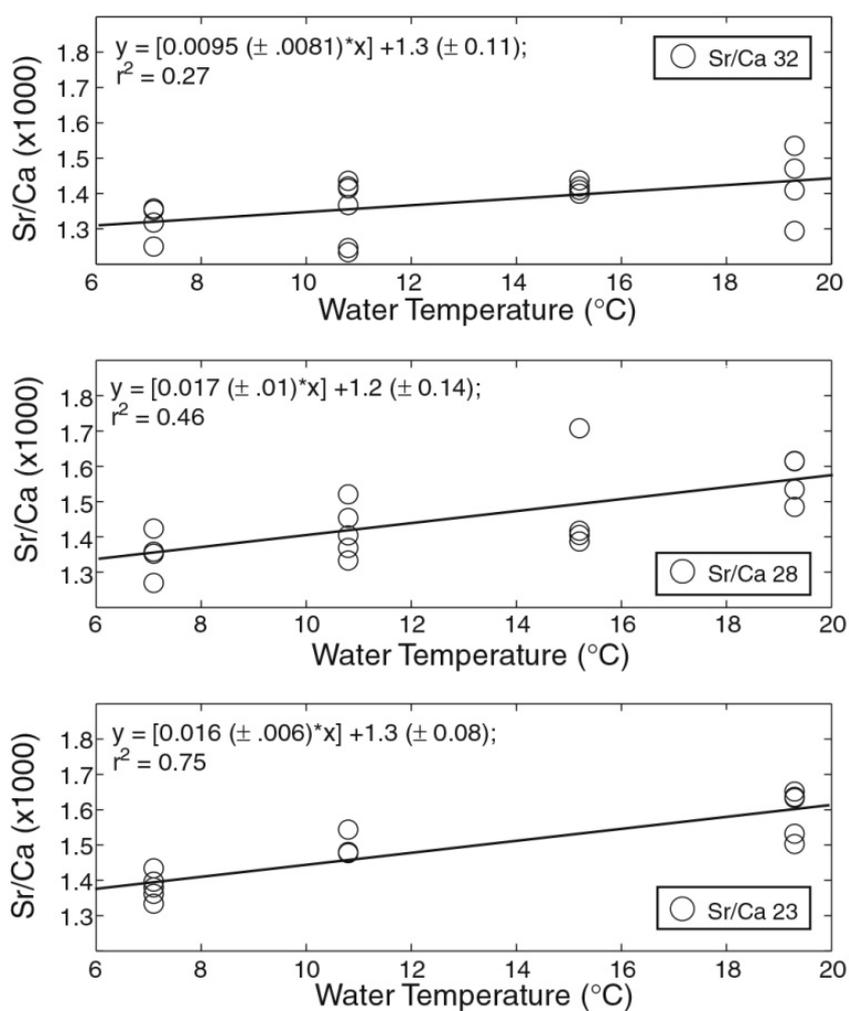


Figura 1.19 Sr/Ca em concha versus temperatura da água para cada configuração de salinidade (32, 28, 23) (WANAMAKER *et al.*, 2008).

A melhor relação reportada ocorre para a menor salinidade, cuja equação é:

$$\text{Sr/Ca (mmol/mol)} = 0,016(\pm 0,006) \times T (\text{°C}) + 1,30(\pm 0,018) \quad (R^2=0,75) \quad (1.13)$$

$$T (^{\circ}\text{C}) = [46,04 (\pm 16,66) \times \text{Sr/Ca (mmol/mol)}] - 56,02(\pm 24,48) \quad (R^2=0,75) \quad (1.14)$$

Concluíram que existe uma moderada interação entre a salinidade e a absorção de estrôncio pelo carbonato da concha, que existiam limitações nos resultados apresentados e que mais validações são necessárias a fim de se poder utilizar a razão Sr/Ca em conchas como paleotermômetro.

SURGE e LOHMANN [76] em 2008 examinaram o potencial de registro das razões Mg/Ca em conchas da ostra estuarina *Crassostrea virginica* como proxy de temperatura em regiões onde as flutuações simultâneas de temperatura e salinidade complicam a interpretação através do  $\delta^{18}\text{O}$  do carbonato da concha, como ocorre em sistemas estuarinos. Verificaram que a mistura de água doce e salgada, na maioria dos casos, tem pouca influência nas razões Mg/Ca de conchas sobre um amplo intervalo de salinidade (10-35 unidades práticas de salinidade (psu)). A figura 1.20 mostra os dados plotados e a regressão linear obtida.

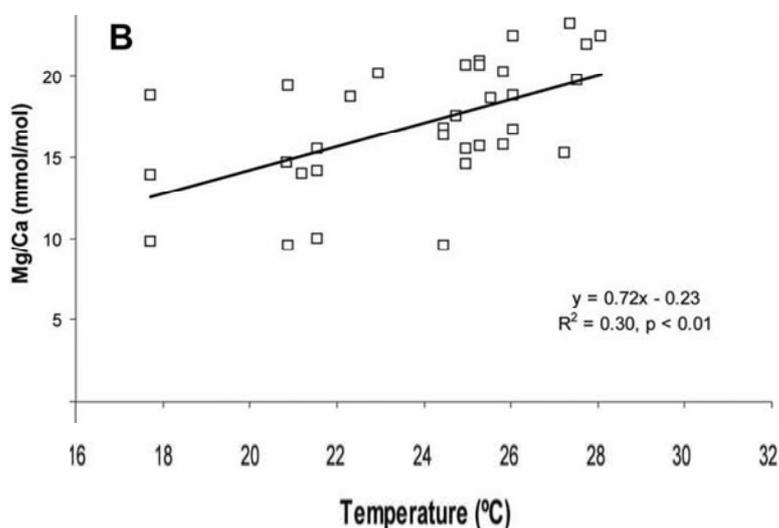


Figura 1.20 Mg/Ca em concha de ostra versus temperatura em sistema estuarino do Golfo do México (SURGE e LOHMANN, 2008).

BOUGEOIS *et al.* em 2014 [95] propuseram um método para estimar variações inter e intra-anuais na temperatura e salinidade registradas por carbonatos constituintes em fósseis da ostra *Sokolowia buhsii* coletadas no sudoeste da Bacia de Tarim (oeste da China). Assumindo que as conchas carbonáticas se desenvolvem em equilíbrio com a

água do mar, foram estimadas as paleotemperaturas utilizando a equação estabelecida por Anderson e Arthur em 1983 [96] que relaciona a temperatura da água, o  $\delta^{18}\text{O}_c$  da calcita (‰, PDB) e o  $\delta^{18}\text{O}_{sw}$  da água do mar (‰, SMOW):

$$T (^{\circ}\text{C}) = 16 - 4,14 \times (\delta^{18}\text{O}_c - \delta^{18}\text{O}_{sw}) + 0,13 \times (\delta^{18}\text{O}_c - \delta^{18}\text{O}_{sw})^2 \quad (1.15)$$

Usando a relação Mg/Ca-temperatura [74] e a equação de Anderson e Arthur [96], eles estimaram a composição isotópica de oxigênio da água do mar segundo a equação:

$$\delta(^{18}\text{O}_{sw}) \approx \frac{T(^{\circ}\text{C}) - 16}{4,14} + \delta(^{18}\text{O}_c) \quad (1.16)$$

Onde:

$\delta^{18}\text{O}_{sw}$  : composição isotópica de oxigênio da água do mar (‰, SMOW)

$\delta^{18}\text{O}_c$  : composição isotópica da calcita (‰, PDB)

T (°C): temperatura de água do mar, em graus Celsius

As conchas de ostras são feitas de calcita com baixo teor de magnésio, que é o carbonato de cálcio mais resistente a alterações, resultando em fósseis muito bem preservados. Além disso, as ostras vivem em ecossistemas amplamente diferentes, tolerando flutuações de salinidade e estão presentes em grandes distribuições estratigráficas, geográficas e latitudinais [74]. Uma variedade de valores de faixa de Mg/Ca em carapaças de organismos bivalves tem sido relatada na literatura para configurações normais de temperatura da água do mar. MOUCHI *et al.* [97] em 2017 fez um levantamento de vários estudos publicados relacionando razão Mg/Ca com a temperatura. Cada relação foi estabelecida de acordo com o sistema aquático, concha bivalve e faixa da razão Mg/Ca (figura 1.21) . Este estudo destaca a importância da escolha cuidadosa de um modelo de Mg/Ca para estimar as paleotemperaturas.

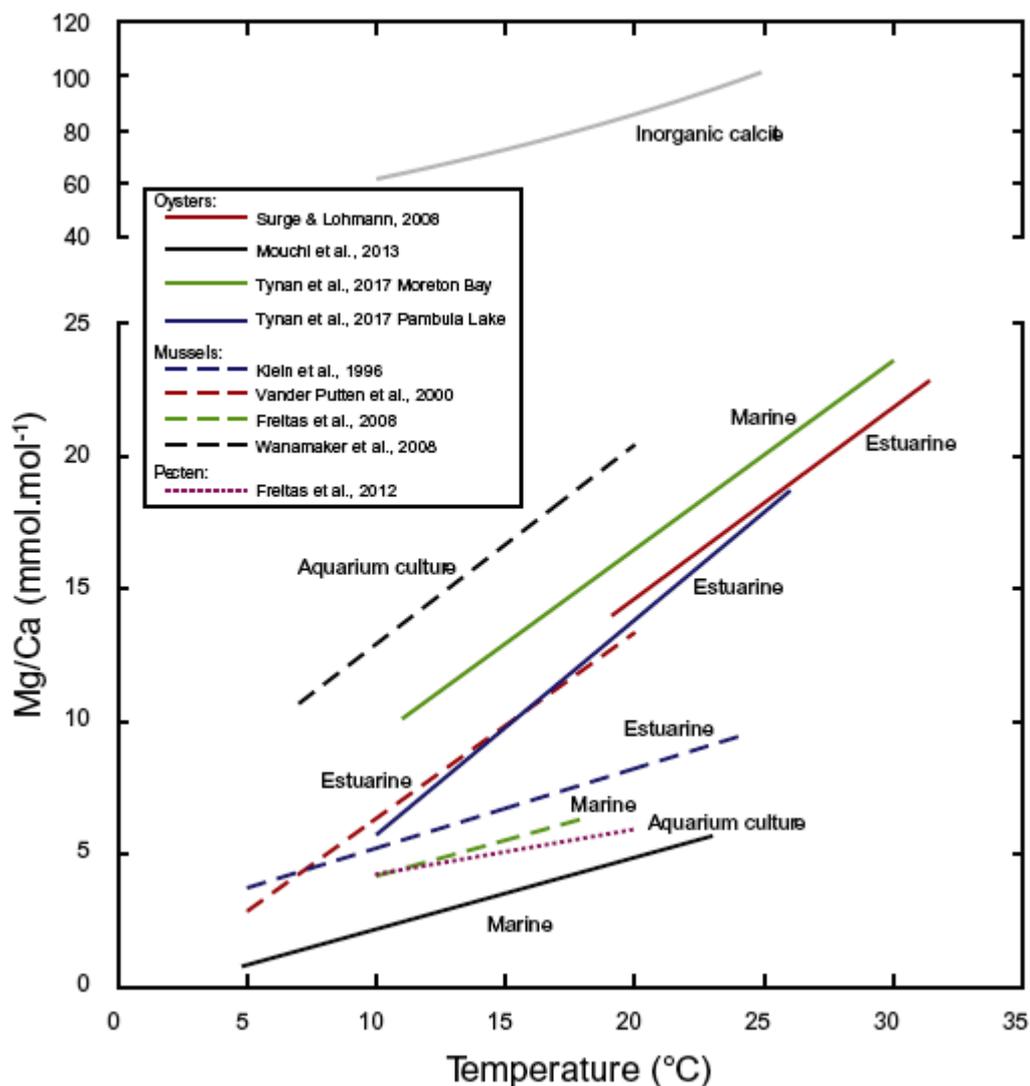


Figura 1.21 Valores de faixas de razões Mg/Ca de concha de bivalves para configurações comuns de temperatura da água do mar de vários estudos publicados. Cada relação foi estabelecida a partir de uma localidade diferente. Linhas sólidas correspondem a relações medidas a partir de ostras, as linhas pontilhadas correspondem ao gênero de mexilhão *Mytilus* e a linha pontilhada corresponde para o *Pecten maximus* (MOUCHI *et al.*, 2017).

IZZO *et al.* [88] em 2017 avaliaram a capacidade da composição de elementos da concha do molusco *Donax deltoides* servir como *proxy* ambiental num local de interface oceânica com o maior sistema fluvial da Austrália. Verificaram que a única correlação significativa obtida, foi a correlação negativa entre a razão bário/cálcio e a salinidade ( $R^2 = 0,598$ ;  $p=0,003$ ) (figura 1.22).

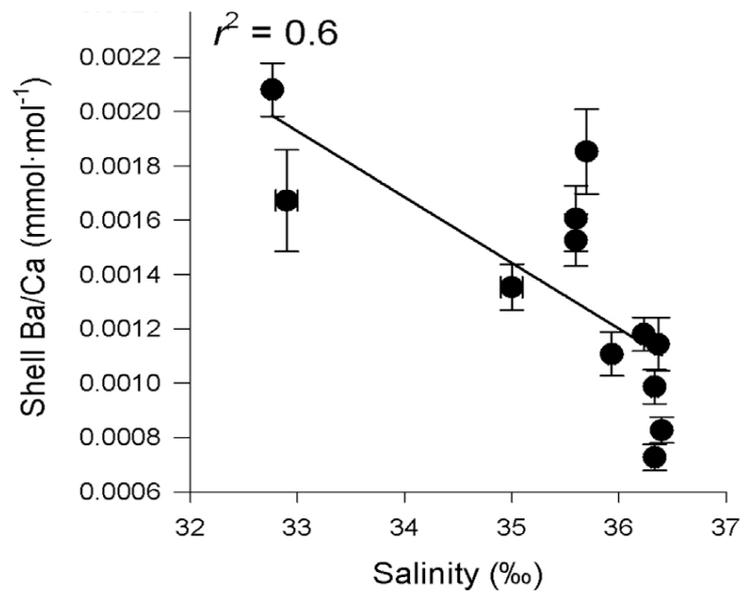
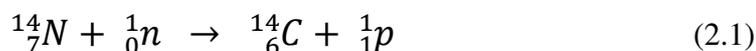


Figura 1.22 Curva da razão Ba/Ca em concha x salinidade para conchas de *Donax deltoides* na região de interface oceânica do rio Murray, sul da Austrália (IZZO *et al.*, 2017).

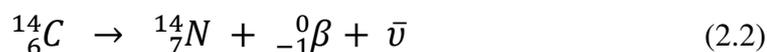
## 2 FUNDAMENTOS TEÓRICOS

### 2.1 Princípio Básico do Método de Datação pelo Radiocarbono

O elemento químico carbono se apresenta na natureza sob a forma de três isótopos: C-12 (98,89 %), C-13 (1,11 %) e C-14 (cerca de  $10^{-12}$  %), sendo somente este último radioativo. O  $^{14}\text{C}$  é formado continuamente nas camadas superiores da atmosfera através da interação de nêutrons, de origem cósmica, com átomos de N-14, ocorrendo também a ejeção de um próton, de acordo com a Equação 2.1.



Depois de formado, o átomo de  $^{14}\text{C}$  rapidamente se oxida a gás carbônico ( $^{14}\text{CO}_2$ ), entra no ciclo do carbono dos organismos vivos, sendo assimilado primária e constantemente pelos vegetais via fotossíntese e, posteriormente, pelos animais [98]. O  $^{14}\text{CO}_2$ , como o  $\text{CO}_2$ , dissolve-se nos oceanos e está disponível ao plâncton, corais, moluscos e peixes. Assim, todos os seres vivos durante a sua vida reabastecem-se continuamente do  $^{14}\text{C}$ , sendo que sua quantidade nos tecidos orgânicos encontra-se em equilíbrio com a quantidade na atmosfera devido às trocas que se efetuam durante toda a vida do organismo vivo. Quando ele morre, cessam as trocas e o  $^{14}\text{C}$  começa a decair, sem ser renovado, através da emissão de uma partícula beta, produzindo um átomo de nitrogênio estável e um antineutrino, segundo a equação 2.2. O tempo de meia vida do  $^{14}\text{C}$  é de  $(5730 \pm 30)$  anos, o que significa que um organismo que morreu há 5730 anos tem, atualmente, a metade do seu conteúdo original em  $^{14}\text{C}$ . Assim sendo



Tal fato possibilita a datação de vários restos orgânicos como, por exemplo, madeira, osso, concha, além de gelo, carvão, vegetais, água subterrânea, espeleotemas, etc.

## **2.2 Datação Radiocarbônica**

A idade radiocarbônica de uma amostra fóssil pode ser obtida comparando-se a razão  $^{14}\text{C}/^{12}\text{C}$  desta amostra com a razão de um padrão de referência (ácido oxálico – NIST –SEM 4990B), sendo reportada em anos AP (Antes do Presente) ou BP (Before Present), sendo o “presente” definido por convenção, como o ano de 1950. A atividade de  $^{14}\text{C}$  quando da morte do organismo é considerada como 95 % da atividade do padrão de referência. Na prática, como este padrão não se encontra mais disponível no mercado, utilizam-se outros padrões cuja concentração de  $^{14}\text{C}$  foi determinada em relação a ele.

Para aplicação da datação radiocarbônica, algumas suposições devem ser feitas, como: a concentração de  $^{14}\text{C}$  permanece constante ao longo do tempo; essa concentração é a mesma em todos os reservatórios de carbono (atmosfera, biosfera, oceanos, rios e lagos); a proporção dos isótopos se mantém constante nos ciclos químicos que participa o carbono; com a morte do organismo, cessa a troca de  $^{14}\text{C}$  com o meio, sendo, a partir de então, sua concentração somente afetada pelo decaimento radioativo. Em geral, nenhuma dessas suposições acontece na realidade, havendo divergência entre a idade radiocarbônica e a real [98].

### **2.2.1 Fatores de Divergência entre as Idades Radiocarbônicas e as Idades Reais**

Quando do surgimento da datação radiocarbônica, a meia vida estimada do  $^{14}\text{C}$  foi de 5568 anos. Hoje em dia, sabe-se que o valor correto é de  $5730 \pm 30$  anos, mas para evitar confusões continua-se a usar a “meia vida de Libby”, o que gera um erro de aproximadamente 3 %. Entretanto, este erro é pequeno quando comparado com outros fatores que influenciam as distorções nas idades que estão descritos a seguir, e as correções que podem ser feitas.

#### **2.2.1.1 Variações da Concentração de $^{14}\text{C}$ na atmosfera**

Este método de datação tem como premissa a invariabilidade da concentração de  $^{14}\text{C}$  ao longo do tempo na atmosfera. Na verdade, dado seu modo de produção e de sua

incorporação no ciclo do carbono global, esta concentração não é constante. Três parâmetros controlam o nível de  $^{14}\text{C}$  da atmosfera, que são: a variação na taxa de produção do radiocarbono na atmosfera, controlada pelo fluxo de partículas cósmicas incidentes e a intensidade do campo magnético terrestre que determinam a taxa de produção de  $^{14}\text{C}$  na alta atmosfera; a variação na taxa de troca do radiocarbono entre os diversos reservatórios geoquímicos e a variação na quantidade total de  $\text{CO}_2$  na atmosfera, biosfera e hidrosfera.

As variações rápidas da razão  $^{14}\text{C}/^{12}\text{C}$  estão ligadas a flutuações magnéticas do sol que modulam a chegada à Terra dos raios cósmicos. Numerosos trabalhos, dentre eles os de STUIVER e QUAY em 1980 [15] e de DAMON e LINICK em 1986 [16], mostram que a atividade de  $^{14}\text{C}$  aumenta ou diminui com as diversas mínimas e máximas da atividade solar para os últimos milênios.

O mais importante fator de controle da produção de  $^{14}\text{C}$ , sem dúvida, é a intensidade do campo magnético terrestre. Este age como se fosse uma blindagem contra qualquer partícula carregada eletricamente, como os prótons cósmicos que produzem o  $^{14}\text{C}$ . Assim, quanto maior a intensidade do campo magnético, menor é a quantidade de prótons cósmicos interagindo com as altas camadas da atmosfera e, conseqüentemente, menor será a produção de  $^{14}\text{C}$  [14].

As variações do teor de  $^{14}\text{C}$  na atmosfera podem ser conhecidas de forma bastante precisa através de estudos dendrocronológicos. Quando se encontram seqüências bem datadas de anéis de crescimento de árvores, servem como um instrumento ideal para a calibração do radiocarbono. Infelizmente, é extremamente difícil estender no tempo esta dendro-calibragem, porque as madeiras fósseis utilizáveis em dendrocronologia são muito raras além de 11000 anos AP [12].

Para continuar a calibragem acima dos 11000 anos, outras técnicas foram utilizadas como a datação de corais de recifes tropicais e de estalagmites encontradas em grutas, podendo ser datados tanto pelo  $^{14}\text{C}$  quanto pelo método dos desequilíbrios das séries do urânio, comumente chamado de urânio-tório. Graças a técnicas mais sensíveis como a de espectrometria de massa por acelerador para o  $^{14}\text{C}$  ou por termo ionização para o U/Th, foi possível reconstituir parcialmente as flutuações da razão  $^{14}\text{C}/^{12}\text{C}$  atmosférica até aproximadamente 45000 anos AP, limite prático da datação radiocarbônica [99] [100]. Bancos de dados baseados nestes estudos, permitem a calibração das idades radiocarbônicas, por meio de uso de programas de calibração, como o OxCal.

Além das variações naturais da concentração de  $^{14}\text{C}$  na atmosfera, existem outras causadas pela ação do homem, sendo as seguintes as principais: o Efeito Suess, os testes de armas nucleares e o ciclo do combustível nuclear [101].

A revolução industrial trouxe um grande incremento na queima de combustível fóssil, com a liberação de  $\text{CO}_2$  livre de  $^{14}\text{C}$ , o que provocou a redução da atividade específica do  $^{14}\text{C}$  no ambiente, fenômeno conhecido como “Efeito Suess” [101].

Suess constatou que um aumento de pelo menos 10% na concentração do  $\text{CO}_2$  atmosférico acarretava em diluição de até 3% do  $^{14}\text{C}$  formado naturalmente. De fato, STUIVER e QUAY [102] em 1981 estimaram que o Efeito Suess foi o principal responsável (85%) pela redução na concentração de  $^{14}\text{C}$  atmosférico até 1950. Os 15% restantes resultaram da flutuação da intensidade do campo magnético.

Os testes de armas nucleares tiveram início no ano de 1945, na cidade de Novo México, nos Estados Unidos. Os períodos mais significativos foram de 1955-1958 e 1961-1962. Os nêutrons produzidos nas explosões interagem com os átomos de nitrogênio, simulando a produção natural. SCOTT *et al.* [103] em 1993 atestaram que os valores máximos de atividade na atmosfera, que corresponderam ao dobro da atividade inicial, foram obtidos nos anos de 1963-1964 no hemisfério norte. Desde então, os níveis de  $^{14}\text{C}$  têm caído gradativamente, devido à troca com a biosfera e a hidrosfera.

No ciclo do combustível nuclear, todas as fases contribuem para o aumento da concentração de  $^{14}\text{C}$  no ambiente, sendo que as maiores emissões ocorrem na etapa de reprocessamento do ciclo do combustível [104] [105] [106]. Com relação aos reatores, os que utilizam o sistema à água pesada são os maiores emissores [104].

Embora a contribuição devida ao ciclo nuclear seja menos expressiva que àquela devida aos testes nucleares e à produção natural, a produção nuclear constitui-se numa fonte artificial de  $^{14}\text{C}$  e, de certa forma, contribui para contrabalancear o declínio de  $^{14}\text{C}$  observado após o ano de 1964 [107].

### **2.2.1.2 Fracionamento Isotópico**

A distribuição do carbono estável e do radioativo se dá pelos mesmos mecanismos de troca, porém, no processo biológico, os vegetais não assimilam os diferentes isótopos na mesma proporção em que se encontram na atmosfera. O  $^{12}\text{C}$ , por ser mais leve, tem tendência a ser fixado preferencialmente ao  $^{14}\text{C}$ . A discriminação isotópica das plantas

com respeito ao CO<sub>2</sub> durante o processo de fotossíntese deve-se às propriedades bioquímicas das enzimas primárias que fixam carbono e ao processo de difusão que controla a entrada de CO<sub>2</sub> às folhas. A extensão desta discriminação é variável pela existência de tipos diferentes de ciclos fotossintéticos C3, C4. Plantas com ciclo fotossintético C3 fixam o CO<sub>2</sub> atmosférico, reduzindo-o à fosfoglicerato, um composto com três carbonos, via enzima Rubisco (ribulose bifosfato carboxilase/oxigenase). As plantas de ciclo C4 reduzem o CO<sub>2</sub> à ácido aspártico ou málico, compostos por quatro carbonos, via enzima carboxilase fosfoenol piruvato (PEP), que apresenta alta afinidade pelo CO<sub>2</sub> em relação à Rubisco. Desta forma, a Rubisco discrimina o isótopo pesado de carbono, <sup>13</sup>C, em relação ao isótopo leve, <sup>12</sup>C, muito mais do que a PEP, e assim, as plantas de ciclo C3 acumulam menos <sup>13</sup>C. Plantas de ciclo C3, como as dicotiledôneas, discriminam mais intensamente o <sup>13</sup>C e por isso apresentam variações na abundância isotópica de <sup>13</sup>C que variam de -20‰ a -34‰ (em média -27‰). As plantas de ciclo C4, em sua maioria monocotiledôneas, discriminam menos o <sup>13</sup>C e apresentam valores de δ<sup>13</sup>C<sub>PDB</sub> que variam de -9‰ a -17 (em média -13‰). Aproximadamente 85% de todas as espécies de plantas possuem o ciclo C3, sendo dominantes na maioria dos ecossistemas das regiões boreais aos trópicos. Assim, os intervalos de valores não se superpõem e os dois grupos diferem em média de cerca de 14‰ [108].

Desta forma, plantas e animais possuem teores de <sup>14</sup>C significativamente menores do que a atmosfera, o que causa distorções na determinação da idade radiocarbônica. Tal fato, denominado de fracionamento isotópico, deve ser corrigido, a fim de que não sejam reproduzidas idades diferentes das reais.

A magnitude da distorção da idade produzida pelo fracionamento isotópico pode ser conhecida e quantificada em cada tipo de amostra pela medida dos isótopos estáveis de <sup>13</sup>C e <sup>12</sup>C e sua proporção. Isto é realizado através da extração de uma pequena quantidade do CO<sub>2</sub> gerado durante a combustão ou hidrólise ácida e a medição da razão <sup>13</sup>C/<sup>12</sup>C em relação ao padrão de espectrometria de massas PDB. Ao invés de se representarem diretamente as razões <sup>13</sup>C/<sup>12</sup>C, o fracionamento isotópico é mais convenientemente expresso como δ<sup>13</sup>C, que significa o desvio relativo da razão <sup>13</sup>C/<sup>12</sup>C da amostra comparado ao padrão internacional de carbonato originário de um fóssil marinho chamado Belemnite da Formação PeeDee (PDB), localizado na Carolina do Sul, Estados Unidos. É representado em partes por mil, segundo a equação 2.3:

$$\delta^{13}\text{C} = \left( \frac{R}{R_o} - 1 \right) \times 1000\text{‰} \quad (2.3)$$

onde: R – razão  $^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$  da amostra

$R_o$  – razão  $^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$  do padrão PDB

‰ – partes por mil

Alguns valores típicos de  $\delta^{13}\text{C}$  são mostrados na tabela 2.1. O elevado valor reflete a origem marinha do material. A utilização deste padrão (PDB), portanto, resulta num número bem maior de valores negativos para materiais naturais.

Tabela 2.1. Valores de  $\delta^{13}\text{C}$  na natureza [10].

<b>Material</b>	<b><math>\delta^{13}\text{C}</math> (‰)</b>
Carbonatos marinhos	0 (-4 a +4)
CO <sub>2</sub> atmosférico	-9 (-11 a -7)
Grãos, sementes, milho	-10 (-13 a -7)
Organismos marinhos	-15 (-19 a -11)
Colágeno do osso, celulose	-20 (-24 a -18)
Grãos (trigo, aveia, arroz, etc)	-23 (-27 a -19)
Madeira recente, carvão vegetal	-25 (-30 a -20)
Folhas de árvore, trigo, palha	-27 (-32 a -22)

Estes valores são posteriormente utilizados no cálculo da idade de radiocarbono e do erro, para corrigir o fracionamento isotópico na natureza. A correção pelo  $^{13}\text{C}$  é possível, uma vez que são proporcionais as fixações de  $^{14}\text{C}$  e  $^{13}\text{C}$ , sendo o grau do fracionamento isotópico na razão  $^{14}\text{C}/^{12}\text{C}$  aproximadamente o dobro da razão  $^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$ .

### 2.2.1.3 Efeito Reservatório

O conhecimento da origem e distribuição do  $^{14}\text{C}$  nos vários compartimentos ambientais é de fundamental importância para aplicações confiáveis de datação por

radiocarbono. Assim como a atmosfera, a biosfera terrestre e os oceanos armazenam carbono, e podem, portanto, ser considerados reservatórios de carbono de diferentes concentrações. No caso dos oceanos, o radiocarbono entra devido à dissolução do dióxido de carbono através da interface ar / oceano e a taxa deste processo não é uniforme em todo o mundo, com a concentração de  $^{14}\text{C}$  sendo variável [109]. A mistura de corpos aquáticos com concentrações variadas de  $^{14}\text{C}$  contribui para a sua heterogeneidade nos oceanos. Quando as correntes de águas superficiais viajam para as regiões polares, tornam-se mais frias e densas, afundando-se na coluna de água [110] [111]. Essa massa de água pode levar longos períodos para atravessar os oceanos profundos, durante os quais ocorre o decaimento radioativo do  $^{14}\text{C}$ , antes de surgir e se misturar com as águas superficiais. As águas superficiais possuem atividade  $^{14}\text{C}$  enriquecida em relação às águas profundas mas empobrecidas em relação à atmosfera.

Assim, as idades de radiocarbono obtidas para amostras terrestres e marinhas contemporâneas não são diretamente comparáveis. As amostras desenvolvidas em ambientes marinhos exibem idades radiocarbônicas mais antigas causadas pela captação de  $^{14}\text{C}$  que já sofreu decaimento radioativo devido ao longo tempo de residência em oceanos profundos; o chamado "efeito de reservatório marinho" [112] [113] [114]. Em ambientes estuarinos, o cenário é ainda mais complexo devido à influência da entrada de água doce e da dinâmica oceânica. Por exemplo, o carbono derivado do fluxo do solo pode levar ao aumento ou diminuição das correções do reservatório, dependendo se há fontes modernas ou antigas de carbonato na bacia do rio [115] [116]. Nos casos em que a geologia circundante é caracterizada por estratos carbonáticos, o carbono esgotado pode ser dissolvido pelas águas subterrâneas, levando a um considerável deslocamento do efeito reservatório. Mesmo na ausência de estratos de calcário, quando o conteúdo de  $^{14}\text{C}$  das águas subterrâneas está próximo da biosfera terrestre, a adição de escoamento para o reservatório marinho terá grande impacto no sinal marítimo de  $^{14}\text{C}$  [117]. Portanto, os reservatórios estuarinos podem ser muito complexos, e sua influência deve ser levada em conta ao analisar amostras de regiões próximas.

A média global para o efeito reservatório para águas superficiais é de  $R = 405 \pm 22$  anos [118]. Por simplificação, adota-se normalmente o valor de 400 anos na estimativa do efeito reservatório. O parâmetro  $\Delta R$  mede o desvio do efeito do reservatório marinho local em relação ao efeito global do reservatório marinho ( $R$ ). Além de ser uma importante correção das idades  $^{14}\text{C}$  das amostras marinhas [119],  $\Delta R$  também pode ser usado como uma indicação do efeito de ressurgência. Valores positivos altos podem ser

correlacionados a eventos de ressurgência fortes, enquanto valores de  $\Delta R$  baixos ou negativos correspondem a eventos de ressurgência fracos ou inexistentes [120]. Por esta razão, sempre que forem feitas medições  $^{14}\text{C}$  em material influenciado pelo mar, o  $\Delta R$  deve ser considerado para corrigir o efeito do reservatório marinho. O  $\Delta R$  pode ser tanto positivo quanto negativo, dependendo do clima e condições oceanográficas locais como correntes oceânicas, ressurgência de águas profundas, influxo de água doce, condições atmosféricas e de vento, o que requer a necessidade de estudos regionais para obter informações sobre sistemas específicos [18].

Uma das maneiras para determinar o efeito do reservatório marinho é através da datação de amostras pareadas terrestres e marinhas de contextos arqueológicos contemporâneos [121] [116]. A diferença entre estas idades fornece o efeito de reservatório local que, subtraindo do efeito global do reservatório, resulta no valor de  $\Delta R$  [122]. Uma vez calculado, o valor de  $\Delta R$  pode ser aplicado às curvas de calibração marinha, obtendo-se idades calibradas de amostras de origem marinha. Os valores de  $\Delta R$  para moluscos marinhos da mesma região podem diferir de acordo com a espécie, habitat e/ou substrato [123] [124] [125].

### **2.3 Apresentação das Datas Radiocarbono**

A terminologia adotada internacionalmente para a apresentação das datas radiocarbono é a “anos BP” (*Before Present*) ou , no Brasil, “anos AP” (Antes do Presente), sendo, geralmente, normalizada pelo  $\delta^{13}\text{C}$ . As datas calibradas devem ser apresentadas sob a forma “anos cal AP”. Elas podem também ser transformadas em “datas calendário”, devendo ser apresentadas sob a terminologia “BC” (antes de Cristo) ou “AD” (“Anno Domini, ou seja, depois de Cristo). A transformação das datas calendário em datas calibradas pode ser feita simplesmente somando 1950 anos à data calendário BC ou subtraindo a data calendário AD de 1950, e vice versa. As datas calibradas são normalmente apresentadas com o intervalo de confiança de 2 sigmas ( $\sigma$ ). Segue exemplo na tabela 2.2.

Tabela 2.2 Apresentação de datas hipotéticas de conchas e carvões, suas datas calibradas e transformações das datas calibradas em datas calendário. A calibração das datas das conchas foi feita considerando-se uma correção de efeito reservatório “global” para águas oceânicas superficiais. A calibração foi feita utilizando-se o programa OxCal.

Material datado	Data convencional	Data calibrada (2σ)	Data calendário (2 σ)
Carvão	1000 ± 50 AP	980 – 790 cal AP	970 – 1160 AD
Cochas	1000 ± 50 AP	650 – 500 cal AP	1300 – 1450 AD
Carvão	5000 ± 100 AP	5920 – 5480 cal AP	3970 – 3530BC
Cochas	5000 ± 100 AP	5570 – 5030 cal AP	3620 – 3080BC

## 2.4 Cálculo da Idade Radiocarbônica

Segundo STUIVER e POLACH [9] em 1977, a idade convencional radiocarbônica de uma amostra é calculada assumindo que o nível de  $^{14}\text{C}$  na atmosfera seja independente do transcorrer dos anos. A atividade específica (atividade por grama de carbono) deste hipotético nível de carbono atmosférico, após normalização para  $\delta^{13}\text{C} = -25 \text{ ‰}$ , é por definição igual à atividade específica do padrão absoluto internacional. Sendo assim, segundo o decaimento radioativo, a idade convencional é calculada pela equação:

$$A = A_0 e^{-\lambda t} \quad (2.4)$$

Onde a constante de decaimento  $\lambda$  é determinada por:

$$\lambda = \frac{0,693}{t_{1/2}} \quad (2.5)$$

Por convenção internacional, utiliza-se até hoje o valor da meia vida do  $^{14}\text{C}$  de 5568 anos determinado na década de 50, que sabidamente apresenta um erro da ordem de 3%.

Determinando-se  $t$ , tem-se a equação:

$$t = -\frac{1}{\lambda} \ln \frac{A}{A_0} \quad (2.6)$$

Como não se conhece o valor de  $A_0$ , a fim de evitar que cada laboratório adotasse um valor, considerou-se como se fosse a atividade de um padrão de referência. Substituindo-se o valor de  $\lambda$  e, sendo a idade  $^{14}\text{C}$  convencional calculada com base em 95% da atividade normalizada a  $-25\text{‰}$  para fracionamento isotópico do padrão, ácido oxálico distribuído pela NIST (ex NBS), e reportada em anos AP, sendo o presente o ano de 1950, chega-se a equação :

$$t = -8033 \ln \frac{A_n \text{ (em 1950)}}{A_{on} \text{ (em 1950)}} \quad (2.7)$$

onde:  $A_n$ — atividade específica da amostra normalizada (cpm/g C)

$A_{on}$ —atividade específica normalizada do padrão ácido oxálico (cpm/g C)

t - tempo decorrido, em anos, desde que a amostra foi removida da condição de equilíbrio com o reservatório de  $^{14}\text{C}$

As medidas das atividades de  $^{14}\text{C}$  da amostra e do padrão não são, na verdade, feitas no ano de 1950. Porém, a razão entre as mesmas não muda com o tempo. Permanece igual à razão de 1950 porque tanto a amostra quanto o ácido oxálico perdem seus  $^{14}\text{C}$  na mesma proporção. Desde que as medidas das atividades sejam feitas simultaneamente, a idade calculada pela equação 2.7 é um número fixo e independente do ano da medição, implicando sempre em idade anterior a 1950 AD (Depois de Cristo), isto é, 1950 AD é igual a 0 anos AP.

A atividade específica normalizada da amostra é calculada através da equação:

$$A_n = A \left[ 1 - \frac{2(\delta^{13}\text{C} + 25)}{1000} \right] \quad (2.8)$$

onde:

$A_n$ — atividade específica normalizada da amostra (cpm/g C)

A—atividade específica líquida da amostra (cpm/g C)

$\delta^{13}\text{C}$ — fracionamento isotópico da amostra em relação ao padrão PDB

E a atividade específica normalizada do padrão é calculada por:

$$A_{0n} = 0,95 A_0 \left[ 1 - \frac{2 (\delta^{13}C_0 + 25)}{1000} \right] \quad (2.9)$$

onde:

$A_{0n}$  – atividade específica normalizada do padrão de ác. oxálico (cpm/g C)

$A_0$  – atividade específica líquida do padrão de ácido oxálico (cpm/g C)

$\delta^{13}C_0$  – fracionamento isotópico da amostra em relação ao padrão PDB, que é igual a 19‰

A incerteza associada à medida é calculada da seguinte forma:

$$\sigma(t) = 8033 \left[ \frac{\sigma A_n^2}{A_n^2} + \frac{\sigma A_{0n}^2}{A_{0n}^2} \right]^{1/2} \quad (2.10)$$

Onde:

$\sigma A_n$  – desvio padrão da atividade específica normalizada da amostra

$\sigma A_{0n}$  – desvio padrão da atividade específica normalizada do padrão

$A_n$  – atividade específica normalizada da amostra

$A_{0n}$  – atividade específica normalizada do padrão

As idades calculadas segundo a equação 2.7 são denominadas de idades radiocarbônicas convencionais, o que implica em:

- suposição de que o nível atmosférico de  $^{14}C$  tenha sido sempre constante;
- uso do valor desatualizado de 5568 anos para a meia vida do  $^{14}C$ ;
- uso do ácido oxálico (direta ou indiretamente) como padrão;
- normalização das concentrações isotópicas para  $\delta^{13}C = -25‰$  em relação ao padrão PDB;
- o uso do ano de 1950 como ano “presente”.

Uma vez que o padrão de ácido oxálico não se encontra mais disponível comercialmente, ao longo dos anos outros padrões foram produzidos, mas sempre com

suas atividades relativas ao padrão internacional estipulado. Esta relação é denominada de percentagem de carbono moderno (pMC), sendo expressa pela seguinte equação:

$$pMC = \frac{A}{A_p} \times 100\% \quad (2.11)$$

Onde:

A – atividade específica do padrão secundário

A<sub>p</sub> – atividade específica do padrão moderno (ácido oxálico)

Na tabela 2.3, estão alguns padrões secundários utilizados e os respectivos valores de pMC.

Tabela 2.3 Padrões secundários utilizados em datação e os respectivos valores de pMC.

<b>Padrão</b>	<b>Material</b>	<b>δ<sup>13</sup>C (‰)</b>	<b>pMC</b>
OxII (SRM 4990 C)	Ácido oxálico	-17,8	134,08
AIEA-C6	Sacarose	-10,8	150,61
AIEA-C7	Ácido oxálico	-14,5	49,53
AIEA-C8	Ácido oxálico	-18,3	15,03

Conforme o padrão secundário utilizado no sistema de datação, a idade radiocarbônica é calculada entrando com o respectivo valor de pMC na equação, a fim de normalizar as atividades em relação ao padrão internacional moderno.

Valores de porcentagem de carbono moderno superiores a 100% indicam a presença de carbono proveniente de explosões nucleares, chamado de carbono “fallout”, onde material orgânico recente foi incorporado na amostra após os testes nucleares da década de 50 [10].

## 2.5 Calibração das Idades Radiocarbono

A calibração das idades radiocarbono calculadas tem como objetivo corrigir os resultados para qualquer forma de erro introduzido pelo modelo teórico e pelas

convenções estabelecidas. Essa correção é feita comparando-se os valores das datações radiocarbônicas obtidos para certas amostras datadas por técnicas específicas como os anéis de árvores (dendrocronologia) e corais e espeleotemas (U e Th).

A calibração baseada em árvore-anel, que é um produto de muitas décadas de trabalho por vários grupos de pesquisa, abrange os últimos 13900 anos cal AP [118]. Como são raras as árvores acima deste período, utilizam-se datações U e Th de corais e espeleotemas para alcançar os 50000 anos cal AP. Com isso, utilizando seres vivos que tenham vivido ao mesmo tempo e na mesma atmosfera das amostras datadas, elimina-se o problema de não se conhecer a concentração isotópica atmosférica real ao longo do tempo.

O reservatório de carbono atmosférico apresenta, além das oscilações verificadas ao longo do tempo, uma diferença na concentração isotópica dos hemisférios. Como o banco de dados de idades de radiocarbono para amostras de idades conhecidas utilizado para a calibração tem por base medidas de amostras coletadas no hemisfério Norte, a calibração de idades de amostras coletadas no hemisfério Sul deve ser feita após uma correção para a diferença de  $^{14}\text{C}$  atmosférico entre os hemisférios [118].

No caso de amostras marinhas, a calibração visa corrigir as idades não apenas para variações na concentração isotópica atmosférica, que afeta a concentração isotópica no reservatório marinho, mas também para diferenças causadas pelo efeito reservatório, onde ocorre uma diminuição da concentração de  $^{14}\text{C}$  gerando datações mais antigas do que deveriam. Amostras da superfície apresentam uma diferença em média de 400 anos em relação a amostras atmosféricas e essa diferença aumenta com a profundidade [118].

Os dois programas mais comumente utilizados para a calibração das idades radiocarbônicas são o OxCal [126] e o Calib [127]. O OxCal, em sua versão mais recente (4.2) [126], foi o utilizado neste trabalho. Estes programas contêm bancos de dados de diversos trabalhos de pesquisas de calibração radiocarbônica que são organizados em curvas conforme a região, o reservatório e a faixa de idade. A saída de calibração é um intervalo de possíveis idades calendário que corresponde à idade  $^{14}\text{C}$  calculada a partir da concentração de  $^{14}\text{C}$  medido. Muitas vezes, vários intervalos correspondem à concentração medida. Novas versões são geradas onde se incluem mais dados e/ou modifica-se o tratamento estatístico dos mesmos, a fim de incrementar a precisão e exatidão das calibrações

A figura 2.1 apresenta o exemplo da calibração de uma amostra de carvão (IRD-040) usando o OxCal 4.3, curva SHCal13 [126] com datação radiocarbônica de  $(2310 \pm$

70) anos AP. O intervalo de calibração, com  $2\sigma$  de erro, corresponde a 95,4% de confiabilidade.

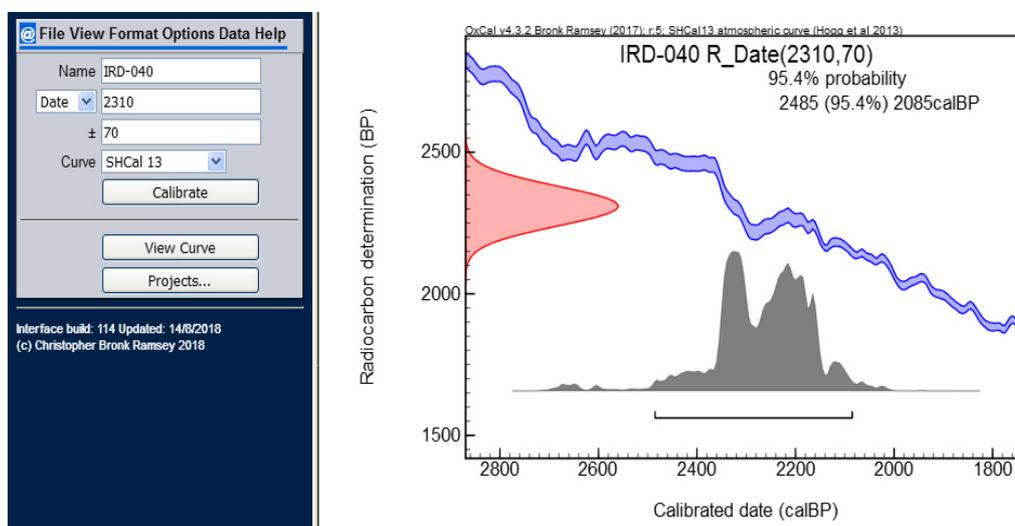


Figura 2.1 Exemplo de calibração de amostra de carvão: faixa da curva de calibração (azul), distribuição Gaussiana da Idade convencional (vermelho) e distribuição Bayesiana da Idade calibrada (preto).

Devido ao caráter empírico das curvas de calibração e aos possíveis tratamentos estatísticos dados aos pontos, às interpolações e aos erros, as datas calibradas podem sofrer variações. Portanto, é importante relatar além a idade calibrada, a idade convencional, possibilitando qualquer comparação futura [118].

## 2.6 Técnicas para Medida de $^{14}\text{C}$

A medida de  $^{14}\text{C}$  pode ser feita pela detecção das partículas  $\beta$  resultantes do seu decaimento, ou pela contagem dos átomos de  $^{14}\text{C}$  através da espectrometria de massa com acelerador (AMS).

Os métodos baseados no decaimento (convencionais), como contadores proporcionais e cintilação em meio líquido, possuem limitações que surgem principalmente em razão da meia vida longa do  $^{14}\text{C}$  e da baixa energia máxima da radiação  $\beta$  emitida, que é de 156 keV. Estas propriedades das partículas  $\beta$  originárias do decaimento fazem com que seja requerido um dispositivo de medição com baixa

radiação de fundo e alta sensibilidade, juntamente com a mais alta pureza possível da amostra [128].

As duas técnicas diferem principalmente quanto ao tempo de realização, onde a espectrometria de massa com acelerador é bem mais rápida, e à quantidade necessária de amostra, sendo que a espectrometria de massa trabalha com uma quantidade inferior na ordem de 1000 vezes à quantidade dos métodos convencionais. As limitações da espectrometria de massa estão nos elevados valores do equipamento e manutenção.

### **2.6.1 Cintilação em Meio Líquido**

O método da cintilação em meio líquido vem sendo utilizado desde os anos 1950 para medida de radionuclídeos, sendo usado principalmente na detecção de partículas alfa e beta, mas pode também incluir raio gama de baixa energia, raios X e emissão de elétrons Auger.

O princípio básico consiste na detecção de luz fluorescente ou fótons produzidos pelos compostos orgânicos do coquetel cintilador quando bombardeado por radiação nuclear da amostra.

O coquetel cintilador utilizado para mistura com a amostra constitui-se de solventes orgânicos e compostos chamados de cintiladores. Quando ocorre a emissão da partícula pela amostra, esta interage com o solvente orgânico, presente em alta concentração no coquetel, havendo a absorção da energia liberada no processo de decaimento nuclear e formação de uma molécula orgânica ativada que transfere a energia para as moléculas do cintilador, tornando-as excitadas. Para voltarem ao estado original, estas moléculas perdem energia pela emissão de fótons de luz que são captados por um tubo multiplicador de fótons (PMT) e convertidos em elétrons quando há a colisão do fóton com o foto-catodo, localizado na face interna do tubo. Por meio de dinodos carregados positivamente, estes elétrons são ampliados e, com o incremento da voltagem, acelerados resultando numa avalanche de elétrons e consequente ampliação do pulso, coletado no anodo. A ampliação do pulso é necessária, visto que a luz produzida geralmente é muito fraca. Os pulsos são convertidos de analógico para digital e classificados com base na altura por meio da análise da altura do pulso (PHA) ou análise de multicanal (MCA).

Dois tubos fotomultiplicadores são utilizados com o objetivo da coincidência na detecção da luz e da coincidência na composição do pulso, distinguindo assim a radiação de fundo (*background*) daquela realmente emitida pela amostra. Os processos de decaimento e cintilação são muito rápidos, de 2 a 10 ns. Todos os eventos, captados pelos dois PMTs, que ocorrerem em 18 ns serão considerados verdadeiros.

Fatores intrínsecos, como a própria solução da amostra e do coquetel de cintilação, e fatores externos, como o *background*, podem interferir na leitura e provocar atenuação ou valores superestimados.

A atenuação da contagem no meio líquido é um fenômeno conhecido como *quench*. Ocorre quando a solução da amostra absorve a energia da partícula ou os fótons de luz que são produzidos no coquetel cintilador. O *quench* pode ser originado pela presença de compostos químicos no coquetel cintilador (atenuação química) ou pela presença de substâncias coloridas na amostra (atenuação de cor).

O mais comum é a atenuação química, onde ocorre a absorção da energia liberada, em decorrência do decaimento, pelos componentes do cintilador, antes mesmo da produção de luz. A atenuação de cor ocorre em amostras que apresentem cor no visível e, por este motivo, há a absorção de fótons de luz antes de serem detectados e quantificados nos PMTs.

Em suma, a atenuação química absorve energia do decaimento nuclear e a atenuação de cor absorve fótons de luz depois do processo de cintilação. Esses dois processos reduzem o número de contagem da amostra. Existem meios para redução do *quench*, que dependerá de fatores como a escolha do coquetel cintilador, as quantidades utilizadas de coquetel cintilador/amostra, o preparo das amostras etc.

Outro fator de interferência na leitura é a radiação de fundo (*background*), que é definida como a contagem proveniente de qualquer radiação externa da amostra, como ruído do instrumento, radiação ambiental ou cósmica.

O *background* é determinado pela leitura de um frasco contendo o coquetel cintilador e todos os constituintes da preparação da amostra, exceto o radionuclídeo de interesse. Com isso, consegue-se reproduzir o mesmo nível de *quench* da amostra.

É possível diminuir a influência do *background* e, com isso, contribuir para uma melhor análise. Para tal, deve-se fazer uso de modernos equipamentos de cintilação em meio líquido que possuam recursos como proteção ativa e passiva, discriminação eletrônica do pulso e resolução do tempo de contagem, além de seguir bons procedimentos na análise, como as escolhas da melhor região de contagem, do frasco e

da sua proteção e das melhores condições ambientais para garantir a estabilidade do equipamento, além de outros.

O principal método de medição de  $^{14}\text{C}$  por cintilação em meio líquido é o método da síntese benzênica, o qual envolve a conversão do carbono da amostra em benzeno, através de uma série de etapas [129].

## 2.6.2 Espectrometria de Massa com Acelerador (AMS)

A espectrometria de massa com acelerador combina a alta eficiência da espectrometria de massa com a excelente discriminação contra as interferências isobáricas e moleculares. Esta técnica de medida associa o uso de aceleradores de partículas de altas energias a analisadores de massa magnéticos e eletrostáticos.

O espectrômetro de massa com acelerador é uma extensão de um espectrômetro de massa tradicional (figura 2.2).

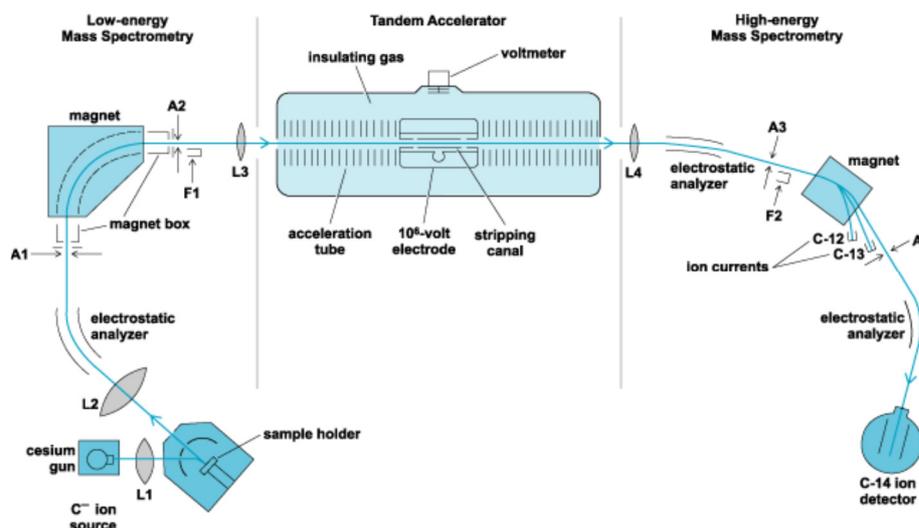


Figura 2.2 Esquema de um espectrômetro de massa com acelerador.

O princípio da técnica consiste em bombardear a amostra com fonte de íons, que funciona sob alto vácuo, gerando corrente negativa de íons provinda da amostra. Os íons são então acelerados com energia da ordem de MeV e um campo magnético é usado para separação da massa antes da detecção da partícula. A produção da corrente negativa de íons e o processo de aceleração eliminam as maiores interferências dos isóbaros atômicos e moleculares do  $^{14}\text{C}$ , que são o  $^{14}\text{N}$  e o  $^{13}\text{CH}$ .

A fonte de íons requer um alvo sólido e compacto. Para tal, o carbono das amostras deve ser extraído e convertido em carbono elementar (grafite), antes das análises. Após a conversão, as amostras são bombardeadas pela fonte de íons gerando uma corrente negativa de íons C, com energia inicial de 40 keV.

O injetor funciona como um filtro de massa, selecionando a massa que será injetada no acelerador, removendo isótopos e o isóbaro atômico  $^{14}\text{N}$  por não formar íons estáveis. Entretanto, neste primeiro filtro, não ocorre a remoção de isóbaros moleculares do  $^{14}\text{C}$ , como o  $^{12}\text{CH}_2^-$  e o  $^{13}\text{CH}^-$ .

No acelerador, os íons de carga negativa são acelerados no terminal *stripper*, localizado no centro, e passam por chapas finas que retiram elétrons pelo caminho produzindo íons de carga positiva. Neste estágio, os isóbaros são removidos. A voltagem no terminal é ajustada de forma a maximizar o campo para os átomos de carbono, adquirindo uma energia de 30 MeV.

Os íons que saem do acelerador em alta energia são separados por um campo magnético que defletirá  $^{12}\text{C}^{+4}$  mais do que  $^{13}\text{C}^{+4}$  e este mais do que  $^{14}\text{C}^{+4}$ .

O sistema de detecção nuclear consiste de um coletor de íons Faraday que mede a carga depositada, pela aplicação de um campo elétrico perpendicular ao percurso do íon. O número de pares íon-elétron é determinado em função da distância percorrida no detector, que é específica para cada isótopo.

O sistema é calibrado com padrões de composição isotópica conhecida, preparados de forma semelhante à amostra. Medidas de *background* devem ser sempre efetuadas a fim de se detectar qualquer contaminação, quer seja proveniente do instrumento ou do preparo da amostra.

## **2.7 Método de Preparação da Amostra para Medição da Atividade $^{14}\text{C}$ por Síntese Benzênica**

Trata-se de um dos métodos mais utilizados para a medida de baixos níveis de  $^{14}\text{C}$  [133]. Uma vez que o  $^{14}\text{C}$  encontra-se presente na natureza em concentrações muito baixas em relação ao  $^{12}\text{C}$  e por ser o  $^{14}\text{C}$  um emissor beta de baixa energia ( $E_{\text{max}}= 156$  keV), a técnica de preparação da amostra é extremamente importante para o sucesso da medida da atividade deste radionuclídeo. O método envolve a conversão do carbono

presente na amostra em um solvente bastante utilizado em cintilação em meio líquido e que contém 92% de carbono, que é o benzeno.

A síntese benzênica envolve as seguintes etapas:

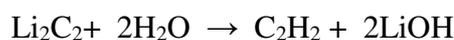
1) Produção de gás carbônico:



2) Produção do carbeto de lítio:



3) Produção de acetileno:



4) Trimerização do acetileno em benzeno:



Ao benzeno produzido a partir da amostra, é adicionado o coquetel de cintilação e realizada a medida do  $^{14}\text{C}$  por cintilação em meio líquido. A técnica detalhada será descrita na parte de Metodologia.

## 2.8 Espectrometria de Massa

A espectrometria de massa é uma técnica analítica que utiliza o movimento de íons em campos elétricos ou magnéticos para distingui-los conforme sua relação massa-carga. A técnica se baseia no fato de uma partícula carregada sofrer uma deflexão em sua trajetória, em função de sua massa/carga, ao passar por um campo magnético ou elétrico.

De maneira geral, um espectrômetro de massas é constituído de cinco partes principais: um sistema de entrada, uma fonte de íons, um analisador de massas, um detector de íons, e um sistema de processamento dos impulsos acusados pelo detector [130]. A figura 2.3 mostra um diagrama de blocos destes componentes principais dos espectrômetros de massa.

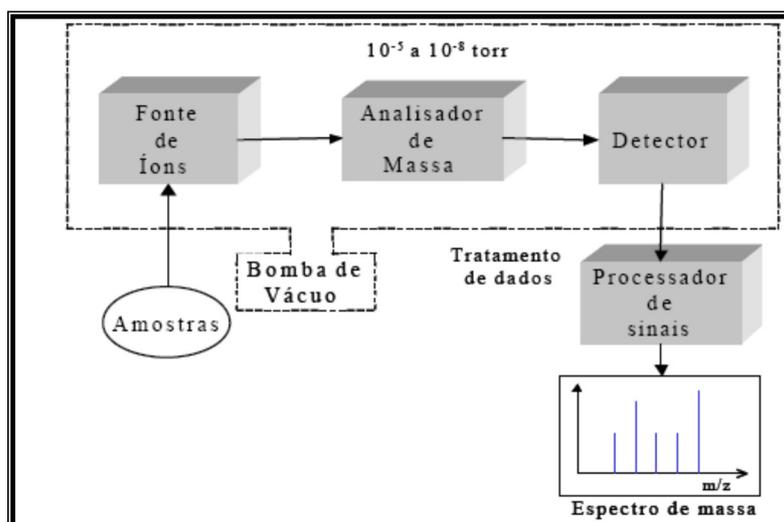


Figura 2.3 Esquema dos componentes básicos de um espectrômetro de massas.

O processo se inicia por um pré-sistema de condicionamento da amostra a fim de possa ser introduzida no corpo do espectrômetro propriamente dito. O passo seguinte consiste no bombardeamento do vapor do analito por um feixe de elétrons, ocorrendo a conversão dos componentes da amostra em íons (fonte de íons), que são imediatamente acelerados em direção ao analisador de massa. A fonte de íons para a espectrometria de massa deve demonstrar alta sensibilidade (ou baixo consumo de amostra), alta estabilidade e baixo espalhamento de energia do feixe iônico; e deve produzir correntes médias de íons maiores que 10-10A para resultados de maior precisão [130]. Desde o início do uso da espectrometria de massa, as fontes de impacto de elétrons e de ionização térmica para gases e sólidos, respectivamente, mostraram-se perfeitamente adaptadas a este propósito. Para análise multielementar simultânea de uma amostra, a ionização térmica é imprópria e deve ser substituída pela fonte de plasma indutivamente acoplada [130]. Esta fonte possui vantagens consideráveis sobre a de ionização térmica: pode tolerar níveis relativamente altos de impurezas, permite imediatas análises de amostra e pode ionizar eficientemente mais de 95% dos elementos da tabela periódica. A fonte de plasma indutivamente acoplada é a utilizada no presente trabalho.

O objetivo do analisador de massa é separar os íons que são produzidos na fonte, conforme a sua relação massa/carga ( $m/z$ ). As três principais características de um analisador de massa são: o limite de massa, a transmissão iônica e o poder de resolução em massa [131]. O limite de massa indica o maior valor de massa que pode ser medido, sendo geralmente expresso em daltons (Da) para um íon de carga unitária; a transmissão

é a razão entre o número de íons que chegam ao detector e os íons produzidos na fonte. O poder de resolução é a capacidade de gerar dois sinais distintos para dois íons com uma pequena diferença de massa.

Existem diversos tipos de analisador de massa, sendo os mais comuns os de quadrupolo, os de setor magnético e os analisadores de massa por tempo de voo [131]. Neste trabalho, para as determinações de razões metálicas foi utilizado o de quadrupolo; e para as razões isotópicas, o de setor magnético. No de quadrupolo, um campo quadrupolo é formado por quatro barras paralelas às quais aplica-se um campo elétrico oscilante que afeta o percurso dos íons viajando pelo trajeto centralizado entre as quatro barras. Para uma dada voltagem, somente os íons de uma relação massa/carga determinada podem passar através do quadrupolo, enquanto os outros colidem com as barras. Ao variar os sinais elétricos a um quadrupolo, pode-se variar a faixa da relação massa/carga transmitida, possibilitando uma varredura espectral. No de setor magnético, os íons são submetidos a um campo magnético perpendicular à sua trajetória, percorrendo um caminho circular e, como possuem praticamente a mesma energia cinética, os de maior massa percorrem trajetórias com curvaturas menores e os de menores massas percorrem trajetórias com curvaturas maiores [130].

O sistema de recolhimento de íons mede a abundância relativa de razões massa/carga. Diferentes tipos de detectores ou coletores de íons são disponíveis para espectrômetros de massas. Os mais usados são os coletores Faraday e o multiplicador de elétrons. Os impulsos elétricos produzidos pelos detectores são amplificados, conformados e processados por um computador. Um sistema de altíssimo vácuo é necessário para que os íons alcancem o detector sem sofrer colisão com outras moléculas gasosas em seus percursos. Essas colisões poderiam ocasionar o desvio da trajetória dos íons ou a alteração de sua carga ou ainda reações indesejadas que complicariam o entendimento do espectro [131].

### **2.8.1 Espectrometria de Massa de Razões Isotópicas (EMRI)**

O espectrômetro de massa de razões isotópicas difere da espectrometria de massa convencional por possibilitar a obtenção de medidas altamente precisas de abundâncias relativas de isótopos estáveis em uma amostra. Esta precisão é alcançada graças à comparação permanente entre a razão isotópica do composto a medir e a razão isotópica

de um composto de referência. Além disso, os campos aplicados nestes aparelhos são constantes, garantindo deste modo um rendimento de ionização também constante. A detecção por multicoletores de Faraday que detectam simultaneamente todos os íons de isótopos de razões  $m/z$  diferentes (por exemplo, 44, 45 e 46 para  $^{12}\text{C}^{16}\text{O}_2$ ,  $^{13}\text{C}^{16}\text{O}_2$  ou  $^{12}\text{C}^{16}\text{O}^{17}\text{O}$  e  $^{12}\text{C}^{18}\text{O}^{16}\text{O}$ ) contribui largamente para a precisão da medida, já que todas as variações ao nível da fonte afetam do mesmo modo cada um dos isótopos [132].

Na EMRI, o analito deve ser convertido em um gás, tal como hidrogênio, gás carbônico, nitrogênio e monóxido de carbono, isotopicamente representativo da amostra original. A conversão em gás se dá por meio de reações de combustão, pirólise ou equilíbrio, sendo o gás formado inserido no espectrômetro de massas para separar as formas isotópicas do(s) elemento(s) de interesse [132].

Existem duas técnicas de introdução da amostra para a fonte de íons: os espectrômetros que utilizam o sistema de dupla entrada (DE-EMRI) e os de fluxo contínuo (FC-EMRI). O sistema duplo possui uma válvula de comutação que permite uma análise rápida e consecutiva entre duas amostras de gases (amostra e material de referência) em poucos segundos. No sistema automatizado de fluxo contínuo, existe um fluxo de gás de arraste (Hélio ultra puro) que carrega o gás produzido até a entrada do espectrômetro. O gás padrão pode ser injetado antes, depois, ou intercalado com a série de medições das amostras. Neste sistema, há a possibilidade de se fazer interface com outras técnicas de separação, como a análise elementar (AE), a cromatografia gasosa (CG) e a cromatografia líquida (CL) [132]. Neste trabalho, foi utilizado um sistema Gas Bench II acoplado ao espectrômetro de massas, que é um sistema para produção, preparação e purificação do gás a ser injetado no espectrômetro. É constituído por válvulas para injeção do gás da amostra, do hélio e dos gases de referência, por armadilhas para a retirada de umidade e por uma coluna cromatográfica para a separação das espécies.

As moléculas do gás são introduzidas na fonte de íons, onde são ionizadas. Em EMRI, a técnica de ionização utilizada é a ionização eletrônica (EI), em que as moléculas são ionizadas pelo bombardeio, sob vácuo, com elétrons acelerados. Os elétrons são emitidos por um filamento de tungstênio, irídio ou rênio, aquecido pela passagem de uma corrente elétrica. Os cátions produzidos são acelerados em um campo elétrico de alta voltagem, colimados por um sistema de estreitas fendas para o analisador de massas de setor magnético, onde a combinação dos campos elétricos e magnéticos faz com que os íons sejam diferentemente defletidos em trajetória circular,

permitindo a separação dos mesmos por meio da razão  $m/c$ . Após passar pelo campo magnético, os íons separados são detectados por um multicoletor de copos de Faraday, os quais são posicionados ao longo do plano focal do espectrômetro de massas. O feixe de íons transfere suas cargas para o eletrodo coletor no momento do impacto. O eletrodo coletor é ligado a um amplificador e as correntes resultantes são amplificadas para poderem ser registradas [133]. Os íons de massas 46/44 fornecem a razão  $^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$  e os íons de massas 45/44 produzem a razão  $^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$  do  $\text{CO}_2$ .

Resumindo, são as seguintes as etapas para a obtenção de um espectro de EMRI:

- Introdução do gás (amostra);
- Ionização eletrônica;
- Separação dos íons por um campo eletromagnético em função da massa/carga,  $m/z$ ;
- Detecção dos íons de massa diferente pelo multicoletor de copos de Faraday;
- Produção de um sinal elétrico.

A figura 2.4 mostra o princípio de funcionamento de um espectrômetro de massas de razão isotópica evidenciando os dois mecanismos de introdução de amostra.

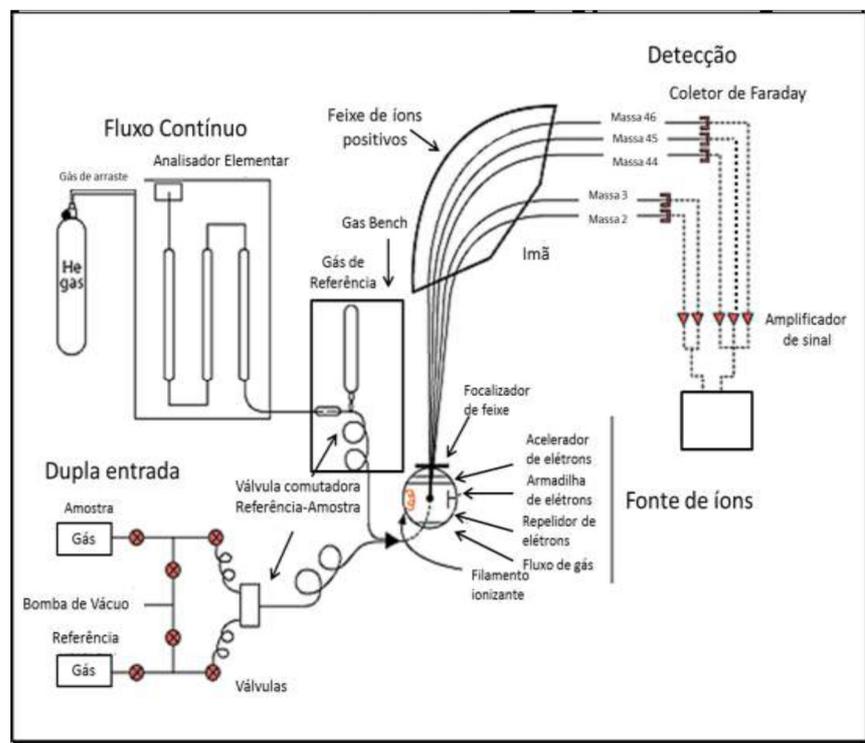


Figura 2.4 Princípio de funcionamento do EMRI, ilustrando os dois conceitos de introdução de amostra (adaptado de CLARK e FRITZ, 1997).

## 2.8.2 Espectrometria de Massa com Plasma Indutivamente Acoplado – ICP-MS

A espectrometria de massa com fonte de plasma indutivamente acoplado (ICP-MS) é uma técnica analítica bastante sensível para análise multielementar e isotópica, tendo sido usada para a determinação de elementos traço em várias amostras de diversas áreas, incluindo ambiental, geológica, metalúrgica, semicondutora, petroquímica e biomédica. Um dos principais benefícios que levou ao uso generalizado do ICP-MS tem sido a sua ampla cobertura elementar e excelentes limites de detecção ( $\mu\text{g/L}$  e  $\text{ng/L}$ ) para uma série de elementos os quais são difíceis de se medir por uma técnica mais simples alternativa. Tanto o preparo como a introdução de amostras para o ICP-MS são relativamente simples. O ICP-MS muitas vezes tem sido capaz de substituir as técnicas de espectrometria de emissão óptica com plasma indutivamente acoplado (ICP-OES), espectrometria de absorção atômica com atomização eletrotérmica em forno de grafite (GFAAS), gerador de hidretos e fluorescência [134].

Os valores de leitura encontrados no ICP-MS dependem de uma série de processos que envolvem a conversão da amostra líquida em aerossol, transporte do aerossol ao plasma indutivamente acoplado (ICP), produção de íons elementares no plasma e transporte dos íons do plasma ao detector do espectrômetro de massa. A amostra, na forma líquida, é nebulizada para produzir um aerossol; o aerossol é pulverizado na câmara de spray que remove eficientemente grandes gotas e limita a quantidade total de solvente que entra no ICP. O aerossol é transportado ao plasma por fluxo de argônio. Na alta temperatura dentro do plasma (aproximadamente 8000 K), o aerossol sofre dessolvatação e evaporação. A partícula é, então, vaporizada. O vapor é atomizado e ionizado. O vapor, átomos e íons viajam através do plasma, passam através de dois pequenos orifícios circulares, conhecidos como *sampler cone* e *skimmer cone*, que separam a atmosfera do plasma da câmara de vácuo do espectrômetro de massa e têm a função de direcionar os íons para o analisador de massas. Uma pequena fração do feixe de íons é centrada em direção ao espectrômetro de massa e somente alguns dos íons com massa apropriada atingem o detector e são contados. Os principais componentes de um ICP-MS tipo quadrupolo se encontram na figura 2.5.

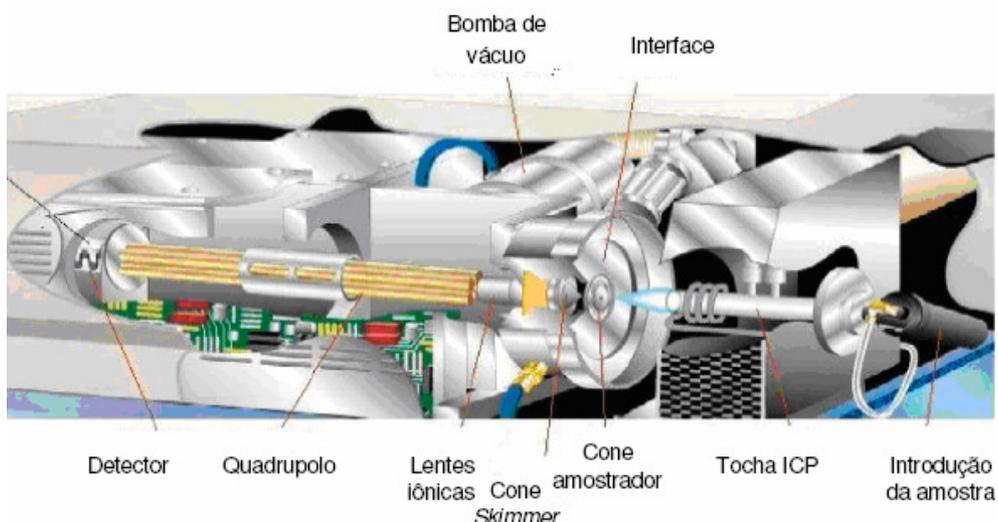


Figura 2.5 – Principais componentes de um ICP-MS tipo quadrupolo (TEIXEIRA 2007).

Os efeitos de matriz ocorrem porque os sólidos totais dissolvidos podem provocar depósitos sólidos sobre os cones. Estes depósitos podem se formar quando soluções com teores de sólidos totais dissolvidos superiores a 1% - 2 % (m/v) são aspiradas continuamente. Tais depósitos podem causar a supressão na corrente de íons das espécies do analito, podendo acarretar uma diminuição da sensibilidade [135]. Além das interferências não espectrais, existem as espectrais, que podem ser divididas em duas categorias, dependendo de sua origem. Na primeira categoria, incluem-se as causadas por sobreposição de sinais de isótopos de elementos diferentes com a mesma relação massa/carga e, na outra, incluem-se as interferências causadas por íons com carga dupla ou íons poliatômicos.

A separação química prévia dos analitos tem a vantagem de reduzir, ou mesmo eliminar, tanto as interferências espectrais como as não espectrais. Métodos de separação são amplamente empregados em determinações por ICP-MS [135].

Sistemas de introdução de amostra estão disponíveis para amostras gasosas, líquidas e sólidas. Os principais sistemas de introdução de amostras líquidas são os nebulizadores, que podem ser pneumático de fluxo cruzado (CF), pneumático concêntrico, tipo Babington, ultrassônico (USN), termo-spray, nebulizador microconcêntrico e outros. No presente trabalho, são usados os do tipo pneumático de fluxo cruzado e o ultrassônico.

O tipo mais comum de nebulizador para a produção de aerossol da amostra é o nebulizador pneumático, o qual apresenta diferentes formatos. Possuem como

característica comum o uso da força de um fluxo de gás, passando através de um orifício ou tubo capilar, para criar microgotas da amostra líquida. Estas microgotas são transportadas ao plasma, pelo fluxo de gás de escoamento, para decomposição, atomização e ionização.

O nebulizador pneumático de fluxo cruzado consiste de dois tubos capilares, geralmente feitos de vidro ou quartzo, posicionados perpendicularmente um ao outro de modo que o fluxo de gás de um gera uma pressão diferencial capilar na extremidade, ocorrendo uma aspiração natural da solução do outro tubo capilar. A eficiência e a performance do processo de geração de aerossol é altamente dependente do alinhamento dos dois tubos capilares. A distribuição do tamanho das gotas é usualmente muito grande para aerossóis gerados por este tipo de nebulizador. A energia resultante do fluxo de gás perturba o líquido e o resultado é a geração de aerossol na extremidade do capilar. Melhores resultados são obtidos forçando a passagem da solução da amostra pelo nebulizador, utilizando-se de uma bomba peristáltica. O bombeamento minimiza variações na taxa de alimentação de amostra, devido à variabilidade da sua viscosidade e de sua tensão superficial.

Uma vez que a solução da amostra deve passar através de um dos capilares do nebulizador, pode resultar num entupimento parcial ou bloqueio provenientes de partículas em suspensão ou precipitação de altas concentrações de sais dissolvidos, resultantes da evaporação do solvente. Isto pode ser um problema potencial, porque o bloqueio parcial pode resultar numa inibição irreprodutível da formação de aerossol. Este decréscimo na produção de aerossol resulta em uma perda variável de sensibilidade que pode não ser evidente para o analista.

O nebulizador ultrassônico é um dispositivo bastante utilizado quando se requer maior sensibilidade nas aplicações analíticas. Consiste de um transdutor de cristal que é impulsionado por um gerador ultrassônico operando a uma frequência de 200 kHz a 10 MHz. A amostra é enviada à superfície frontal do transdutor através de um tubo provindo da bomba peristáltica. Um aerossol é formado pela sondas longitudinais que permanecem na superfície do transdutor de cristal. Quando a amplitude da onda é grande o suficiente para perturbar o filme de solução depositada na superfície do transdutor, um aerossol é gerado, o qual é removido do nebulizador pelo fluxo de argônio.

Uma vez que a taxa de produção de aerossol é alta e independente da taxa de aerossol de gás carreador, mais amostra é transportada ao plasma a menores taxas de

fluxo de gás injetor que a obtida com nebulizadores pneumáticos convencionais. Isto resulta numa maior sensibilidade obtida usando este tipo de nebulizador, com uma correspondente melhoria nos limites de detecção para todos os elementos medidos.

Devido à alta eficiência de nebulização e da dimensão relativamente pequena da gotícula, uma grande quantidade de solvente da amostra é transportada ao plasma. Com efeito, o excesso de solvente pode extinguir ou esfriar o plasma, o que reduz a eficiência de conversão das espécies não atomizadas do analito para uma forma adequada à ionização. Além disso, a elevada quantidade de oxigênio e hidrogênio, no caso da água, ou carbono, no caso de solventes orgânicos, resulta em altas concentrações de compostos moleculares formados, que podem causar séria interferência espectral isobárica. Este problema de excesso de solvente atingindo o plasma pode ser significativamente reduzido pelo uso de um sistema de dessolvatação. Um sistema de dessolvatação consiste na passagem do aerossol através de uma câmara aquecida onde o solvente componente das gotículas do aerossol é termicamente evaporado. Imediatamente após percorrer por esta câmara aquecida, o gás passa por um condensador onde o vapor do solvente é condensado e removido através do dreno.

Em alguns sistemas, uma alternativa que é empregada consiste no uso de uma membrana microporosa para remover o solvente, seletivamente. O aerossol, após passar através da câmara aquecida e do condensador, flui através de uma membrana separadora antes de ir para o plasma.

Geralmente, em comparação aos nebulizadores pneumáticos convencionais, os nebulizadores ultrassônicos apresentam uma melhoria nos limites de detecção de um fator de aproximadamente dez.

## **2.9 Sambaquis**

Segundo Gaspar [136], sambaquis são sítios arqueológicos construídos por populações de pescadores e coletores que se instalaram em áreas costeiras, estuarinas e ribeirinhas, em ilhas, lagunas, enseadas, penínsulas, apicuns e em alguns cursos de rio por volta de 6500 anos AP. São pequenas ou grandes elevações, que em algumas regiões chega a ter mais de 70 m de altura e 500 m de comprimento, constituídas de conchas de moluscos, crustáceos, ossos de peixes, aves e mamíferos, objetos cerâmicos. São encontrados também restos mortais, fogueiras, locais dedicados a rituais funerários.

Os restos que mais sobressaem na composição dos sambaquis são as conchas de berbigão ou vôngole (nome científico *Anomalocardia brasiliiana*), diferentes espécies de ostras, a almejoa (*Lucina pectinata*) e os mariscos. A palavra é de etimologia Tupi, língua falada pelos horticultores e ceramistas que ocupavam parte significativa da costa brasileira quando os europeus iniciaram a colonização. *Tamba* significa concha e *ki* amontoado, que são as características mais marcantes deste tipo de sítio.

Existem várias hipóteses para o aparecimento dos sambaquis: a primeira hipótese, a naturalista, considerava que os sambaquis eram resultados do recuo do mar e da ação do vento, exercida sobre as conchas lançadas à praia, sobre a presença de vestígios humanos era explicada como resultado de naufrágios. A segunda corrente, os artificialistas, sustenta que eram resultados da ação humana e propunham diversas explicações sobre o acúmulo de resto faunísticos. A terceira corrente é mista, acredita numa combinação de elementos naturais e humanos. Um desdobramento da corrente “naturalista” resultou no entendimento de que os sítios são um bom indicador para estabelecer a variação do nível do mar durante os últimos 10000 anos [136].

Com o aparecimento das técnicas de datação radiocarbônica a partir da década de 50, inúmeras camadas dos sambaquis passaram a ter suas idades determinadas de forma mais precisa, indicando que muitos foram habitados durante períodos de mais de 1000 anos. Chegou-se à conclusão, então, de tratar-se de povos sedentários que tinham íntima relação com a região onde se estabeleciam e não nômades que deixavam o local quando os recursos naturais tornavam-se escassos, como se imaginava [136].

Apesar do restrito conhecimento em relação à estrutura interna dos sambaquis, o avanço nas análises estratigráficas, associado ao aumento significativo no número de datações radiocarbônicas, são aspectos chaves para o entendimento do modelo de arquitetura dos sítios e permitiu identificar certas características intrínsecas a estas construções, que somente puderam ser percebidas a partir daí [2] [3]. Entre elas, estão as recorrentes evidências de inversões de camadas. Nestes sítios de estrutura lenticular, níveis mais altos não são sempre os mais recentes, podendo ocorrer inversões estratigráficas independentemente de qualquer perturbação natural ou artificial, provavelmente relacionadas à dinâmica de construção destes sítios [137].

Desta forma, ficou evidente que camadas de conchas não são produtos de descartes fortuitos, ao contrário, são deposições ordenadas segundo um projeto mental que se manteve ao longo de gerações. Concentrações de ossos de peixes nas camadas escuras, ricas em carvão, e no entorno dos sepultamentos indicam tratar-se de vestígios de rituais

funerários que envolviam festins [138] [139]. Existem outras camadas, denominadas de depósitos secundários, que constituem materiais que foram acumulados em determinado local, provavelmente nos arredores do sítio, transportados e redepositados. Possivelmente, vestígios de atividades realizadas fora do sítio, mas associadas ao ritual e/ou seus preparativos, como por exemplo, a limpeza e processamento dos alimentos utilizados durante os festins [139].

Estudos realizados em Jabuticabeira II, Santa Catarina, foram um marco na história da pesquisa em sambaquis. A abertura de uma exposição horizontal em uma das lentes confirmou que, definitivamente, se estava lidando com áreas funerárias. A grande quantidade de buracos de estaca não estava associada a fundos de cabana, mas sim a estruturas funerárias que protegem um corpo e/ou conjunto de corpos. As estacas estavam claramente articuladas a contextos funerários e sua organização espacial só faz sentido levando-se em consideração a localização de sepultamentos. O estudo sistemático dos perfis e sondagens deste sítio mostra que tal padrão pode ser generalizado para o sambaqui como um todo [137].

A partir desta experiência, outras pesquisas puderam avançar na caracterização de sítios localizados em diferentes partes do litoral brasileiro. Estes estudos têm demonstrado que os processos construtivos de certos sítios conchíferos, especialmente aqueles de arquitetura monumental e que incluem a presença de vários sepultamentos, têm relação com a recorrência de eventos rituais associados ao tratamento dado aos mortos, não se excluindo a possibilidade de que a setorização do espaço interno do sítio possa estar associada à presença de diferentes segmentos sociais [137]. Cabe destacar que toda essa mudança de perspectiva apoiou-se quase que exclusivamente em estudos realizados na região Sul do país, onde estão os sambaquis monumentais. Dessa maneira, a pergunta ainda se mantém: seriam os sambaquis do Rio de Janeiro estruturas funerárias, assim como o são alguns sítios de Santa Catarina e São Paulo? Cabe agora investigar com mais profundidade como se caracteriza a ocupação sambaqueira em outras regiões do Brasil, e por isso a retomada dos estudos na baía da Guanabara [48].

No passado, muitos pesquisadores interpretavam os sambaquis como moradia, assim estruturas de cinzas foram consideradas como vestígios de estruturas culinárias de forma recorrente. Com o avanço das pesquisas, a associação entre estes elementos e sua relação com o ritual funerário em certos sambaquis parece cada vez mais consistente. No sambaqui Sernambetiba, não há como compreender o processo de formação sem considerar a presença dos corpos. O processo de construção estava associado à presença

dos esqueletos o que constituiu um importante fator de análise para o entendimento de sua formação [137]. Este padrão já tinha sido evidenciado em outros sambaquis para o sambaqui de Jabuticabeira II [138] [139] e para o sambaqui de Amourins [48].

Em Sernambetiba, também está bastante evidente que inversões de camadas, escavações e redeposições são aspectos que estão associados ao seu processo construtivo. São características extremamente importantes e precisam ser consideradas quando se estuda os sambaquis. Por outro lado, a presença de certos padrões que se repetem no tempo e no espaço demonstra que apesar da dinâmica construtiva, certos aspectos são recorrentes e representam processos extremamente formatados, que seguiam regras específicas, que ordenavam a escolha dos materiais, a forma como eles são ordenados e depositados, demonstrando que havia mecanismos de controle que atuavam sobre o grupo e se manifestavam através de sucessivos rituais [137].

Compreender a estratigrafia tem sido uma das principais barreiras na pesquisa em sambaquis. Enquanto as diferenças internas não forem melhores elucidadas, dificilmente será possível correlacionar níveis, depósitos, artefatos, sepultamentos, datações, estruturas de forma segura [137].



Graças aos estudos realizados por AMADOR em 1997 [140], sobre a Baía de Guanabara ao longo de vários anos, pode-se utilizar como base a lenta e complexa modelagem da paisagem que se processou durante os tempos geológicos, combinada com as mudanças ambientais de clima e nível do mar que produziu, na Baía e Bacia da Guanabara, um diversificado complexo de ecossistemas que é fundamental para se entender o processo de ocupação em tempos pré-históricos. As ocupações têm em comum o fato de que se deram no entorno da Baía de Guanabara cuja composição ecológica era um atrativo à ocupação humana, tendo em vista a facilidade do acesso a uma grande variedade de alimentos de origem marinha, como peixes, crustáceos, moluscos, dentre outros. Além disso, também existia a disponibilidade de água doce, oriunda dos rios que deságuam na Baía de Guanabara e de tipos florestais para desenvolvimento de atividades humanas, desde a produção de artefatos de caça, a obtenção de material lenhoso e para as artes construtivas.

Segundo AMADOR [140], em torno de 18000 anos AP, quando ocorreu o último máximo glacial, o nível do mar estava, aproximadamente, 130 m abaixo do nível atual, fazendo com que a linha de costa estivesse dezenas de quilômetros para dentro comparada à atual. A Baía tinha feições de um rio, o paleo-rio-Guanabara. A partir de 18000 anos AP, com o aquecimento global gradativo e o conseqüente derretimento progressivo das calotas polares, localizadas em latitudes elevadas, ocorreram diversos eventos transgressivos parcialmente interrompidos por pequenas regressões e estabilizações de linhas de costa.

Após as transições, começou um rápido aumento do nível do mar. Há aproximadamente 8500 anos, o nível do mar ficou 0,5 m abaixo do atual nível, que foi atingido pela primeira vez no Holoceno em torno de 7500 anos AP. O nível máximo de 2,5 m acima do atual foi atingido entre 4770 e 4490 anos AP [141]. O mar avançou, atingindo a base da Serra do Mar, chegando a pontos hoje distantes 30 km do litoral.

Por volta de 4500 anos o nível do mar começou a recuar até atingir o nível atual. Neste momento, surgem restingas e lagunas, ocorre a expansão dos manguezais e formação de dunas, brejos e pântanos, reduzindo progressivamente a superfície da Baía até os dias de hoje [141]. Os manguezais teriam uma rápida expansão, principalmente nas bacias fluviais dos rios Macau, Guapi-Açu e Guaxindiba, todos na área de pesquisa, e nas bacias de outros rios que deságuam na Baía de Guanabara [140].

Justamente neste período é que se tem registro da chegada dos primeiros grupos humanos que ocuparam o litoral brasileiro, os sambaquieiros. Há registros de vários

sambaquis no entorno da Baía de Guanabara. O grande número de sambaquis encontrados na área de estudo, indica que a região foi densamente ocupada por estes grupos [137].

A seguir são descritos os três sambaquis objetos deste estudo.

### **Sambaqui Sernambetiba**

O sambaqui Sernambetiba ( $22^{\circ}39'58''$  S,  $43^{\circ}00'14''$  W) está localizado no município de Guapimirim, RJ, às margens da Rodovia BR-493, que liga Magé a Itaboraí. Situa-se a 2 km do rio Guapimirim, numa planície aluvial, constituída pela deposição de sedimentos pelos rios que descem da Serra do Mar (figura 3.2). Segundo BELTRÃO *et al.* [142], este sítio arqueológico possuía formato arredondado com 100 m de comprimento, 80 m de largura e 5 m de altura. Porém, justamente pela construção da rodovia BR-493, a parte norte do sítio foi parcialmente destruída. A figura 3.3 mostra um dos perfis do sambaqui Sernambetiba.

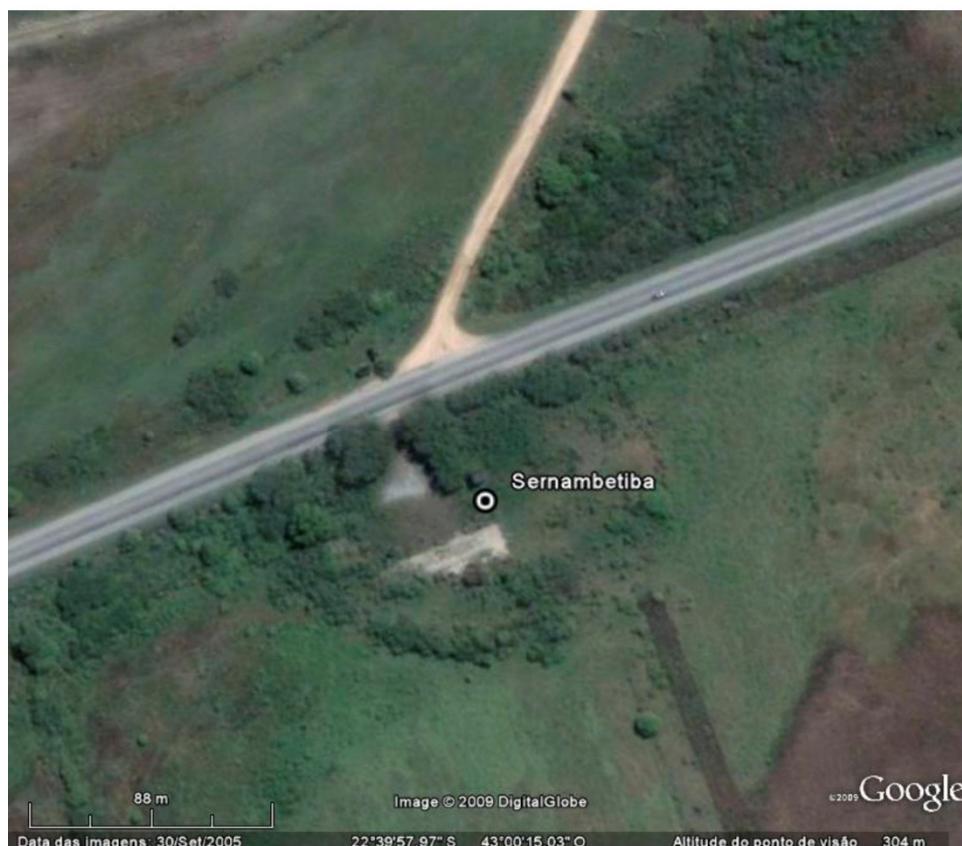


Figura 3.2 Vista aérea do sambaqui Sernambetiba, município de Guapimirim, RJ (BIANCHINI, 2015)

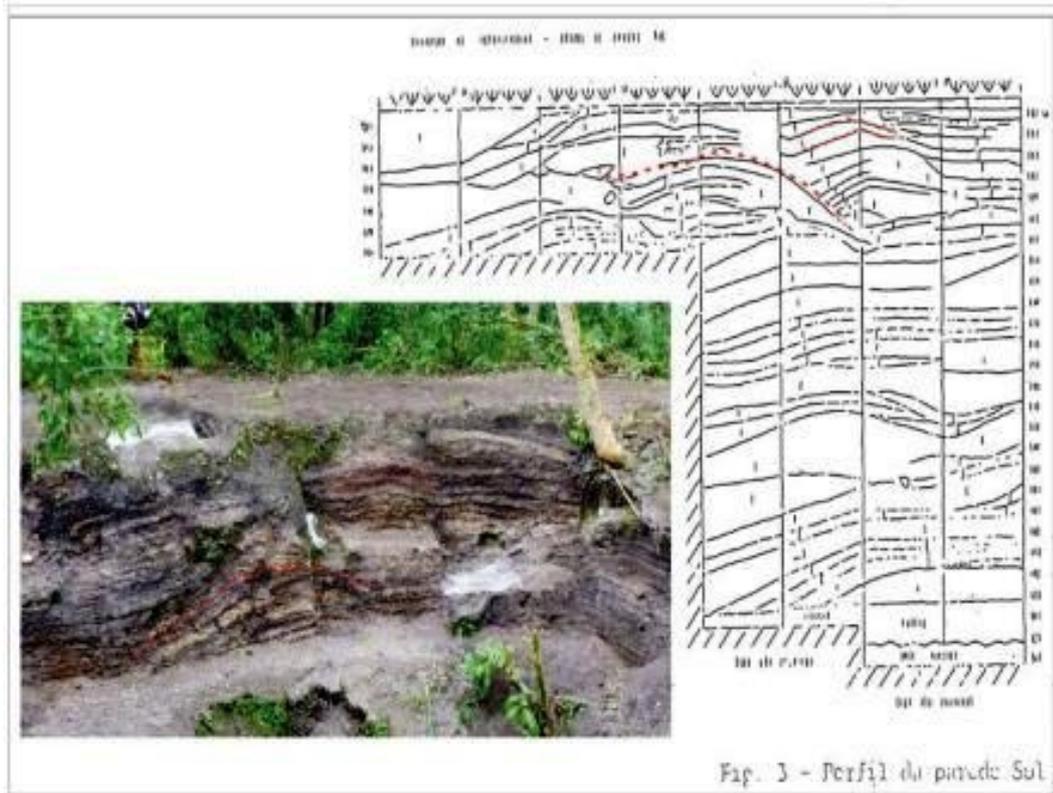


Figura 3.3 Sambaqui de Sernambetiba, lócus/3, parede Sul. Destaque para a seção estratigráfica realizada por HEREDIA *et al.* [143] (BIANCHINI, 2015).

### Sambaqui Guapi

O sambaqui Guapi está localizado na margem esquerda do rio Guapi, município de Guapimirim. Segundo MENDONÇA DE SOUZA [144], trata-se de uma formação pequena e com estrutura muito perturbada, inclusive pela construção de curral e casas no local. Quando do seu cadastramento, na década de 1980, possuía cerca de 2000 m<sup>2</sup> de extensão e com a parte mais alta do montículo a 4 m de altitude (figura 3.4). A figura 3.5 mostra um dos perfis do sítio.



Figura 3.4 Fotografia do sambaqui Guapi (BIANCHINI, 2015).



Figura 3.5 Seção do sambaqui Guapi (BIANCHINI, 2015).

## Sambaqui Amourins

O sambaqui Amourins (22°38'52'' S, 42°56'28'' W) está localizado a 5 km do fundo da Baía da Guanabara, na fazenda Santa Rita de Cássia, na margem esquerda do rio Guapimirim. Metade do sambaqui foi destruído com o passar dos anos, devido aos embates constantes do rio decorrentes das cheias. Há registros de que o sítio originalmente possuía cerca de 60 m de comprimento (norte-sul) por 10-12 m de largura e 3,5 m de altura [143]. Atualmente, não ultrapassa 60 m de comprimento por 10 m de largura e 2,80 m de altura. A figura 3.6 mostra um perfil do sambaqui Amourins.

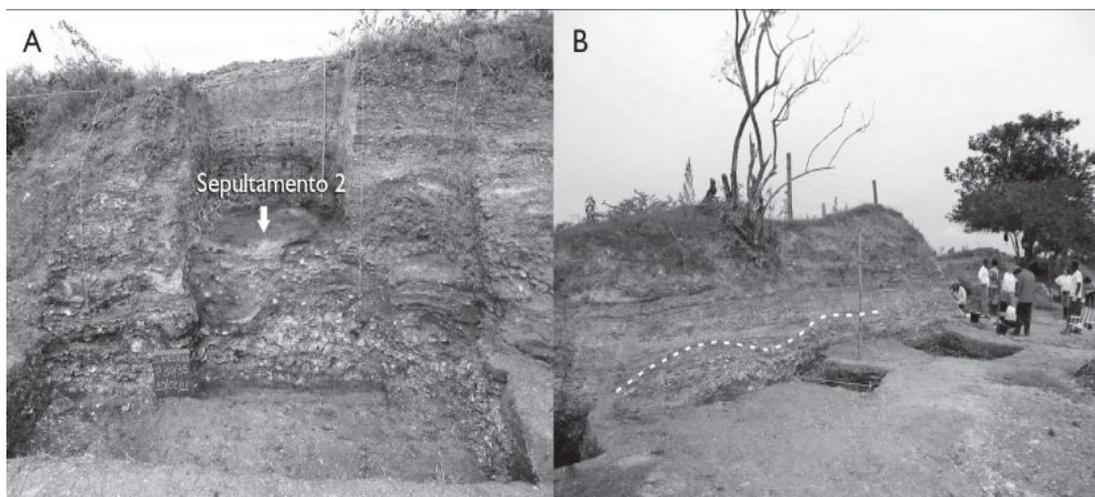


Figura 3.6 Sambaqui de Amourins. A) Perfil 30-35 e soldagens que auxiliaram a compreender as estruturas associadas ao sepultamento 2. B) Grande perfil estudado. Fotos: Maria Dulce Gaspar.

## 3.2 Amostras

Para as datações radiocarbônicas, determinações das razões isotópicas e metálicas deste trabalho foram utilizadas amostras de carvões, conchas de moluscos e de ostras, originárias de organismos da classe dos gastrópodes, espécies *Nassarius vibex* e *Bulla striata*; e da classe dos bivalves, espécies *Lucina pectinata*, *Ostrea* sp. e *Anomalocardia brasiliana* [145]. Todas provenientes dos sambaquis Guapi, Sernambetiba e Amourins, localizados na região nordeste do entorno da Baía de Guanabara.

A amostragem foi feita pelos pesquisadores do Museu Nacional/UFRJ seguindo um planejamento criterioso, em pontos estratégicos e após um estudo estratigráfico do sítio, seguindo protocolos padronizados de amostragem, identificação e registro. As amostras foram selecionadas conforme distribuição ao longo dos diversos perfis, com o objetivo de obter informações sobre a ordenação dos diferentes elementos arquiteturais identificados, permitindo o estabelecimento de correlações entre eles. Estratégias de amostragem requerem exame cuidadoso e consulta a especialistas, devendo-se ficar atento às particularidades de cada sítio ao desenvolver o protocolo de amostragem. No caso de sambaquis, deve ser considerada a maximização dos dados com a minimização do material coletado, visto as características peculiares destes sítios [137]. Convém salientar que, com o incêndio do Museu Nacional, ocorrido em 02/09/2018, muitas das amostras tornaram-se únicas o que aumenta a importância de todo estudo envolvendo materiais desta instituição.

Foram analisadas 52 amostras, assim distribuídas:

- 1) Sambaqui Guapi – 21 de concha de ostra;
- 2) Sambaqui Sernambetiba - três de carvão, três de concha de ostra e 15 de concha de molusco;
- 3) Sambaqui Amourins - três de carvão, três de concha de ostra e quatro de concha de molusco.

A figura 3.7 mostra uma das amostras de concha do sítio Guapi.



Figura 3.7 Amostra de concha do sítio Guapi.

### **3.3 Preparação das Amostras**

A primeira etapa da síntese benzênica é a conversão de todo o carbono presente na amostra em gás carbônico. Dependendo do tipo de amostra, ela deve passar por um tratamento químico ou físico químico adequado para realizar a conversão. É necessário, porém, muito cuidado, para que se utilize realmente o carbono cuja idade se quer determinar. Deve-se desprezar átomos de carbono que tenham sido aderidos à amostra posteriormente ao longo do tempo ou mesmo porções de outros materiais que possam interferir no resultado. É fundamental um rigoroso pré-tratamento, onde todas as interferências sejam removidas. O objetivo é isolar o carbono de interesse e remover os átomos de carbono considerados contaminantes.

Alguns materiais estão disponíveis em bastante quantidade, enquanto outros, em quantidades bem pequenas. A preparação da amostra deve ser criteriosa e seguir procedimento eficaz a fim de se evitar a perda do material, muita das vezes disponível para apenas uma única datação.

### **3.4 Pré-tratamento das Amostras para a Datação $^{14}\text{C}$ , Determinação de Isótopos de Carbono e Oxigênio e das Razões Ba/Ca, Mg/Ca e Sr/Ca**

O pré-tratamento visa retirar os contaminantes que possam alterar os resultados das análises. Estes contaminantes podem ser oriundos de alguma etapa da preparação da amostra como, por exemplo, na coleta, manuseio, estocagem, onde podem ter sido aderidos, ou, podem ser partes da própria amostra que estejam propensas à troca de carbono com o ambiente ou que, por algum motivo, não represente a idade e as determinações que se queiram realizar.

Para as amostras de conchas de moluscos e ostras, a primeira etapa foi um pré-tratamento físico mediante lavagem com água deionizada e a retirada manual de impurezas, por meio do uso de pinça, escova e espátula. Seguiu-se um banho com ultrassom por 1 a 2 horas a fim de se remover todas as impurezas que se encontravam nas reentrâncias e nos orifícios das amostras. Nova lavagem com água ionizada se deu na sequência.

Para remoção do carbonato de cálcio secundário foram feitas sucessivas imersões em soluções de ácido clorídrico a 4% e posterior lavagem com água deionizada.

A secagem foi feita em estufa a 60 °C por 24 h. Por fim, as amostras sofreram o processo de moagem em moinho de bolas, a fim que ficassem finamente divididas. Todo o procedimento encontra-se descrito em PESSEDA e CAMARGO [146]. A figura 3.8 mostra uma amostra de concha após o pré-tratamento, antes da moagem.

Para as amostras de carvão, inicialmente, foram removidos fisicamente os contaminantes como folhas, raízes, partículas de areia e solo. As amostras foram lavadas com água e secas e depois seguiu-se o pré-tratamento químico denominado AAA (Ácido-Alcalino-Ácido) descrito em PESSEDA e CAMARGO [146], com o objetivo de remover todo carbonato, ácidos fúlvico e húmico e resinas.



Figura 3.8 Amostra de concha após o pré-tratamento descrito em PESSEDA e CAMARGO [146].

### 3.5 Datação - Sistema da Síntese Benzênica

As datações foram realizadas por meio da metodologia de síntese do benzeno e a mensuração das atividades do  $^{14}\text{C}$  foi realizada por espectrometria de cintilação em meio líquido. Padrões de referência da Agência Internacional da Energia Atômica de carbonato (AIEA C-2; pMC = 23,05;  $\delta^{13}\text{C} = -25,5 \text{ ‰}$ ) e de madeira (AIEA C-5; pMC = 41,14;  $\delta^{13}\text{C} = -8,3 \text{ ‰}$ ) e amostras de mármore também foram submetidas ao mesmo procedimento.

O sistema da síntese de benzeno concentra 92% do carbono da amostra nesta molécula orgânica. A conversão ocorre em um sistema fechado e sob vácuo de -30 mm

Hg (*TASK benzene synthesizer*, Athens, Georgia, EUA). A figura 3.9 mostra o sistema.

Basicamente, consiste nas seguintes etapas:

- 1) Conversão do carbono em gás carbônico
- 2) Conversão do gás carbônico em carbeto de lítio
- 3) Produção de acetileno pela hidrólise do carbeto de lítio
- 4) Trimerização do acetileno em benzeno



Figura 3.9 Linha da síntese benzênica (*TASK benzene synthesizer*, Athens, Georgia, EUA) do Laboratório de  $^{14}\text{C}$  do Instituto de Radioproteção e Dosimetria.

Componentes da linha benzênica:

- A- Frasco com para gotejamento do ácido fosfórico 1:1
- B- Balão de vidro de 2L
- C- Agitador magnético
- D- Tubo de vidro para recolhimento do vapor de água
- E- Tubo de vidro para recolhimento de gás carbônico e acetileno
- F- Tubo de vidro para recolhimento de gás carbônico, acetileno e benzeno
- G- Frascos de *dewar* para acondicionamento dos tubos recolhedores

- H- Câmara de reação
- I- Chapa de aquecimento da câmara de reação
- J- Forno de aquecimento para a catálise
- K- Tubo de vidro para o catalisador
- L- Tubo de vidro para recolhimento da umidade restante do acetileno
- M- Manômetros

O sistema possui uma série de válvulas para vácuo. Na sua base, encontra-se a bomba de vácuo e atrás, o frasco com água deionizada e os dois tanques de vidro para armazenamento de gás carbônico e acetileno.

### 3.5.1 Conversão do Carbono em Gás Carbônico

A etapa inicial do sistema benzênico de datação  $^{14}\text{C}$  consiste na conversão de todo o carbono presente na amostra em gás carbônico.

Em 40g de amostras de conchas, ostras e mármore (utilizado como branco) pulverizadas, onde o carbono se encontra na forma de carbonato, a produção de gás carbônico ocorreu através de lento gotejamento de solução 1:1 de ácido fosfórico com agitação (figura 3.10). Como padrão de carbonato, foi utilizado o padrão AIEA C-2 (pMC = 23,05;  $\delta^{13}\text{C} = -25,5 \text{‰}$ ).

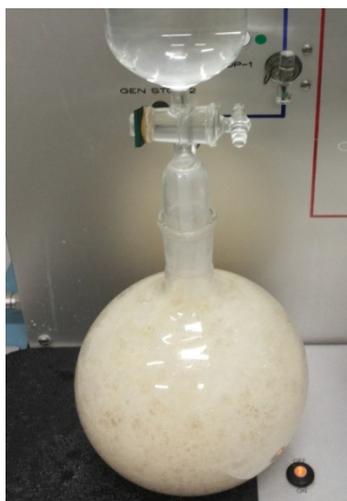


Figura 3.10 Balão onde se dá a produção de gás carbônico de amostras contendo carbonato.

Nas amostras de carvão (9g) e do padrão AIEA C-5 ( $pMC = 41,14$ ;  $\delta^{13}C = -8,3 \text{ ‰}$ ) de madeira (9g), onde o carbono se encontra na forma elementar, a geração de gás carbônico ocorreu pela combustão através da ignição em um sistema fechado, pressurizado com oxigênio a uma pressão máxima de 300 psi. Em seguida, a bomba foi conectada ao sistema para o recolhimento do gás carbônico (figuras 3.11 e 3.12).



Figura 3.11 Bomba Parr dentro do sistema de proteção.



Figura 3.12 Bomba Parr conectada ao sistema.

O vapor de água liberado foi retido num tubo de vidro envolto com frasco *dewar* contendo uma mistura de álcool isopropílico e gelo seco, que atinge a temperatura de  $-72\text{ }^{\circ}\text{C}$ . O gás carbônico gerado foi recolhido em dois tubos envoltos com frasco *dewar* contendo nitrogênio líquido ( $-180\text{ }^{\circ}\text{C}$ ) e armazenado em dois tanques de vidro com capacidade de dez litros. As figuras 3.13 e 3.14 mostram o esquema de produção, recolhimento e armazenamento do gás carbônico.



Figura 3.13 Esquema da Produção e recolhimento do gás carbônico. O primeiro tubo, da esquerda para a direita, fica acondicionado num *dewar* contendo álcool isopropílico e gelo seco e os demais, acondicionados em *dewar* contendo nitrogênio líquido.

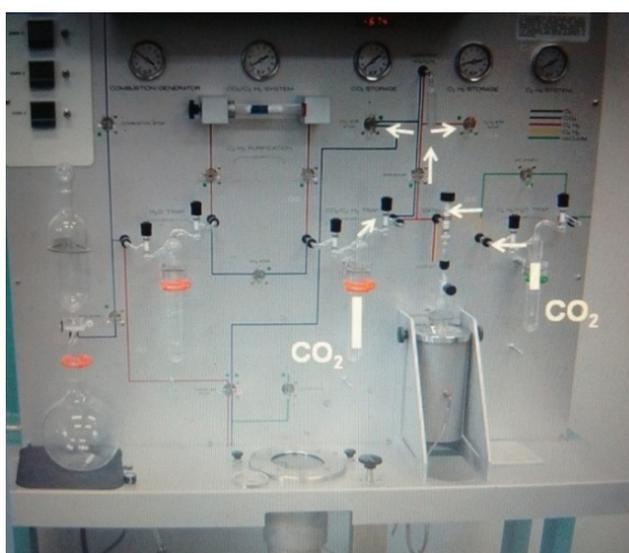


Figura 3.14 Esquema do armazenamento do gás carbônico. Insufla-se ar quente nos tubos para acelerar a sublimação do gás carbônico.

### 3.5.2 Conversão do Gás Carbônico em Carbetto de Lítio

Nesta segunda etapa, verificou-se a leitura dos manômetros dos tanques e, através do gráfico da figura 3.15, calculou-se o número de moles de gás carbônico armazenado. A quantidade de lítio necessária para a formação do carbetto foi determinada conforme curva da figura 3.16.

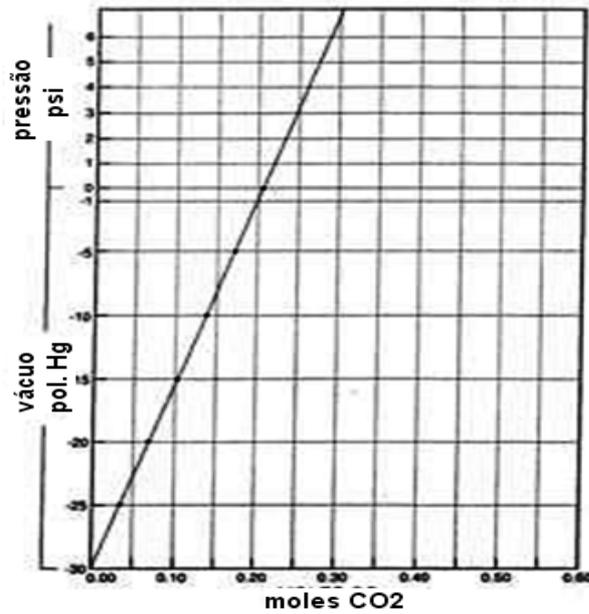


Figura 3.15 Relação entre a pressão de gás carbônico e o número de moles.

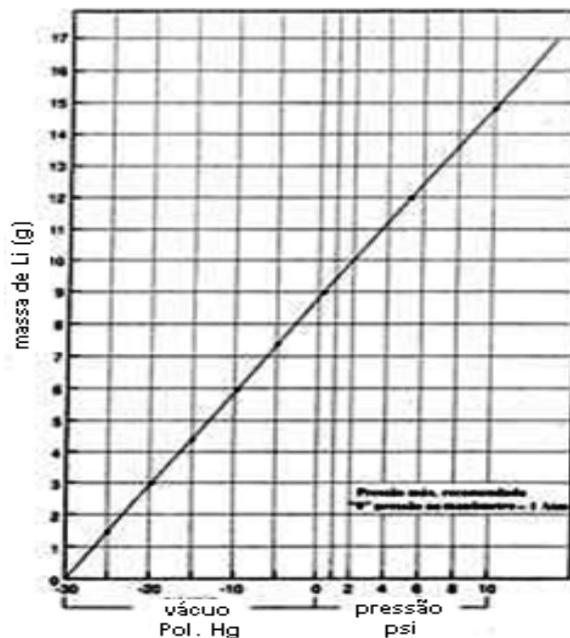


Figura 3.16 Curva entre a pressão de gás carbônico e a quantidade de Li necessária para a formação do carbetto de lítio.

Para a formação do carbeto de lítio, o gás carbônico armazenado nos dois tanques foi direcionado lentamente para a câmara de reação contendo lítio previamente fundido a 850 °C. A reação se deu até total consumo do gás (figura 3.17).

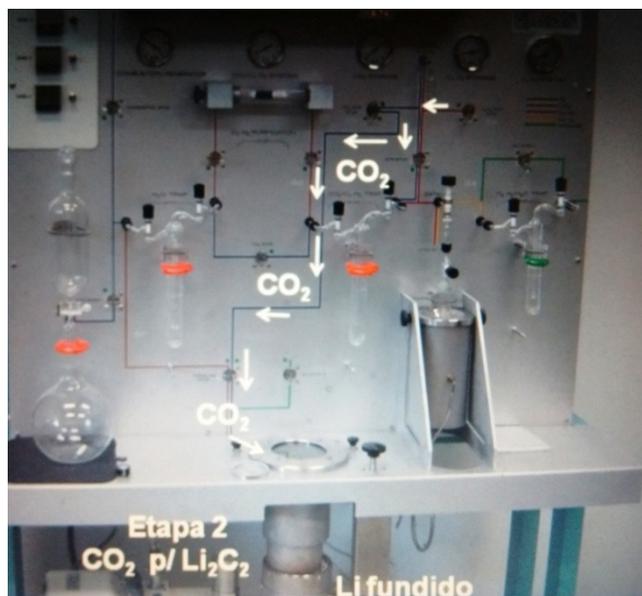


Figura 3.17 Etapa 2 - Formação do carbeto de lítio.

### 3.5.3 Produção de Acetileno pela Hidrólise do Carbeto de Lítio

Após o total consumo do gás carbônico e esfriamento da câmara de reação, adicionou-se lentamente água deionizada ocorrendo a hidrólise do carbeto e produção de acetileno, sendo o vapor de água previamente retido no tubo envolto com frasco *dewar* contendo álcool isopropílico e gelo seco e, em seguida, num tubo contendo ascarite e pentóxido de fósforo, a fim de garantir a total remoção de umidade que causa bastante interferência na etapa seguinte, a da catálise. O acetileno desumidificado foi recolhido em dois tubos em série envoltos com frasco *dewar* contendo nitrogênio líquido e depois direcionado para o tanque de vidro. Todo o procedimento está esquematizado nas figuras 3.18 e 3.19.

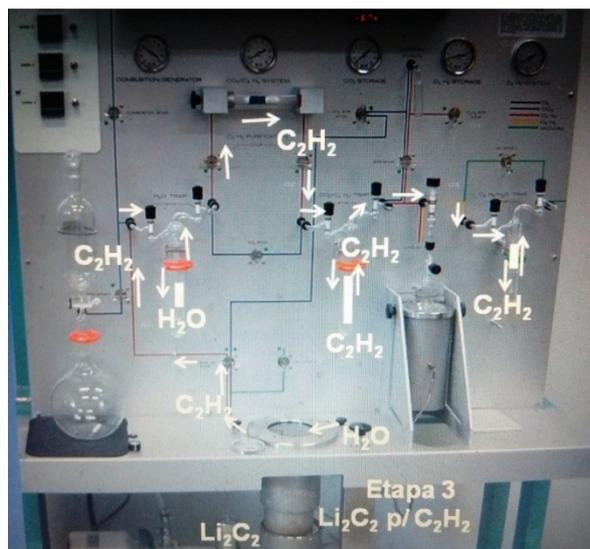


Figura 3.18 Esquema da hidrólise do carbeto de lítio, produção e recolhimento do gás acetileno. O primeiro tubo, da esquerda para a direita, fica acondicionado num *dewar* contendo álcool isopropílico e gelo seco e os demais, acondicionados em *dewar* contendo nitrogênio líquido.

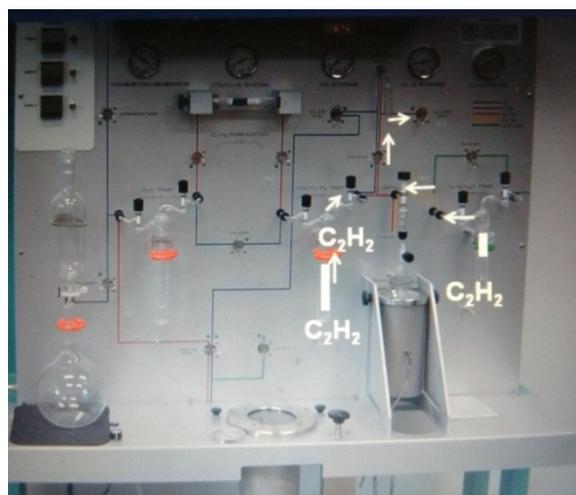


Figura 3.19 Armazenamento do gás acetileno no tanque de vidro (atrás do sistema), após recolhimento nos tubos envoltos com frasco *dewar* contendo nitrogênio líquido. Insufla-se ar quente nos tubos para acelerar a sublimação do acetileno.

### 3.5.4 Trimerização do acetileno em benzeno

É a última etapa da síntese benzênica, onde o acetileno armazenado foi direcionado lentamente para o tubo que se encontrava quase que totalmente preenchido com o

catalisador de pentóxido de vanádio (previamente ativado a 400 °C por 24 h), após pré-aquecimento a 300 °C no forno do sistema e esfriamento por 5 min. Ocorre a trimerização do acetileno com formação de benzeno que fica adsorvido no catalisador. Após consumo total do acetileno (esvaziamento do tanque), o benzeno foi evaporado através do aquecimento do tubo a 100 °C e recolhido em tubo envolto em frasco *dewar* contendo mistura de álcool isopropílico e gelo seco, por no mínimo 2 h (figuras 3.20 e 3.21).



Figura 3.20 Catálise do acetileno para a formação do benzeno.



Figura 3.21 Recolhimento do benzeno em tubo envolto em frasco *dewar* contendo mistura de álcool isopropílico e gelo seco.

### 3.5.5 Medição

O benzeno sintetizado foi imediatamente transferido para um vial de contagem de 7 mL, previamente pesado. O vial contendo o benzeno foi pesado e a massa de benzeno obtida por diferença. Dividindo-se a massa obtida pela densidade do benzeno de 0,88 g/mL obtém-se o volume.

Foi definido um volume de 3 mL de benzeno (2,64 g), ao qual foi adicionado 0,5 mL de solução cintiladora contendo 43,75g de PPO e 2,59g de POPOP para a contagem por cintilação em meio líquido. Nos casos em que os volumes obtidos foram menores que este valor, adicionou-se benzeno não radioativo em quantidade suficiente para completar tal volume. E, nos casos de volumes obtidos maiores, descartou-se o excesso e utilizaram-se os 2,64 g de benzeno. As massas de benzeno para cálculo da idade foram as sintetizadas e contadas.

Todas as amostras, incluindo os padrões da Agência, benzeno p.a. e *background* (mármore), foram medidas no espectrômetro de cintilação em meio líquido de baixíssimo nível de radiação de fundo, Perkin Elmer Quantulus 1220, por um período de 1440 min cada uma (figura 3.22).



Figura 3.22 Instrumento de cintilação em meio líquido Perkin Elmer Quantulus 1220.

### 3.6 Determinação das razões isotópicas $\delta^{18}\text{O}$ e $\delta^{13}\text{C}$

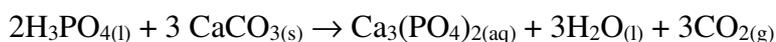
A determinação das razões isotópicas  $\delta^{18}\text{O}$  e  $\delta^{13}\text{C}$  foi feita no Laboratório de Isótopos Estáveis Geochronos da Universidade de Brasília, por meio do espectrômetro de massas de razões isotópicas (IRMS, *isotopic ratio mass spectrometer*) Delta V Plus de fluxo contínuo com setor magnético e ionização eletrônica acoplado a *Gas Bench II* – sistema para transferência de amostra para espectrômetro que permite análises por sistema de fluxo contínuo e separação do gás por cromatografia gasosa, ambos da empresa *Thermo Finnigan* (figura 3.23). Com este equipamento, foi realizada as medições das razões de isótopos estáveis de carbono e oxigênio pelo método de fluxo contínuo através da reação com ácido fosfórico.



Figura 3.23 Espectrômetro de massa de razões isotópicas *Delta V Plus* acoplado a um sistema *Gás Bench II* – Laboratório de Isótopos Estáveis- Universidade de Brasília.

Utilizando-se o sistema Gas Bench II, aproximadamente 300  $\mu\text{g}$  das amostras de carbonato foram colocadas em tubos de vidros previamente limpos. Os tubos foram fechados com tampas de septo de borracha e aquecidos num reator sob temperatura controlada a 72  $^{\circ}\text{C}$ . Foi utilizada uma agulha de cromatografia gasosa para realizar o processo chamado de *flushfill*, que consiste na troca do ar atmosférico do tubo por meio da injeção de um fluxo contínuo de hélio por 5 minutos para tornar o meio reacional livre de interferentes. Utilizando-se uma bomba dosadora, inseriu-se 5 gotas de ácido

fosfórico 99,99 % e esperou-se 1 hora para que ocorresse a reação de extração do gás carbônico, segundo a reação:



Após a extração do gás carbônico, uma segunda agulha cromatográfica injetou o gás hélio de alta pureza coletando o gás carbônico (como gás da amostra) nos tubos e carreando para uma coluna cromatográfica. Após a separação na coluna, o gás foi direcionado à fonte de íons para que fosse realizada a leitura no espectrômetro. Três coletores de Faraday são os responsáveis por contar a quantidade de moléculas de gás carbônico com  $^{13}\text{C}$ , com  $^{18}\text{O}$ , e  $^{12}\text{C}$  e  $^{16}\text{O}$  que interagem com o detector. O *software* de aquisição coletou dez picos de razão isotópica para cada amostra e fez uma média aritmética do sinal de razão isotópica. Os resultados foram reportados na forma  $\delta^{18}\text{O}$  e  $\delta^{13}\text{C}$  em per mil (‰) relativamente ao padrão VPDB. A precisão foi de 0.10 ‰ para  $\delta^{18}\text{O}$ , e de 0.05 ‰ para  $\delta^{13}\text{C}$ . O sistema foi calibrado com o padrão NBS 18 ( $\delta^{13}\text{C} = -5,05\%$ ,  $\delta^{18}\text{O} = -23,1\%$ ) da Agência Internacional de Energia Atômica.

### 3.7 Determinação das razões Ba/Ca, Mg/Ca e Sr/Ca

Em tubos de centrífuga de polipropileno de 50 mL, foram pesados, aproximadamente, 250 mg das amostras de conchas e ostras previamente tratadas. A dissolução se deu mediante a adição de ácido nítrico 1M. Após a dissolução total, avolumou-se com o mesmo ácido até aproximadamente uma massa total de 50 g de solução. Retirou-se uma alíquota e diluiu-se de forma que a concentração de Cálcio ficasse numa faixa que pudesse ser medida pelo ICP-MS, assumindo que as amostras são compostas basicamente por  $\text{CaCO}_3$ . Após as devidas diluições, as amostras foram medidas por espectrometria de massa com plasma indutivamente acoplado (ICP-MS) modo *Totalquant*, no Laboratório de Espectrometria de Massa do Instituto de Radioproteção e Dosimetria. Análises dos padrões NIST SRM2709 e Merck IV retornaram uma precisão, expressa em desvio padrão relativo (DPR), de 3,1% para o Ca, 5,8% para o Ba, 3,1% para o Mg e 4,7% para o Sr.

A figura 3.24 mostra o equipamento do Instituto de Radioproteção e Dosimetria.



Figura 3.24 Equipamento de Espectrometria de Massa com Plasma Indutivamente Acoplado (ICP-MS) do Laboratório de Espectrometria de Massas - IRD

## CAPÍTULO 4

### RESULTADOS E DISCUSSÃO

#### 4.1 Validação da Metodologia da Síntese Benzênica Implementada no IRD

##### 4.1.1 Calibração, Repetitividade e Limite de Detecção (LD)

A calibração e repetitividade do sistema de síntese benzênica foram determinadas através do processamento de três alíquotas do padrão AIEA –C2 (carbonato) e quatro alíquotas do padrão AIEA-C5 (madeira). A calibração é expressa pelo fator cpm/g de C e a repetitividade através do desvio padrão relativo (DPR) dessas medições. A tabela 4.1 mostra os resultados das medidas dos padrões da Agência Internacional de Energia Atômica.

Tabela 4.1 Resultados das medições  $^{14}\text{C}$  das amostras de padrões da Agência Internacional de Energia Atômica.

Padrão	Massa $\text{C}_6\text{H}_6(\text{g})$	cpm/g C
AIEA –C2	2,5065	11,39
AIEA –C2	2,3189	10,85
AIEA –C2	2,6031	10,79
AIEA-C5	2,4518	10,83
AIEA-C5	2,5194	10,83
AIEA-C5	2,6529	11,09
AIEA-C5	2,1415	10,30
	<b>Média</b>	<b>10,72 ± 0,33</b>

A eficiência de contagem, para 100 pMc, baseada em ambos materiais de referência certificados AIEA  $^{14}\text{C}$ , foi de 10,72 (0,33) contagens /  $\text{g}_{\text{carbono}}$ . A precisão, dada pelo DPR, foi aproximadamente 3%.

O LD, calculado pela média das leituras do processamento de dez brancos (mármore), foi de 0,893 cpm, resultado muito próximo da média das leituras do benzeno p.a. que ficou em 0,741, o que indica que não ocorreu entrada de ar no sistema a vácuo, garantindo que não houve contaminação com carbono moderno.

#### 4.1.2 Exatidão

A exatidão foi obtida comparando-se os resultados da datação de quatro amostras de conchas de sambaquis com os obtidos pela Universidade de Heidelberg na Alemanha, que utiliza a técnica de Espectrometria de Massa com Aceleradores (AMS) e que foi considerada como metodologia de referência. O que resultou numa exatidão média de 3,4 %. A tabela 4.2 mostra os resultados obtidos.

Tabela 4.2 - Valores de idades obtidos pela técnica da síntese benzênica e pela técnica AMS do Laboratório de Heidelberg – Alemanha (Metodologia Referência). Idades calibradas usando o programa OxCal versão 4.3, curva MARINE13 [126].

Sítio	Amostra	Idade Calibrada AP	Idade Calibrada AP	Exatidão (%)
		(2s) AMS Alemanha (referência)	(2s) Síntese Benzênica IRD	
Guapi	ostra	5363 ± 67	5016 ± 180	6,47
Guapi	ostra	4603 ± 86	4869 ± 157	5,78
Guapi	ostra	5258 ± 48	5262 ± 184	1,26
Sernambetiba	Molusco	2222 ± 36	2194 ± 62	0,01
			Média	<b>3,38</b>

#### 4.2 Idades Radiocarbônicas, Calibradas e Efeito Reservatório

As idades radiocarbônicas e calibradas obtidas para os sambaquis Sernambetiba, Amourins e Guapi são mostradas nas tabelas 4.3 a 4.5. A amostra de ostras NP-33 corresponde ao depósito de conchas naturais existentes na base do Sambaqui e não foi considerada para o cálculo do efeito reservatório. As idades radiocarbônicas foram determinadas segundo STUIVER e POLACH [9], utilizando as massas de benzeno

obtidas, as contagens das amostras, do branco, dos padrões utilizados e os respectivos  $\delta^{13}\text{C}$  medidos para correção do fracionamento isotópico. Foi calculado o efeito reservatório local (R) e o valor de  $\Delta R$ . As incertezas são expandidas ( $k = 2$ ), incertezas propagadas, incluindo incertezas de reprodutibilidade, calibração, amostragem e contagem em branco. A calibração foi feita usando o programa OxCal em sua última versão (4.3). As idades calibradas das amostras marinhas foram obtidas utilizando os valores de efeito reservatório calculados neste estudo e a curva Marine13 [126]. Para as amostras de carvão, foi utilizada a curva ShCal13 [147], própria para o hemisfério sul.

Tabela 4.3 Idades radiocarbônicas e calibradas (2s) obtidas para as amostras do sambaqui Sernambetiba e os respectivos valores medidos de  $\delta^{13}\text{C}$  e  $\delta^{18}\text{O}$ .

Sambaqui	Cód Amostra	Amostra	Cód. MN/UFRJ	$\delta^{18}\text{O}$ (‰)	$\delta^{13}\text{C}$ (‰)	Idade $^{14}\text{C}$ (anos AP)	Cal AP (2 $\sigma$ )
Sernambetiba	IRD-014	Molusco	NP 30	-3,48	-1,8	2380 ± 70	2333-1963
Sernambetiba	IRD-015	Molusco	NP 32	-3,65	-1,0	2600 ± 50	2651-2302
Sernambetiba	IRD-016	Ostra	NP 33	-1,99	0,2	3270 ± 80	3452-3005 <sup>a</sup>
Sernambetiba	IRD-017	Molusco	NP 86	-2,30	-1,1	2800 ± 50	2823-2495
Sernambetiba	IRD-018	Molusco	NP 87	-3,49	-1,0	2550 ± 50	2595-2188
Sernambetiba	IRD-019	Molusco	NP 88	-2,44	-0,4	2620 ± 50	2664-2320
Sernambetiba	IRD-029	Molusco	NP 1003	-2,12	-0,9	2440 ± 60	2389-2037
Sernambetiba	IRD-030	Molusco	NP 1004	-1,71	-1,0	2530 ± 50	2528-2149
Sernambetiba	IRD-031	Molusco	NP 1059	-2,43	-1,9	2500 ± 60	2500-2106
Sernambetiba	IRD-034	Molusco	NP 1061	-2,92	-1,6	2870 ± 60	2943-2611
Sernambetiba	IRD-036	Molusco	NP 1062	-2,25	-1,0	2870 ± 70	2962-2545
Sernambetiba	IRD-037	Molusco	NP 1077	-3,21	-1,0	2800 ± 100	2915-2370
Sernambetiba	IRD-038	Ostra	NP 1077	-3,03	-2,6	2400 ± 70	2346-1977
Sernambetiba	IRD-039	Ostra	NP 1078	-3,06	-0,9	2680 ± 60	2706-2350
Sernambetiba	IRD-044	Molusco	6-sep-04	-2,86	-0,5	2400 ± 50	2325-2027
Sernambetiba	IRD-045	Molusco	4-sep-07	-2,35	-0,2	2560 ± 50	2609-2206
Sernambetiba	IRD-046	Molusco	3-sep-09	-3,14	-0,4	2400 ± 60	2331-2003
Sernambetiba	IRD-035	Molusco	1-sep-13	-1,67	-0,1	2830 ± 60	2876-2506
					<b>Média</b>	<b>2600 ± 40</b>	<b>2595-2318</b>
Sernambetiba	IRD-040	Carvão	NP 63		-25,0	2310 ± 70	2485-2085
Sernambetiba	IRD-041	Carvão	5-sep-07		-25,0	2280 ± 55	2352-2145
Sernambetiba	IRD-042	Carvão	2-sep-13		-25,0	2480 ± 50	2706-2354
					<b>Média</b>	<b>2360 ± 60</b>	<b>2437-2185</b>

<sup>a</sup>Não aplicado para o cálculo do valor médio

Tabela 4.4 Idades radiocarbônicas e calibradas (2s) obtidas para as amostras do sambaqui Amourins e os respectivos valores medidos de  $\delta^{13}\text{C}$  e  $\delta^{18}\text{O}$ .

Sambaqui	Cód Amostra	Amostra	Cód. MN/UFRJ	$\delta^{18}\text{O}$ (‰)	$\delta^{13}\text{C}$ (‰)	Idade $^{14}\text{C}$ (anos AP)	Cal AP (2 $\sigma$ )
Amourins	IRD-064	Molusco	NT 63	-3,53	-3,1	4070 $\pm$ 60	4394-3925
Amourins	IRD-065	Ostra	NT 98	-3,68	-3,9	3590 $\pm$ 70	3774-3324
Amourins	IRD-066	Ostra	NT 68	-3,24	-3,0	4240 $\pm$ 80	4681-4098
Amourins	IRD-067	Molusco	NT 181	-2,30	-2,4	4270 $\pm$ 60	4686-4178
Amourins	IRD-068	Molusco	NT 82	-1,42	0,1	4610 $\pm$ 60	5168-4616
Amourins	IRD-069	Molusco	NT 72	-4,87	-8,4	3560 $\pm$ 60	3708-3300
Amourins	IRD-070	Ostra	NT 37	-3,47	-3,3	4410 $\pm$ 60	4817-4414
					<b>Média</b>	<b>4110 <math>\pm</math> 150</b>	<b>4401-4044</b>
Amourins	IRD-063	Carvão	NT 123		-25,0	4080 $\pm$ 180	5031-3985
Amourins	IRD-075	Carvão	Sepultura 03/C		-25,0	3980 $\pm$ 60	4566-4156
Amourins	IRD-076	Carvão	Sepultura 03/C		-25,0	3850 $\pm$ 60	4413-3992
					<b>Média</b>	<b>3970 <math>\pm</math> 70</b>	<b>4567-4150</b>

Tabela 4.5 Idades radiocarbônicas e calibradas (2s) obtidas para as amostras do sambaqui Guapi e os respectivos valores medidos de  $\delta^{13}\text{C}$  e  $\delta^{18}\text{O}$ .

Sambaqui	Cód Amostra	Amostra	Cód. MN/UFRJ	$\delta^{18}\text{O}$ (‰)	$\delta^{13}\text{C}$ (‰)	Idade $^{14}\text{C}$ (anos AP)	Cal AP (2 $\sigma$ )
Guapi	IRD-013	Ostra	NP 12	-3,22	-4,6	4730 $\pm$ 60	5261-4835
Guapi	IRD-020	Ostra	NP 13	-3,34	-3,0	4640 $\pm$ 60	5207-4703
Guapi	IRD-021	Ostra	NP 22	-4,21	-6,9	4910 $\pm$ 70	5507-4992
Guapi	IRD-022	Ostra	NP 23	-3,43	-5,5	5220 $\pm$ 70	5854-5437
Guapi	IRD-023	Ostra	NP 27	-2,54	-2,4	5270 $\pm$ 80	5888-5471
Guapi	IRD-025	Ostra	NP 29	-2,08	-2,9	4920 $\pm$ 80	5546-5006
Guapi	IRD-026	Ostra	NP 31	-2,65	-3,0	4950 $\pm$ 60	5541-5073
Guapi	IRD-027	Ostra	NP 34	-3,21	-3,0	5490 $\pm$ 70	6155-5700
Guapi	IRD-032	Ostra	NP 201	-3,12	-3,8	5080 $\pm$ 100	5737-5205
Guapi	IRD-047	Ostra	NP 202	-3,20	-4,2	5270 $\pm$ 60	5876-5508
Guapi	IRD-048	Ostra	NP 203	-3,19	-3,4	5370 $\pm$ 60	5934-5590
Guapi	IRD-049	Ostra	NP 210	-2,81	-1,7	5430 $\pm$ 60	6028-5628
Guapi	IRD-050	Ostra	NP 212	-2,80	-3,7	5950 $\pm$ 60	6609-6250
Guapi	IRD-051	Ostra	NP 216	-4,74	-6,0	5060 $\pm$ 60	5607-5276
Guapi	IRD-052	Ostra	NP 219	-3,75	-5,6	4720 $\pm$ 60	5255-4830
Guapi	IRD-053	Ostra	NP 224	-2,96	-4,9	5200 $\pm$ 90	5854-5333
Guapi	IRD-055	Ostra	NP 235	-2,74	-4,1	4590 $\pm$ 60	5108-4576
Guapi	IRD-056	Ostra	NP 236	-4,23	-7,0	5040 $\pm$ 100	5678-5088
Guapi	IRD-054	Ostra	NP 238	-3,22	-3,6	5080 $\pm$ 70	5645-5279
Guapi	IRD-057	Ostra	NP 239	-3,04	-3,6	5060 $\pm$ 90	5694-5209
Guapi	IRD-058	Ostra	NP 242	-3,19	-4,84	4610 $\pm$ 100	5235-4566

As amostras do sítio Sernambetiba apresentaram uma faixa etária muito restrita para conchas (2870 - 2380 anos) e para carvões (2480 - 2280 anos). Os dados revelam um valor médio de 2600 anos e um erro da média de 43 anos para as conchas, e um valor médio de 2360 anos e um erro da média de 62 anos para as amostras de carvão, o que dá um efeito de reservatório de 240 (77) anos. O efeito do reservatório também foi calculado pareando as amostras de conchas e carvão, obtendo-se o valor de 273 (35) anos, sendo ambos os valores estaticamente iguais. Por outro lado, as amostras de concha do sítio Amourins apresentaram uma faixa etária mais ampla (4610 - 3560 anos), enquanto as amostras de carvão apresentaram uma faixa etária estreita (4080 - 3850 anos). As conchas têm um valor médio de idade de 4110 anos e erro da média de 150 anos; enquanto as amostras de carvão têm uma média de 3970 anos e erro da média de 70 anos. Estes resultados dão um efeito de reservatório de 140 (166) anos. O efeito do reservatório obtido baseado no pareamento das amostras de concha e de carvão, resultou no valor de 137 (68) anos, sendo ambos os valores estaticamente iguais. No entanto, as amostras NT-72 e NT-98 apresentaram diferenças sistematicamente negativas, de fato, devido aos enterros; inversões de camada de sambaquis podem ocorrer [48]. Portanto, o efeito reservatório foi recalculado não levando em consideração estas duas amostras. Consequentemente, o valor médio tornou-se 4320 (90) anos, com um efeito de reservatório de 350 (113) baseado na diferença dos valores médios e 371 (52) através do pareamento das amostras de concha e carvão.

Comparando as duas idades, Amourins corresponde a um período de tempo quando o nível do mar era mais alto do que o relativo à Sernambetiba [140], portanto, submetido a um menor caráter estuarino. E, além disso, o nível mais alto do mar denotava maior efeito de reservatório, como observado. Os valores de  $\Delta R$  calculados foram -34 (56) e -132 (42) anos para amostras de conchas de Amourins e Sernambetiba. A Tabela 4.6 mostra uma comparação entre esses dois valores e os valores existentes na literatura e é possível verificar que são coerentes com os valores publicados para a região litorânea do estado do Rio de Janeiro. O valor mais elevado para Cabo Frio condiz com o alto efeito de ressurgência na região.

Tabela 4.6 Comparação entre os valores de efeito reservatório publicados ao longo da costa brasileira e o presente trabalho.

Local	R (anos <sup>14</sup> C)	ΔR (anos <sup>14</sup> C)	Idade Radiocarbono (anos AP)	Referência
São José do Norte, RS	422±60	17±56	486±29	Alves <i>et al.</i> , 2015
Cabo Frio, RJ	501±53	96±48	563±17	Alves <i>et al.</i> , 2015
Santos, SP	433±56	28±52	493±25	Alves <i>et al.</i> , 2015
Ilha de Itaparica, BA	463±57	58±5	527±26	Alves <i>et al.</i> , 2015
Ponta das Canas, SC	621±46	221±45	690±40	Nadal de Masi, 2001
Ponta das Canas, SC	656±46	256±45	720±40	Nadal de Masi, 2001
Ponta das Canas, SC	439±45	39±44	510±40	Nadal de Masi, 2001
Canavieiras, SC	430±45	30±44	500±40	Nadal de Masi, 2001
Ponta das Canas, SC	379±45	-21±43	450±40	Nadal de Masi, 2001
Ponta das Canas, SC	379±45	-21±43	450±40	Nadal de Masi, 2001
Ponta das Canas, SC	320±44	-80±43	390±40	Nadal de Masi, 2001
Angra dos Reis, RJ	335±44	-65±43	404±42	Eastoe <i>et al.</i> , 2002
Ilha do Francês, SC	512±42	112±41	580±40	Angulo <i>et al.</i> , 2005
Campeche, SC	485±42	85±41	550±40	Angulo <i>et al.</i> , 2005
Ilha do Francês, SC	435±42	35±41	500±40	Angulo <i>et al.</i> , 2005
Ilha do Mel, PR	345±42	-55±41	410±40	Angulo <i>et al.</i> , 2005
Ilha do Mel, PR	395±42	-5±41	460±40	Angulo <i>et al.</i> , 2005
Ilha do Mel, PR	430±42	30±40	490±40	Angulo <i>et al.</i> , 2005
Rio das Ostras, RJ	278±71	-127±67	3663±28	Macario <i>et al.</i> , 2015
Saquarema, RJ		-82±71	4080±25	Carvalho <i>et al.</i> , 2015
Saquarema, RJ	265±70	-140±66	3842±46	Alves <i>et al.</i> , 2015b
Lagoa dos Patos, RS		63±53	1500	Milheira <i>et al.</i> , 2017
Baía de Guanabara, RJ	273±35	-132±42	2600±40	Este estudo
Baía de Guanabara, RJ	371±52	-34±56	4320±80	Este estudo

O sambaqui Guapi representa um sítio de longa duração, com idades de radiocarbono entre 5950 e 4590 anos AP. Como observado por Gaspar *et al.* [48], a existência de sítios sambaqui com história de ocupação milenar reforçou as hipóteses de que os "sambaquieiros" alcançaram populações muito grandes que apoiaram a construção do próprio Sambaqui. Comparando a localização dos sítios sambaqui (fig. 3.1) com as idades das amostras, é possível verificar que a distância à linha costeira atual segue uma sequência de idade com o sítio mais antigo (Guapi) localizado mais distante da linha costeira atual do que o sítio mais jovem (Sernambetiba), o que é

contundente com a variação do nível do mar ao longo dos últimos 12 mil anos [141]. Amourins, com idades entre os dois sítios, está localizado entre, mas mais perto de Guapi do que de Sernambetiba, como deveria ser, baseando-se nas diferenças de idades.

A figura 4.1 apresenta a distribuição de idade para os sambaquis da Baía de Guanabara, incluindo os valores atuais, bem como os dados existentes na literatura. É possível verificar que houve uma existência contínua da população sambaquieiros em torno da Baía de Guanabara durante pelo menos 4000 anos e terminando em torno de 1800 anos atrás, quando a chegada de mais populações beligerantes como o Tupi-Guarani representou o fim da sua civilização [136]. Apesar de estarem continuamente nessa região, como é uma área muito plana, foram afetados pelas mudanças do nível do mar, movendo-se de tempos em tempos, a fim de evitar distâncias longas para o litoral. Comparando os dados obtidos neste estudo com os de outros trabalhos na literatura, houve divergência nas idades radiocarbônicas para os sambaquis Sernambetiba e Amourins, ambas apresentando resultados de datação mais antigos neste trabalho. Como alguns sambaquis são muito extensos e construídos durante uma ampla faixa temporal, como demonstrado para o sambaqui de Amourins, esta diferença encontrada pode estar relacionada com o local de retirada da amostra. Não foram encontrados dados do sambaqui Guapi para comparação.

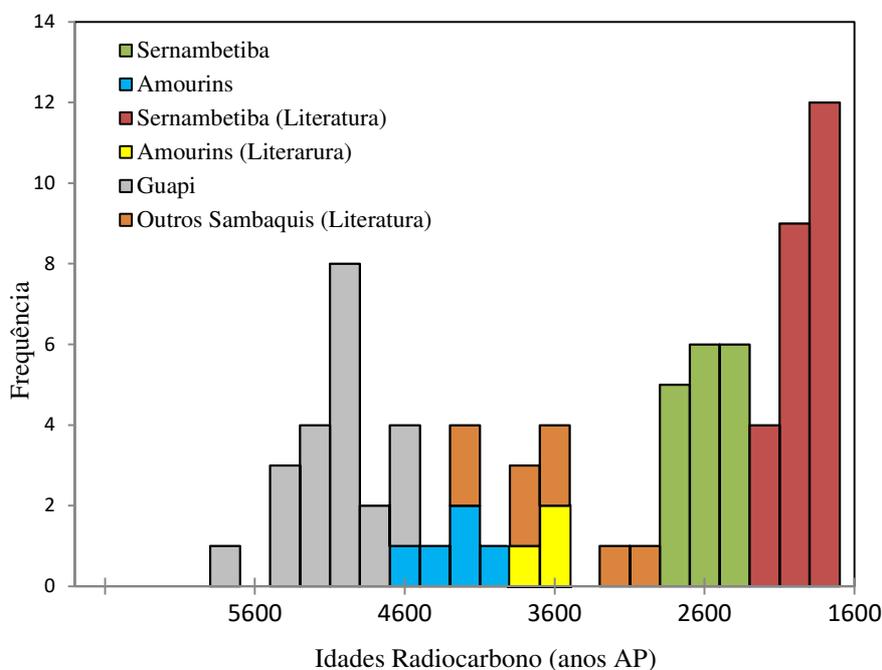


Figura 4.1 Idades radiocarbônicas convencionais de conchas de sambaquis da Baía de Guanabara do atual estudo e publicadas.

### 4.3 Isótopos Estáveis e Elementos Traço - Estudo Paleoclimático

Um gráfico de dados de  $\delta^{18}\text{O}$  vs  $\delta^{13}\text{C}$  para os três locais deste estudo mostra que existe uma correlação positiva entre esses isótopos para todos os locais estudados (figura 4.2). Entretanto, do ponto de vista dos isótopos de carbono, há diferenças significativas entre as amostras de Guapi/Amourins e Sernambetiba. Enquanto as conchas de Sernambetiba possuem valores de  $\delta^{13}\text{C}$  próximos de 0‰, as amostras de Guapi e Amourins são mais variáveis e muito mais negativas, com valores de até -7‰, o que pode ser por conta de processos diagenéticos e/ou sistemas com diferentes trocas/input de carbono. Por outro lado, a figura 4.3 mostra a pequena variação do  $\delta^{18}\text{O}_{\text{carbonato}}$  que indica que houve pouca flutuação dos valores de  $\delta^{18}\text{O}$  água (salinidade) e da temperatura da água superficial durante o período estudado, de acordo com as equações que relacionam tais parâmetros [96] [63] [60]. Devido a esta pequena variação da salinidade, pode-se supor que o sistema se comportou com características muito mais marinhas do que estuarinas durante o período de estudo.

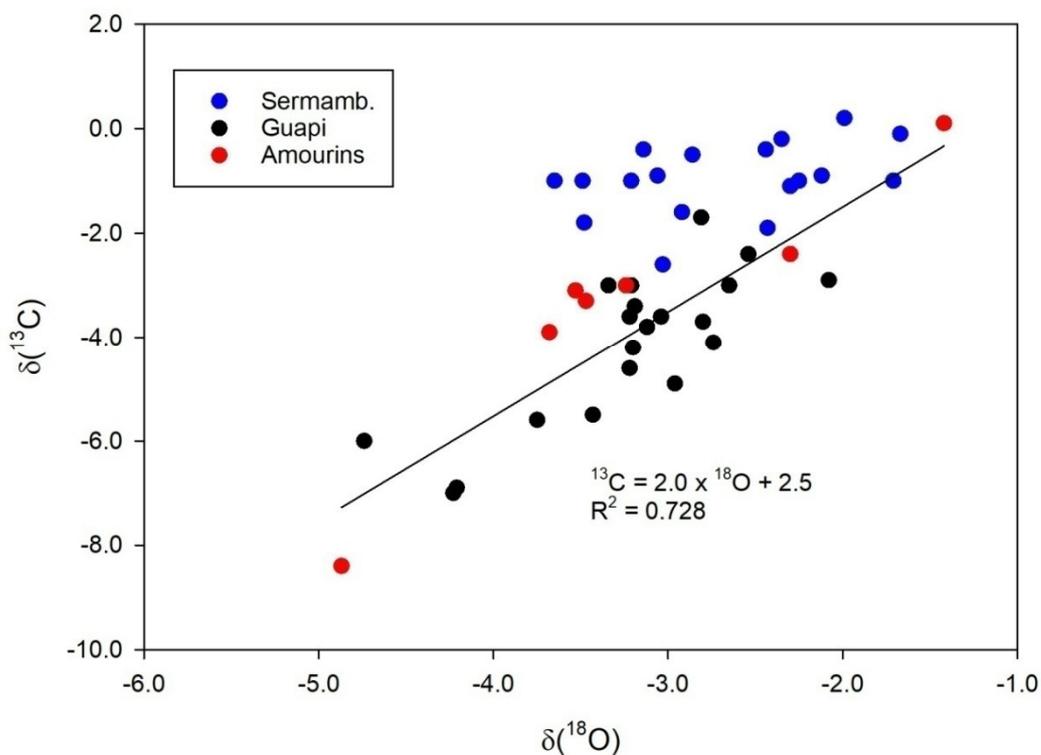


Figura 4.2 Correlação entre  $\delta^{18}\text{O}$  e  $\delta^{13}\text{C}$  nas conchas dos três Sambaquis.

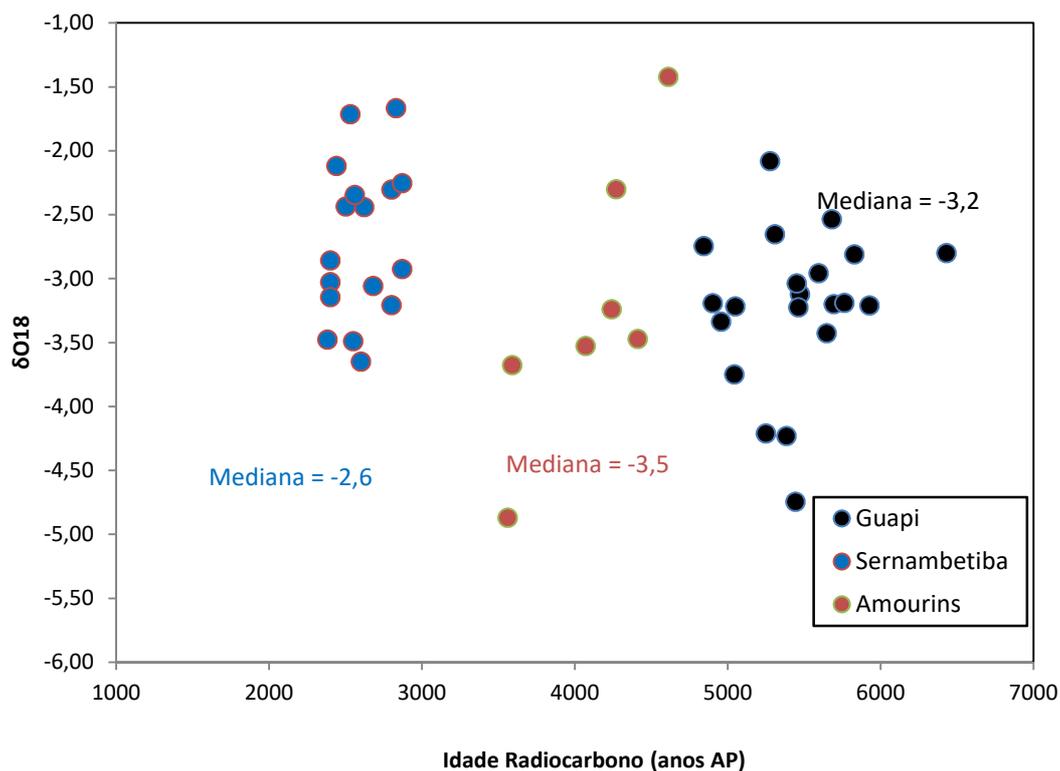


Figura 4.3 Variação temporal do  $\delta^{18}O$  nas conchas dos Sambaquis.

A análise estatística foi realizada utilizando-se o software SPSS STATISTIC versão 21 [148]. Foi feita a análise bivariada da correlação dos resultados de razões de elementos traço e razões isotópicas pelo coeficiente de Correlação de Pearson. As melhores correlações resultaram das razões Sr/Ca versus  $\delta^{18}O$  e Sr/Ca versus  $\delta^{13}C$  ambas para moluscos e Mg/Ca versus  $\delta^{13}C$  para ostras. Desta forma, foram utilizadas as razões Mg/Ca das conchas de ostras do sambaqui Guapi e as razões Sr/Ca das conchas de moluscos do sambaqui Sernambetiba, juntamente com resultados de pesquisas na literatura envolvendo estudos de relações entre temperatura da água do mar e razões elementos traço para organismos das mesmas classes, a fim de fazer a estimativa das paleotemperaturas. As tabelas 4.7 e 4.8 mostram as razões Mg/Ca e Sr/Ca obtidas, respectivamente.

Tabela 4.7 Razões Mg/Ca das conchas de ostras do sambaqui Guapi.

Sambaqui	Cód	Amostra	Cód.	Mg/Ca
	Amostra		MN/UFRJ	(mmol/mol)
Guapi	IRD-013	Ostra	NP 12	7,08 ± 0,23
Guapi	IRD-020	Ostra	NP 13	5,14 ± 0,09
Guapi	IRD-021	Ostra	NP 22	6,45 ± 0,07
Guapi	IRD-022	Ostra	NP 23	7,32 ± 0,26
Guapi	IRD-023	Ostra	NP 27	7,06 ± 0,14
Guapi	IRD-025	Ostra	NP 29	6,19 ± 0,10
Guapi	IRD-026	Ostra	NP 31	5,07 ± 0,12
Guapi	IRD-027	Ostra	NP 34	5,64 ± 0,26
Guapi	IRD-032	Ostra	NP 201	6,01 ± 0,15
Guapi	IRD-047	Ostra	NP 202	6,21 ± 0,08
Guapi	IRD-048	Ostra	NP 203	6,09 ± 0,08
Guapi	IRD-050	Ostra	NP 212	5,91 ± 0,21
Guapi	IRD-051	Ostra	NP 216	6,32 ± 0,03
Guapi	IRD-052	Ostra	NP 219	5,29 ± 0,21
Guapi	IRD-053	Ostra	NP 224	5,71 ± 0,15
Guapi	IRD-055	Ostra	NP 235	4,47 ± 0,09
Guapi	IRD-056	Ostra	NP 236	4,86 ± 0,15
Guapi	IRD-054	Ostra	NP 238	5,65 ± 0,11
Guapi	IRD-057	Ostra	NP 239	4,37 ± 0,27
Guapi	IRD-058	Ostra	NP 242	6,14 ± 0,10
			<b>Média</b>	<b>5,90 ± 0,17</b>

Tabela 4.8 Razões Sr/Ca das conchas de moluscos do sambaqui Sernambetiba.

Sambaqui	Cód	Amostra	Cód.	Sr/Ca
	Amostra		MN/UFRJ	(mmol/mol)
Sernambetiba	IRD-014	Molusco	NP 30	2,06 ± 0,03
Sernambetiba	IRD-015	Molusco	NP 32	2,04 ± 0,05
Sernambetiba	IRD-017	Molusco	NP 86	2,06 ± 0,03
Sernambetiba	IRD-018	Molusco	NP 87	2,02 ± 0,03
Sernambetiba	IRD-019	Molusco	NP 88	1,99 ± 0,07
Sernambetiba	IRD-029	Molusco	NP 1003	2,09 ± 0,03
Sernambetiba	IRD-030	Molusco	NP 1004	2,03 ± 0,05
Sernambetiba	IRD-031	Molusco	NP 1059	2,12 ± 0,03
Sernambetiba	IRD-034	Molusco	NP 1061	2,09 ± 0,05
Sernambetiba	IRD-036	Molusco	NP 1062	2,06 ± 0,06
Sernambetiba	IRD-037	Molusco	NP 1077	1,92 ± 0,04
Sernambetiba	IRD-044	Molusco	6-sep-04	2,03 ± 0,06
Sernambetiba	IRD-045	Molusco	4-sep-07	2,04 ± 0,05
Sernambetiba	IRD-046	Molusco	3-sep-09	2,04 ± 0,08
Sernambetiba	IRD-035	Molusco	1-sep-13	1,92 ± 0,05
			<b>Média</b>	<b>2,03 ± 0,01</b>

Uma variedade de valores de faixa de Mg/Ca da concha tem sido relatada na literatura para configurações normais de temperatura da água do mar. MOUCHI *et al.* [97] em 2017 fez um levantamento de vários estudos publicados, cada relação foi estabelecida de acordo com o sistema aquático, concha bivalve e faixa da razão Mg/Ca . Este estudo destaca a importância da escolha cuidadosa de um modelo de Mg/Ca para estimar as paleotemperaturas.

Neste estudo, de acordo com a faixa da razão Mg/Ca de ostras e considerando o sistema como marinho, foi utilizada a curva estabelecida por MOUCHI *et al.* [74] em 2013 para estimar a paleotemperatura média da superfície da água do mar de 6380 – 4790 anos AP, período de ocupação do sambaqui Guapi (Eq. 4.1). A temperatura média obtida foi de  $24,1 \pm 0,6$  °C.

$$T( ^\circ C) = 3,77 \frac{Mg}{Ca} \left( \frac{mmol}{mol} \right) + 1,88 \quad (4.1)$$

A razão Sr / Ca de moluscos foi a que apresentou a melhor correlação entre razão de elementos traços e isótopos estáveis. Usando os valores obtidos e aplicando a equação desenvolvida por SOSDIAN *et al.* [75] em 2006 (Eq. 4.2) especificamente para moluscos, encontramos um valor médio da temperatura da superfície da água do mar de  $28,3 \pm 0,2$  °C de 2870 - 2388 anos AP, período de ocupação do sambaqui Sernambetiba. Comparando-se as duas estimativas, é possível inferir que a temperatura média da superfície da água do mar, na Baía de Guanabara, aumentou cerca de 4°C durante o período de 6380 - 4790 anos AP para 2870 - 2388 anos AP. A figura 4.4 mostra os resultados obtidos usando as relações Mg/Ca e Sr/Ca.

$$\frac{Sr}{Ca} \left( \frac{mmol}{mol} \right) = 0,072(\pm 0,014). T( ^\circ C) - 0,05(\pm 0,34) \quad (4.2)$$

Existem poucos estudos paleoclimáticos na costa brasileira. Entre eles, CHIESSE *et al.* [149] em 2014 utilizaram a razão Mg/Ca e a composição isotópica de oxigênio de foraminíferos planctônicos de duas amostras de sedimentos marinhos coletados a 27 ° S e 33 ° S ao sudeste da América do Sul para avaliar a variabilidade na Era Meghalaya na coluna d'água superior da Corrente do Brasil. Seus resultados mostraram flutuações positivas de até 3°C nas temperaturas de superfície da água do mar durante a Era

Meghalaya. SANTOS *et al.* [150] em 2013 estudando a combinação de  $\delta^{18}\text{O}_{\text{carbonato}}$  de foraminíferos planctônicos e temperatura da superfície do mar (TSM) de duas amostras de sedimentos multicores que foram recuperadas do Oceano Atlântico Sul tropical ocidental, reconstruíram o registro de TSM sobre o Holoceno. Essas duas *proxies* mostraram uma tendência de aquecimento progressivo de pouco mais de 1 °C. Verificou-se que a principal mudança na TSM ocorreu durante a transição da Era Northgrippia à Era Meghalaya, quando mudanças nos parâmetros orbitais e na distribuição da insolação desempenharam um papel importante no aquecimento do Hemisfério Sul. O gradiente de temperatura desenvolvido no Oceano Atlântico deslocou a Zona de Convergência Intertropical mais ao sul e afetou a Corrente Sul Equatorial, transportando águas mais quentes para o Atlântico Sul tropical ocidental. PRADO *et al.* [151] em 2013 também concluíram que a temperatura da água superficial do mar foi menor na Era Northgrippia do que na Era Meghalaya na margem continental do sudeste brasileiro.

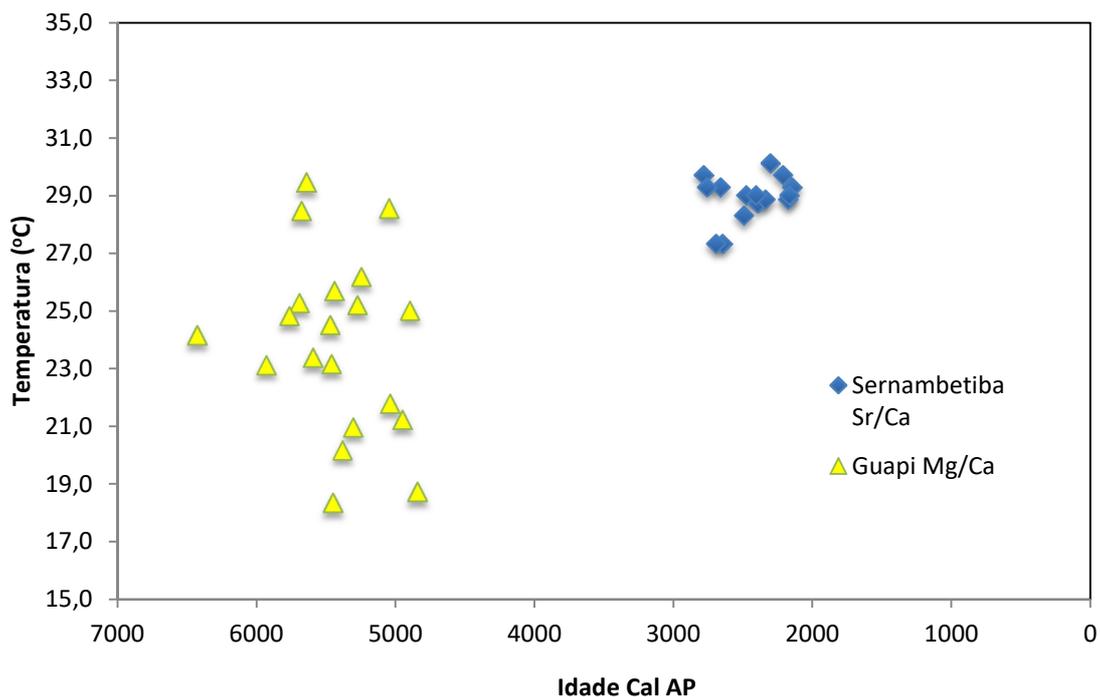


Figura 4.4 Temperatura x Idade Calibrada, utilizando equações desenvolvidas especificamente para conchas de moluscos (Sernambetiba) e conchas de ostras (Guapi).

A estimativa da composição isotópica da água do mar ( $\delta^{18}O_{sw}$ ) quando do desenvolvimento dos organismos, foi feita através da combinação das razões de elementos traço e da composição isotópica do carbonato ( $\delta^{18}O_c$ ). Usando a relação Mg/Ca-temperatura estabelecida por MOUCHI *et al.* [74] em 2013 e a equação de Anderson e Arthur [96] em 1983, a composição isotópica de oxigênio da água do mar pode ser estimada pela Eq. 4.3. Isto produz uma média do valor de  $\delta^{18}O_{sw}$  de  $-1,3 \pm 0,2$  ‰ para o período de 4790 - 6380 anos AP.

$$\delta^{18}O_{sw} \simeq \frac{T(^{\circ}C)-16}{4.14} + \delta^{18}O_c \quad (4.3)$$

Usando a temperatura obtida na relação Sr/Ca-temperatura (SOSDIAN *et al.*, em 2006 [75]) para moluscos e aplicando a equação desenvolvida por GROSSMAN e KU em 1986 [60] (Eq. 4.4), obteve-se um valor médio da composição isotópica de oxigênio da água do mar  $\delta^{18}O_{sw}$  de  $-0,7 \pm 0,2$  ‰ para o período de 2870 - 2388 anos AP.

$$T(^{\circ}C) = 20,6 - 4,34 (\delta^{18}O_c - \delta^{18}O_{sw}) \quad (4.4)$$

O aumento da composição isotópica de oxigênio da água do mar é justificado pelo aumento da temperatura da água superficial do mar causando uma maior evaporação, o que coincide com as pesquisas realizadas por PESSENDA *et al.* [152] em 2004, KIRCHNER *et al.* [153] em 2015, DE MELO e MARENGO [154] em 2008, NEHREN *et al.* [155] em 2013 que concluíram que houve um aumento na umidade e na intensidade das chuvas da Era Northgrippia para a Era Meghalaya no litoral sudeste do Brasil. A Figura 4.5 mostra todos os valores do isótopo de oxigênio da água do mar obtidos.

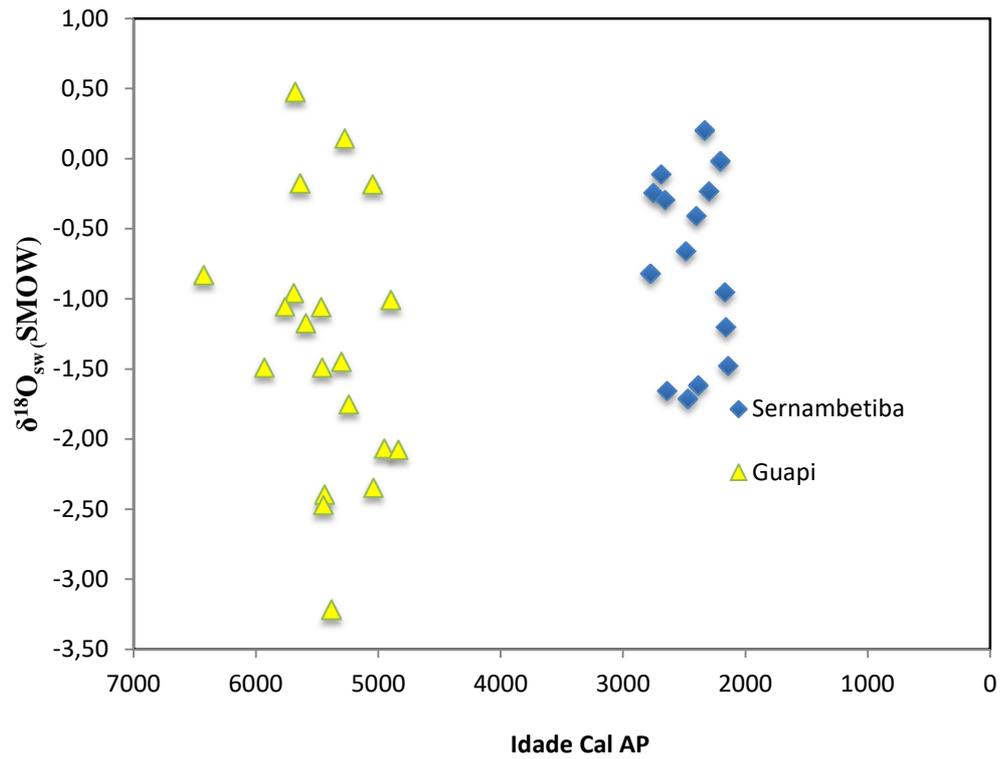


Figura 4.5 Variação da composição isotópica da água do mar da Baía de Guanabara ao longo do período do estudo.

## CAPÍTULO 5

### CONCLUSÕES

Por meio deste estudo foram realizadas a implementação e validação do sistema de medida da atividade  $^{14}\text{C}$  via síntese benzênica na Divisão de Radioproteção Ambiental e Ocupacional do Instituto de Radioproteção e Dosimetria, apresentando valores de precisão e exatidão em torno de 3%, quando comparado à técnica da espectrometria de massa com aceleradores. Esta última tem um custo altíssimo de instalação e manutenção, fora dos padrões da realidade da ciência e tecnologia no Brasil. Foram feitas ainda otimizações na metodologia da síntese benzênica a fim de aumentar a sua sensibilidade com resultados satisfatórios. Sendo assim, amostras atualmente enviadas para análise no exterior, poderão ser analisadas no Brasil a preços bem mais acessíveis, além de viabilizar a formação de parcerias em diversas linhas de pesquisa.

A metodologia foi aplicada para realizar a datação de amostras de carvões, conchas de moluscos e ostras provenientes de três sítios arqueológicos localizados no município de Guapimirim – RJ: sambaquis Guapi, Sernambetiba e Amourins, contribuindo com o banco de dados de idades para os sambaquis da região da Baía de Guanabara.

A maior contribuição deste trabalho, no que diz respeito à datação dos sítios arqueológicos, é relativa ao sambaqui Guapi, pois não haviam sido encontrados registros até o presente momento. A datação deste sítio revelou maior duração entre os três sambaquis analisados, com idades radiocarbono entre 5950 e 4590 anos AP e sugeriu que o período de ocupação da região da Baía de Guanabara de pelo menos 4000 anos.

Houve divergência nas idades radiocarbônicas para os sambaquis Sernambetiba e Amourins, ambas apresentando resultados de datação mais antigos neste trabalho. Como alguns sambaquis são muito extensos e construídos durante uma ampla faixa temporal, como demonstrado para o sambaqui de Amourins, esta diferença encontrada pode estar relacionada com o local de retirada da amostra.

Comparando a localização dos sítios sambaquis estudados com as idades das amostras, é possível verificar que a distância à linha costeira atual segue uma seqüência de idade estando o sítio mais antigo (Guapi) mais distante da linha costeira atual do que o sítio mais jovem (Sernambetiba). Estas evidências estão de acordo com outros autores

que pesquisaram as variações do nível do mar para a região da Baía de Guanabara ao longo das Eras Northgrippia e Meghalaya.

Este trabalho também contribuiu no que diz respeito aos valores dos efeitos reservatórios obtidos para a região da Baía de Guanabara durante os períodos estudados, fundamentais para a correção das idades de amostras marinhas. Os resultados obtidos foram comparados a valores publicados para regiões próximas do Estado do Rio de Janeiro e se mostraram coerentes.

Com base nos valores  $\delta^{18}\text{O}$ , foi possível considerar que o sistema da Baía de Guanabara apresentou características mais marinhas do que estuarinas durante a Era Northgrippia à Meghalaya.

É importante ressaltar o valor deste estudo devido à escassez de dados paleoclimáticos para a região da Baía de Guanabara, de fundamental interesse para diversas linhas de pesquisa. Foram encontrados dados de variáveis paleoclimáticas especificamente para a região estudada no período da Era Northgrippia à Era Meghalaya. Com base nos valores  $\delta^{18}\text{O}$  e razões Mg/Ca e Sr/Ca foi deduzido que a temperatura média da superfície da água do mar na Baía de Guanabara aumentou cerca de 4°C durante o período de 6380 - 4790 anos AP para 2870 - 2388 anos AP, com um incremento no valor de  $\delta^{18}\text{O}$  da água do mar de -1,3 ‰ para -0,7 ‰. Os resultados obtidos foram comparados a valores publicados para a região litorânea da região sudeste, por ausência de dados para a região da Baía de Guanabara, e se mostraram coerentes.

Esta pesquisa aponta para a relevância de novos estudos envolvendo isótopos estáveis e razões de elementos traço de carapaças de organismos bivalves para reconstrução paleoambiental da temperatura e salinidade. A falta de conhecimento mais detalhado do mecanismo de incorporação de elementos traço e isótopos estáveis em organismos bivalves, aliada à complexidade de ambientes estuarinos constituem desafios para a reconstrução paleoambiental, especificamente na região da Baía de Guanabara.

## REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] BOWMAN, S., **Radiocarbon Dating**. 3 ed. London, British Museum Publications, 1990.
- [2] PROUS, A., **Arqueologia Brasileira**. 1 ed. Brasília, Editora Universidade de Brasília, 1992.
- [3] GASPAR, M. D. “Análise das datações radiocarbônicas dos sítios de pescadores, coletores e caçadores”, **Boletim do Museu Paraense Emílio Goeldi**, Série Ciências da Terra, v. 8, pp. 81-91, 1996.
- [4] GASPAR, M. D. “Sambaqui de Amourins: mesmo sítio, perspectivas diferentes. Arqueologia de um sambaqui 30 anos depois”, **Revista Del Museo de Antropología**, v. 6, n. 1, pp. 7-20, 2013.
- [5] LIBBY, W. F., **Radiocarbon Dating**. 2 ed. London, British Museum Publications, 1952.
- [6] GARRET, R.H., GRISHAM, C.M., **Biochemistry**. New York, Saunders College Publishing, 1996.
- [7] FONTUGNE, M. "Os últimos avanços na calibragem das idades radiocarbono permitem uma revisão das cronologias entre 25 e 50.000 anos BP?". In: **1 Encontro de Física e Arqueologia na Região do Parque Nacional Serra da Capivara: Descobertas e Datações**, pp. 70-78, Piauí, 2005.
- [8] GODWIN, H. “Half-life of radiocarbon”, **Nature**, v. 195, n. 4845, pp. 984-985, 1962.
- [9] STUIVER, M., POLACH, H.A. “Discussion reporting of <sup>14</sup>C data”, **Radiocarbon**, v. 19, pp. 355-363, 1977.

- [10] DE VRIES, H. "Variations in concentration of radiocarbon with time and location on earth", **Proc. Koninklijke. Nederl. Akad. Wetenschappen, Part B**, v. 61, pp. 94-102, 1958.
- [11] FERGUSON, C.W. "Bristlecone pine: science and esthetics", **Science**, v. 159, n. 3817, pp. 839-846, 1968.
- [12] BECKER, B. "An 11,000-year German oak and pine dendro-chronology for radiocarbon calibration", **Radiocarbon**, v. 35, n. 1, pp. 201-213, 1993.
- [13] BARD, E., ARNOLD, M., FAIRBANKS, R.G. *et al.* " $^{230}\text{Th}$ - $^{234}\text{U}$  and  $^{14}\text{C}$  ages obtained by mass spectrometry on corals", **Radiocarbon**, v. 35, n. 1, pp. 191-199, 1993.
- [14] BUCHA, J., TAYLOR, R.E., HARVEY, E.W. "Geomagnetic intensity: changes during the past 3000 years in the western hemisphere", **Science**, v. 168, n. 3927, pp. 111-114, 1970.
- [15] STUIVER, M., QUAY, P.D. "Changes in atmospheric carbon-14 attributed to a variable sun", **Science**, v. 207, n. 4426, pp. 11-19, 1980.
- [16] DAMON, P., LINICK, T.W. "Geomagnetic-heliomagnetic modulation of atmospheric radiocarbon production", **Radiocarbon**, v.28, n. 2A, pp. 266-278, 1986.
- [17] BRADLEY, R.S., **Quaternary Paleoclimatology: Methods of Paleoclimatic Reconstruction**. 1 ed. Boston, Allen & Unwin, 1985.
- [18] STUIVER, M., BRAZIUNAS, T.F. "Modelling atmospheric  $^{14}\text{C}$  influences and  $^{14}\text{C}$  ages of marine samples back to 10,000 BC", **Radiocarbon**, v. 35, n. 1, pp. 137-189, 1993.
- [19] KULP, J.L. "Advances in radiocarbon dating", **Nucleonics**, v. 12, n. 12, pp. 19-21, 1954.

- [20] DE VRIES, H. L., BARENSEN, G W. "Radiocarbon dating by a proportional counter filled with carbon dioxide", **Physica**, v. 19, n. 1-12, pp. 987-1003, 1953.
- [21] BRANNON, H. R., TAGGART, JR., M. S., WILLIAMS, M. "Proportional counting of carbon oxide for radiocarbon dating", **Review of Scientific Instruments**, v. 26, n. 3, pp. 269-273, 1955.
- [22] FERGUSSON, G.J. "Radiocarbon dating system", **Nucleonics**, v. 13, pp. 18-23, 1955.
- [23] BURKE JR, W. H., MEINSCHEN, W. G. "C<sup>14</sup> dating with a methane proportional counter", **Review of Scientific Instruments**, v. 26, n. 12, pp. 1137-1140, 1955.
- [24] BARKER, H. "Radiocarbon dating: large scale preparation of acetylene from organic material", **Nature**, v. 172, n. 4379, pp. 630-631, 1953.
- [25] CRATHORN, A. R. "Use of an acetylene-filled counter for natural radiocarbon", **Nature**, v. 172, n. 4379, pp. 632-633, 1953.
- [26] SUESS, H. E. "Natural radiocarbon measurements by acetylene counting", **Science**, v. 120, n. 3105, pp. 5-7, 1954.
- [27] AUDRIC, B. N., LONG, J. V. P. "Use of dissolved acetylene in liquid scintillation counter for the measurement of carbon-14 of low specific activity", **Nature**, v. 173, n. 4412, pp. 992-993, 1954.
- [28] BARENSEN, G. W. "Radiocarbon dating with liquid CO<sub>2</sub> as diluent in a scintillation solution", **Review of Scientific Instruments**, v. 28, n. 6, pp. 430-432, 1957.
- [29] DELANEY, C. F. G., McAULAY, I.R. "A radiocarbon dating system using scintillation techniques", **Sci. Proc. Roy. Dublin Soc.**, v.1, n. 1, 1959.

- [30] TAMERS, M.A. “Carbon-14 dating with the liquid scintillation counter: total synthesis of the benzene solvent”, **Science**, v.132, n. 3428, pp. 668-669, 1960.
- [31] SUESS, H. E. “Natural radiocarbon measurements by acetylene counting”, **Science**, v. 120, n. 3105, pp. 5-7, 1954.
- [32] NOAKES, J. E., KIM, S.M., STIPP, J. J. “Chemical and counting advances in liquid scintillation age dating” In: **Proceedings of the 6th International Conference on Radiocarbon and Tritium Dating**, pp. 68-92, Washington, 1965.
- [33] MACARIO, K.D. **Preparação de Amostras de Radiocarbono e Aplicações de AMS em Arqueologia e Geologia Marinha**. Tese de D.Sc., Universidade Federal Fluminense, Niterói, RJ, Brasil, 2003.
- [34] SUGUIO, K., ABSY, M.L., FLEXOR, J.M. *et al.* “The Evolution of the Continental and Coastal Environments during the Last Climatic Cycle in Brazil (120 ky BP to present)”, **Boletim IG-USP**, v. 24, pp. 27-4, 1993.
- [35] MARTIN, L., SUGUIO, K., FLEXOR, J.M. *et al.* “Quaternary Sea-Level History and Variations in Dynamics along the Central Brazilian Coast: Consequences on Coastal Plain Construction” In: **Anais da Academia Brasileira de Ciências**, v. 68, pp. 303-354, 1996.
- [36] LIMA, T.A., MACARIO, K.D., ANJOS, R.M. *et al.* “The Antiquity of the Prehistoric Settlement of the Central-South Brazilian Coast”, **Radiocarbon**, v. 44, n. 3, pp. 733-738, 2002.
- [37] KNEIP, L.M., PALLESTRINI, L., DEMORAIS, J.L. *et al.* “The radiocarbon dating of the Sambaqui-de-Camboinhas-Itaipu, Niterói, RJ, Brazil” In: **Anais da Academia Brasileira de Ciências**, v. 53, n. 2, pp. 339-343, 1981.
- [38] DEBLASIS, P., KNEIP, A., SCHEEL-YBERT, R. *et al.* “Sambaquis e Paisagem - Dinâmica Natural e Arqueologia Regional no Litoral do Sul do Brasil”, **Arqueologia Suramericana**, v. 3, n. 1, pp. 29-61, 2007.

- [39] ANJOS, R.M., MACARIO, K.D., LIMA, T.A. *et al.* “Correlations between radiometric analysis of Quaternary deposits and the chronology of prehistoric settlements from the southeastern Brazilian coast”, **Journal of Environmental Radioactivity**, v. 101, n. 1, pp. 75-81, 2010.
- [40] SOUZA, R. C. C. L., LIMA, T. A., SILVA, E.P., **Conchas Marinhas de Sambaquis do Brasil**. 1 ed. Rio de Janeiro, Technical Books Editora, 2011.
- [41] SILVEIRA, M.I., OLIVEIRA, E.R., KERN, D.C. *et al.* “O sítio Jabuti, em Bragança, Pará, no cenário arqueológico do litoral amazônico”, **Boletim do Museu Paraense Emílio Goeldi**. Série Ciências Humanas, v. 6, n. 2, pp. 335-345, 2011.
- [42] BANDEIRA, A.M. “Ocupações de pescadores-coletores pré-coloniais na ilha de São Luís-MA: uma leitura a partir do Sambaqui do Bacanga”, **Tarairiú–Revista Eletrônica do Laboratório de Arqueologia e Paleontologia da UEPB**, v. 1, n. 6, pp. 12-13, 2013.
- [43] KNEIP, L.M., PALLESTRINI, L., “Restingas do Estado do Rio de Janeiro (Niterói a Cabo Frio): 8 mil anos de ocupação humana”. In: Lacerda, L. D., Araújo, D. S. D., Cerqueira, R.; Turcq, B. (eds), **Restingas: Origem, Estrutura, Processos**, 1 ed, Niterói, CEUFF, pp. 139-148, 1984.
- [44] SCHEEL-YBERT, R. “Vegetation stability in the Southeastern Brazilian coastal area from 5500 to 1400 <sup>14</sup>C yr BP deduced from charcoal analysis”, **Review of Palaeobotany and Palynology**, v. 110, n. 1-2, pp. 111-138, 2000.
- [45] ANGULO, R.J., REIMER, P.J., DE SOUZA, M.C. *et al.* “A tentative determination of upwelling influence on the paleosurficial marine water reservoir effect in southeastern Brazil”, **Radiocarbon**, v. 49, n. 3, pp. 1255–1259, 2007.
- [46] GUIMARÃES, M.B. **A ocupação pré-colonial da região dos Lagos, RJ: sistema de assentamento e relações intersociais entre grupos sambaquianos e grupos ceramistas Tupinambá e de tradição Una**. Tese de D.Sc., Universidade de São Paulo, São Paulo, SP, Brasil, 2007.

- [47] TENÓRIO, M.C., AFFONSO, M.C., PINTO, D. “Arqueología do Arraial do Cabo com foco nos sítios da Ilha do Cabo Frio”, **Revista do Museu de Arqueologia e Etnologia**, v. 20, pp. 127-145, 2010.
- [48] GASPAR, M., KLOKLER, D., SHEEL-YBERT, R., *et al.* “Sambaqui de Amourins: mesmo sítio, perspectivas diferentes. Arqueologia de um sambaqui 30 anos depois/Amourins sambaqui: same site, different perspectives. Sambaqui archaeology 30 years later”, **Revista del Museo de Antropología**, v. 6, n. 1, pp. 7-20, 2013.
- [49] MENDONÇA, M.L.T.G., GODOY, J.M. “Datação radiocarbônica de sítios arqueológicos do tipo sambaqui pela técnica de absorção de CO<sub>2</sub>: uma alternativa à síntese benzênica”, **Química Nova**, v. 27, n. 2, pp. 323-325, 2004.
- [50] MACARIO, K.D., SOUZA, R.C.C.L., TRINDADE, D.C., *et al.* “Chronological Model of a Brazilian Holocene Shellmound (Sambaqui da Taritoba, Rio de Janeiro, Brazil)”, **Radiocarbon**, v. 56, n. 2, pp. 489-499, 2014.
- [51] CULLETON, B. J., KENNETT, D. J., JONES, T. L. “Oxygen isotope seasonality in a temperate estuarine shell midden: a case study from CA-ALA-17 on the San Francisco Bay, California”, **Journal of Archaeological Science**, v. 36, n. 7, pp. 1354-1363, 2009.
- [52] TYNAN, S., DUTTON, A., EGGINS, S., *et al.* “Oxygen isotope records of the Australian flat oyster (*Ostrea angasi*) as a potential temperature archive”, **Marine Geology**, v. 357, pp. 195-209, 2014.
- [53] EPSTEIN, S., BUCHSBAUM, R., LOWENSTAM, H.A., *et al.* “Revised carbonate-water isotopic temperature scale”, **Geological Society of America Bulletin**, v. 64, pp. 1315-1326, 1953.
- [54] WALTHER, B. D., ROWLEY, J. L. “Drought and flood signals in subtropical estuaries recorded by stable isotope ratios in bivalve shells”, **Estuarine, Coastal and Shelf Science**, v. 133, pp. 235-243, 2013.

- [55] STRAUSS, J., GROSSMAN, E. L., DiMARCO, S. F. “Stable isotopes in mollusk shells as indicators of benthic respiration and freshwater penetration on the Texas-Louisiana Shelf”, **Bulletin of Marine Science**, v. 88, n. 4, pp. 817-842, 2012.
- [56] UREY, H.C. “The thermodynamic properties of isotopic substances”, **Journal of Chemical Society**, pp. 562-581, 1947.
- [57] MCCREA, JM. “On the Isotopic Chemistry of Carbonates and a Paleotemperature Scale”, **Journal of Chemical Physics**, v. 18, n. 6, pp. 849-857, 1950.
- [58] EPSTEIN, S., MAYEDA, T. “Variation of  $^{18}\text{O}$  content of waters from natural sources”, **Geochimica et Cosmochimica Acta**, v. 4, n. 5, pp. 213-224, 1953.
- [59] EMILIANI, C. “Pleistocene temperatures”, **The Journal of Geology**, v. 63, n. 6, pp. 538-578, 1955.
- [60] GROSSMAN, E.L., KU, T.L. “Oxygen and carbon isotope fractionation in biogenic aragonite: temperature effects”, **Chemical Geology, Isotope Geochemistry Section**, v. 59, pp. 59-74, 1986.
- [61] BEMIS, B. E., SPERO, H.J., BIJMA, J. *et al.* “Reevaluation of the oxygen isotopic composition of planktonic foraminifera: Experimental results and revised paleotemperature equations”, **Paleoceanography**, v. 13, n. 2, pp. 150-160, 1998.
- [62] ROHLING, E.J., COOKE, S., “Stable Oxygen and carbon isotopes in foraminiferal carbonates shells”. In: Gupta B.K.S. (ed), **Modern Foraminifera**, London, Kluwer Academic Publishers, pp. 239-258, 1999.
- [63] CHAUVAUD, L., LORRAIN, A., DUNBAR, R.B. *et al.* “Shell of the Great Scallop *Pecten maximus* as a high-frequency archive of paleoenvironmental changes”, **Geochemistry, Geophysics, Geosystems**, v. 6, n. 8, 2005.

- [64] KATZ, M. E., CRAMER, B.S., FRANZESE, A. *et al.* “Traditional and emerging geochemical proxies in foraminifera”, **The Journal of Foraminiferal Research**, v. 40, n. 2, pp. 165-192, 2010.
- [65] ROHLING, E. J., “Oxygen isotope composition of seawater”. In: A, E.S. (ed), **Encyclopedia of Quaternary Science**, Amsterdam, Elsevier, pp. 915-922, 2007.
- [66] MICHENER, R., LAJTHA, K. “Stable Isotopes Tracers in Watershed Hydrology”. In: Michener, R.,Lajtha, K. (eds), **Ecology and Environmental Science**. 2 ed, chapter 11, Malden, USA, Blackwell Publishing Ltd, 2007.
- [67] FAIRCHILD, I. J., SMITH, C. L., BAKER, A. *et al.* “Modification and preservation of environmental signals in speleothems”, **Earth-Science Reviews**, v. 75, n. 1-4, pp. 105-153, 2006.
- [68] HENDERSEN, G.M. “Caving in to new chronologies”, **Science**, v. 313, n. 5787, pp. 620-622, 2006.
- [69] KIM, S.T., O'NEIL, J.R. “Equilibrium and nonequilibrium oxygen isotope effects in synthetic carbonates”, **Geochimica et Cosmochimica Acta**, v. 61, n. 16, pp. 3461-3475, 1997.
- [70] WANAMAKER, A.D., KREUTZ, K.J., BORNS, H.W. *et al.* “An aquaculture-based method for calibrated bivalve isotope paleothermometry”, **Geochemistry, Geophysics, Geosystems**, v. 7, n. 9, 2006.
- [71] JACOB, J., GHOSH, P., JALEEL, K.A. *et al.* “Influence of the upwelling events on the  $\delta^{13}\text{C}$  and  $\delta^{18}\text{O}$  of the benthic bivalve shells of the South Western Continental Margin of India”, **Environmental Earth Sciences**, v. 75, n. 2, pp.155, 2016.
- [72] GRANIERO, L.E., GROSSMAN, E.L., ROBBINS, J. *et al.* “Conus Shell  $\delta^{13}\text{C}$  values as proxies for  $\delta^{13}\text{C}$  DIC in tropical waters”, **Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology**, v. 472, pp.119-127, 2017.

- [73] COLONESE, A.C., NETTO, S.A., FRANCISCO, A.S. *et al.* “Shell sclerochronology and stable isotopes of the bivalve *Anomalocardia flexuosa* (Linnaeus, 1767) from southern Brazil: Implications for environmental and archaeological studies”, **Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology**, v. 484, pp. 7-21, 2017.
- [74] MOUCHI, V., De RAFÉLIS, M., LARTAUD, F. *et al.* “Chemical labelling of oyster shells used for time-calibrated high-resolution Mg/Ca ratios: a tool for estimation of past seasonal temperature variations”, **Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology**, v. 373, pp. 66-74, 2013.
- [75] SOSDIAN, S., GENTRY, D.K., LEAR, C.H., *et al.* “Strontium to calcium ratios in the marine gastropod *Conus* *virginicus*: Growth rate effects and temperature calibration”, **Geochemistry, Geophysics, Geosystems**, v. 7, n. 11, 2006.
- [76] SURGE, D., LOHMANN, K.C. “Evaluating Mg/Ca ratios as a temperature proxy in the estuarine oyster, *Crassostrea virginica*”, **Journal of Geophysical Research: Biogeosciences**, v. 113, n. 2, 2008.
- [77] TYNAN, S., OPDYKE, B.N., WALCZAK, M. *et al.* “Assessment of Mg/Ca in *Saccostrea glomerata* (the Sydney rock oyster) shell as a potential temperature record”, **Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology**, v. 484, pp.79-88, 2017.
- [78] LEA, D.W., “Trace elements in foraminiferal calcite”. In: Gupta, B.K.S. (ed), **Modern Foraminifera**, London, Kluwer Academic Publishers, pp. 259-277, 1999.
- [79] BOYLE, E.A. “Cadmium, Zinc, Copper and Barium in Foraminifera Tests”, **Earth and Planetary Science Letters**, v. 53, n. 1, pp. 11-35, 1981.
- [80] BECK, J. W., EDWARDS, R.L., ITO, E. *et al.* “Sea-Surface Temperature from Coral Skeletal Strontium/Calcium Ratios”, **Science**, v. 257, n. 5070, pp. 644-647, 1992.
- [81] OOMORI, T., KANESHIMA, K., NAKAMURA, Y. *et al.* “Seasonal variation of minor elements in coral skeletons”, **Galaxea**, v. 1, pp. 77-86, 1993.

- [82] MITSUGUCHI, T., MATSUMORO, E., ABE, O. *et al.* “Mg/Ca thermometry in coral skeletons”, **Science**, v. 274, n. 5289, pp. 961-963, 1996.
- [83] KLEIN, R. T., LOHMANN, K. C., THAYER, C. W. “Bivalve skeletons record sea-surface temperature and  $\delta^{18}\text{O}$  via Mg/Ca and  $^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$  ratios”, **Geology**, v. 24, n. 5, pp. 415-418, 1996.
- [84] ROSENTHAL, Y., “Elemental proxies for reconstructing Cenozoic seawater paleotemperatures from calcareous fossils”. In: Hillaire-Marcel, C., De Verbal, A. (eds), **Proxies in late Cenozoic paleoceanography**, 1 ed., chapter 19, London, Elsevier, pp. 765-798, 2007.
- [85] MARTIN, P. A., LEA, D. W., ROSENTHAL, Y. *et al.* “Quaternary deep sea temperature histories derived from benthic foraminiferal Mg/Ca”, **Earth and Planetary Science Letters**, v. 198, n. 1-2, pp. 193–209, 2002.
- [86] GILLIKIN, D.P., DEHAIRS, F., LORRAIN, A. *et al.* “Barium uptake into the shell of the common mussel (*Mytilus edulis*) and the potential for estuarine paleo-chemistry reconstruction. *Geochim. Cosmochim.*”, **Geochimica et Cosmochimica Acta**, v. 70, n. 2, pp. 395–407, 2006.
- [87] POULAIN, C., GILLIKIN, D.P., THÉBAULT, J. *et al.* “An evaluation of Mg/Ca, Sr/Ca, and Ba/Ca ratios as environmental proxies in aragonite bivalve shells”, **Chemical Geology**, v. 396, pp. 42–50, 2015.
- [88] IZZO, C., MANETTI, D., DOUBLEDAY, Z.A. *et al.* “Calibrating the element composition of *Donax deltoides* shells as a palaeo-salinity proxy”, **Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology**, v. 484, pp. 89-96, 2017.
- [89] SMITH, S.V., BUDDEMEIER, R.W., REDALJE, R.C. *et al.* “Strontium–calcium thermometry in coral skeletons”, **Science**, v. 204, n. 4391, pp. 404-407, 1979.

- [90] SHEN, C.C., LEE, T., CHEN, C.Y. *et al.* “The calibration of  $\delta$  [Sr/Ca] versus sea surface temperature relationship for Porites corals”, **Geochimica et Cosmochimica Acta**, v. 60, n. 20, pp. 3849-3858, 1996.
- [91] CARDINAL, D., HAMELIN, B., BARD, E. *et al.* “Sr/Ca, U/Ca and  $\delta$  18 O records in recent massive corals from Bermuda: relationships with sea surface temperature”, **Chemical Geology**, v. 176, n. 1, pp. 213-233, 2001.
- [92] CORRÈGE, T. “Sea surface temperature and salinity reconstruction from coral geochemical tracers”, **Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology**, v. 232, n. 2-4, pp. 408-428, 2006.
- [93] CLÉROUX, C., CORTIJO, E., ANAND, P. *et al.* “Mg/Ca and Sr/Ca ratios in planktonic foraminifera: Proxies for upper water column temperature reconstruction. **Paleoceanography and Paleoclimatology**, v.23, n. 3, 2008.
- [94] WANAMAKER Jr, A.D., KREUTZ, K.J., WILSON, T. *et al.* “Experimentally determined Mg/Ca and Sr/Ca ratios in juvenile bivalve calcite for *Mytilus edulis*: implications for paleotemperature reconstructions”, **Geo-Marine Letters**, v. 28, n. 5-6, pp. 359-368, 2008.
- [95] BOUGEOIS, L., DE RAFÉLIS, M., REICHART, G.J. *et al.* “A high resolution study of trace elements and stable isotopes in oyster shells to estimate Central Asian Middle Eocene seasonality”, **Chemical Geology**, v. 363, pp. 200-212, 2014.
- [96] ANDERSON, T.F., ARTHUR, M.A. “Stable isotopes of oxygen and carbon and their application to sedimentologic and paleoenvironmental problems”. In: **Stable Isotopes in Sedimentary Geology, short course No. 10**, Society for Sedimentary Geology, pp. 1-151, 1983.
- [97] MOUCHI, V., BRIARD, J., GAILLOT, S. *et al.* “Reconstructing environments of collection sites from archaeological bivalve shells: Case study from oysters (Lyon, France)”, **Journal of Archaeological Science**, v. 21, pp. 1225-1235, 2017.

- [98] FARIAS, R.F. “A química do tempo: carbono 14”, **Química Nova na Escola**, v. 16, pp. 6-8, 2002.
- [99] BARD, E., ARNOLD, M., HAMELIN, B. *et al.* “Radiocarbon calibration by means of mass spectrometry  $^{230}\text{Th}/^{234}\text{U}$  and  $^{14}\text{C}$  ages of corals. An updated data base including samples from Barbados Mururoa and Tahiti”, **Radiocarbon**, v. 40, n. 3, pp. 1085-1092, 1998.
- [100] BECK, J.W., RICHARDS, D.A., EDWARDS, R.L. *et al.* “Extremely large variations of atmospheric  $^{14}\text{C}$  concentration during the last glacial period”, **Science**, v. 292, n. 5526, pp. 2453-2458, 2001.
- [101] SUESS, H. E. “Radiocarbon concentration in modern wood”, **Science**, v. 122, n. 3166, pp. 415-417, 1955.
- [102] STUIVER, M., QUAY, P.D., “Atmospheric  $^{14}\text{C}$  changes resulting from fossil fuel  $\text{CO}_2$  release and cosmic ray flux variability”, **Earth and Planetary Science Letters**, v. 53, n. 3, pp. 349-362, 1981.
- [103] SCOTT, E. M., BEGG, F. H., McCARTNEY, M., “ $^{14}\text{C}$  in the environment”. In: Garcia-Léon, M., Garcia-Tenorio, R. (eds), **Low-level measurements of radioactivity in the environment: techniques and applications-Proceedings of the third international summer school**, 1 ed., chapter 20, Espanha, World Scientific, 1993.
- [104] OTLET, R. L., WALKER, A. J., FULKER, M. J. “Survey of the dispersion of  $^{14}\text{C}$  in the vicinity of the UK reprocessing site of Sellafield 1”, **Radiocarbon**, v. 32, n. 1, pp. 23-30, 1990.
- [105] BUZINNY, M., KOVALYUKH, N., LIKHTARJOV, I. *et al.* “Ecological chronology of nuclear fuel cycle sites”, **Radiocarbon**, v. 37, n. 2, pp. 469-473, 1995.
- [106] FUKUMATSU, T., MUNAKATA, K., TANAKA, K. *et al.* “Removal of carbon dioxide in reprocessing spent nuclear fuel off gas by adsorption”, **Journal of Chemical Engineering of Japan**, v. 32, n. 5, pp 662-669, 1999.

- [107] DIAS, M.D. **Emissão de  $^{14}\text{C}$  pelas Unidades I e II da Central Nuclear Almirante Álvaro Alberto (CNAAA) e seu Efeito Local Nos Níveis Ambientais.** Tese de D.Sc., Universidade de Brasília, DF, Brasil, 2006.
- [108] FARQUHAR, G.D., EHLERINGER, J.R., HUBICK, K.T. “Carbon isotope discrimination and photosynthesis”, **Annual Review of Plant Biology**, v. 40, n. 1, pp. 503-537, 1989.
- [109] MERLIVAT, L., MEMERY, L. “Gas exchange across an air-water interface: Experimental results and modeling of bubble contribution to transfer”, **Journal of Geophysical Research: Oceans**, v. 88, n. 1, pp. 707-724, 1983.
- [110] BROECKER, W. S., KLAS, M., CLARK, E. *et al.* “The influence of  $\text{CaCO}_3$  dissolution on core top radiocarbon ages for deep-sea sediments”, **Paleoceanography and Paleoclimatology**, v. 6, n. 5, pp. 593-608, 1991.
- [111] GORDON, J. E., HARKNESS, D. D. “Magnitude and geographic variation of the radiocarbon content in Antarctic marine life: implications for reservoir corrections in radiocarbon dating”, **Quaternary Science Reviews**, v. 11, n. 7-8, pp. 697-708, 1992.
- [112] EVIN, J., MARECHAL, J., PACHIAUDI, C. *et al.* “Conditions involved in dating terrestrial shells”, **Radiocarbon**, v. 22, n. 2, pp. 545-555, 1980.
- [113] GOODFRIEND, G. A., STIPP, J. J. “Limestone and the problem of radiocarbon dating of land-snail shell carbonate”, **Geology**, v. 11, n. 10, pp. 575-577, 1983.
- [114] GOSLAR, T., PAZDUR, M. F. “Contamination studies on mollusk shell samples”, **Radiocarbon**, v. 27, n. 1, pp. 33-42, 1985.
- [115] GOODFRIEND, G. A., FLESSA, K. W. “Radiocarbon reservoir ages in the Gulf of California: roles of upwelling and flow from the Colorado River”, **Radiocarbon**, v. 39, n. 2, pp. 139-148, 1997.

[116] ULM, S. “Marine and estuarine reservoir effects in central Queensland, Australia: Determination of  $\Delta R$  values”, **Geoarchaeology: An International Journal**, v. 17, n. 4, pp. 319-348, 2002.

[117] RUSSELL, N. **Marine radiocarbon reservoir effects (MRE) in archaeology: temporal and spatial changes through the Holocene within the UK coastal environment**. Ph.D. dissertation, University of Glasgow, Scotland, 2011.

[118] HUGHEN, K.A., BAILLIE, M.G.L., BARD, E. *et al.* “MARINE04 marine radiocarbon age calibration, 0-26 cal kyr BP”, **Radiocarbon**, v. 46, n. 3, pp. 1059-1086, 2004.

[119] STUIVER, M., REIMER, P. J., BRAZIUNAS, T. F. “High-precision radiocarbon age calibration for terrestrial and marine samples”, **Radiocarbon**, v. 40, n. 3, pp. 1127-1151, 1998.

[120] DIFFENBAUGH, N. S., SLOAN, L. C., SNYDER, M. A. “Orbital suppression of wind-driven upwelling in the California Current at 6 ka”, **Paleoceanography**, v. 18, n. 2, pp. 1051, 2003.

[121] GILLESPIE, R., POLACH, H. A., “The suitability of marine shells for radiocarbon dating of Australian prehistory”. In: Berger, R., Suess, H. (eds), **Proceedings of the Ninth International Conference on Radiocarbon Dating**, pp. 404-421, Los Angeles, USA, University of California Press, 1979.

[122] STUIVER, M., PEARSON, G. W., BRAZIUNAS, T. “Radiocarbon Age calibration of marine samples back to 9000 cal yr BP”, **Radiocarbon**, v. 28, n. 2B, pp. 980-1021, 1986.

[123] DYE, T. “Apparent ages of marine shells: implications for archaeological dating in Hawaii”, **Radiocarbon**, v. 36, n. 1, pp. 51–57, 1994.

- [124] FORMAN, S. L., POLYAK, L. “Radiocarbon content of pre-bomb marine mollusks and variations in the  $^{14}\text{C}$  reservoir age for coastal areas of the Barents and Kara seas, Russia”, **Geophysical Research Letters**, v. 24, n. 8, pp. 885–888, 1997.
- [125] HOGG, A. G., HIGHAM, T. F. G., DAHM, J. “ $^{14}\text{C}$  dating of modern marine and estuarine shellfish”, **Radiocarbon**, v. 40, n. 2, pp. 975-984, 1998.
- [126] REIMER, P.J., BARD, E., BAYLISS, A. *et al.* “IntCal13 and Marine13 radiocarbon age calibration curves 0-50,000 years cal BP”, **Radiocarbon**, v. 55, n. 4, pp. 1869-1887, 2013.
- [127] STUIVER, M., REIMER, P. J. “Extended  $^{14}\text{C}$  database and revised CALIB radiocarbon calibration program”, **Radiocarbon**, v. 28, pp. 805-838, 1993.
- [128] PIOTROWSKA, N., BLAAUW, M., MAUQUOY, D. *et al.* ”Constructing deposition chronologies for peat deposits using radiocarbon dating”, **Mires and Peat**, v. 7, n. 10, pp. 1-14, 2011.
- [129] SINGLETON, D., SANCHEZ, A., WOODS, C. “A comparison of two techniques to determine carbon-14 in environmental samples”, **Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry**, v. 251, n. 3, pp. 353-357, 2002.
- [130] HOFFMANN, E., STROOBANT, V., **Mass Spectrometry: Principles and Applications**. 2 ed. New York, John Wiley and Sons, 2007.
- [131] SKOOG, D.A., WEST, D.M., HOLLER, F.J. *et al.*, **Princípios da Análise Instrumental**. 6 ed. São Paulo, Bookman, 2009.
- [132] BENSON, S., LENNARD, C., MAYNARD, P. *et al.* “Forensic applications of isotope ratio mass spectrometry - a review”, **Forensic Science International**, v. 157, n. 1, pp. 1-22, 2006.
- [133] CLARK, I. D., FRITZ, P., **Environmental Isotopes in Hydrogeology**. 1 ed. Florida, CRC Press, 1997.

- [134] TEIXEIRA, H. M. F. **Desenvolvimento e aplicação de metodologias para caracterização multielementar de água conata em amostras de petróleo.** Tese de D.Sc., PUC-RIO, Rio de Janeiro, RJ, Brasil, 2007.
- [135] SEIBERT, E.L., DRESSLER, V.L., POZEBON, D. *et al.* “Determination of Hg in seawater by inductively coupled plasma mass spectrometry after on-line pre-concentration”, **Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy**, v. 56, n. 10, pp. 1963-1971, 2001.
- [136] GASPAR, M.D., **Sambaqui: arqueologia do litoral brasileiro.** 2 ed. Rio de Janeiro, Jorge Zahar Ed, 2004.
- [137] BIANCHINI, G.F. **Por entre corpos e conchas: prática social e arquitetura de um sambaqui.** Tese de D.Sc. MN/UFRJ, Rio de Janeiro, RJ, Brasil, 2015.
- [138] KLÖKLER, D.M. **Construindo ou Deixando um Sambaqui? Análise de sedimentos de um sambaqui do litoral meridional brasileiro - processos formativos. Região de Laguna-SC.** Dissertação de Mestrado, Universidade de São Paulo, São Paulo, SP, Brasil, 2001.
- [139] KLÖKLER, D.M., **Food for body and soul: mortuary ritual in shell mounds (Laguna - Brazil).** Tese de D.Sc. Universidade do Arizona, Estados Unidos, 2008.
- [140] AMADOR, E.S., **Baía de Guanabara e ecossistemas periféricos: homem e natureza.** 1 ed. Rio de Janeiro, Reporte Gráfica e Editora Ltda, 1997,
- [141] CASTRO, J.W.A., SUGUIO, K., CUNHA, A.M. *et al.* “Sea-level fluctuations and coastal evolution in the state of Rio de Janeiro, southeastern Brazil”, **Anais da Academia Brasileira de Ciências**, v. 86, n. 2, pp. 671-683, 2014.
- [142] BELTRÃO, M.C.M.C., HERÉDIA, O.R., RABELLO, A.M.C. *et al.* “Pesquisas arqueológicas no sambaqui de Sernambetiba”, **Arquivos do Museu de História Natural**, v. 7, pp. 145-156, 1982.

- [143] HEREDIA, O.R., BELTRÃO, M.C.M.C., OLIVEIRA, M.D.G. *et al.* “Pesquisas arqueológicas no sambaqui do Amourins”, **Arquivos do Museu de História Natural**, v. 7, pp. 175-188, 1982.
- [144] DE SOUZA, S.M.F.M., DE SOUZA, A.A.M. “Pescadores e recoletores do litoral do Rio de Janeiro”, **Arquivos do Museu de História Natural**, v. 6, pp. 109-152, 1981.
- [145] DE SOUZA, R.C.C.L., LIMA, T.A., SILVA, E.P. “Holocene molluscs from Rio de Janeiro state coast, Brazil”, **Check List**, v. 6, n. 2, pp. 301-308, 2010.
- [146] PESSENDA, L. C. R., CAMARGO, P. D. “Datação radiocarbônica de amostras de interesse arqueológico e geológico por espectrometria de cintilação líquida de baixa radiação de fundo”, **Química Nova**, v. 14, n. 2, pp. 98-103, 1991.
- [147] HOGG, A.G., HUA, Q., BLACKWELL, P.G., *et al.* “SHCal13 Southern Hemisphere calibration, 0-50,000 years cal BP”, **Radiocarbon**, v. 55, n. 4, pp. 1889-1903, 2013.
- [148] IBM SPSS Statistics 21. IBM. 2012. Software. Disponível em: <<http://www-01.ibm.com/software/analytics/spss/products/statistics/>>.
- [149] CHIESSI, C.M., MULITZA, S., GROENEVELD, J. *et al.* “Variability of the Brazil Current during the late Holocene”, **Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology**, v. 415, pp. 28-36, 2014.
- [150] SANTOS, T.P., FRANCO, D.R., BARBOSA, C.F. *et al.* “Millennial-to centennial-scale changes in sea surface temperature in the tropical South Atlantic throughout the Holocene”, **Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology**, v. 392, pp. 1-8, 2013.
- [151] PRADO, L., WAINER, I., CHIESSI, C. *et al.* “A mid-Holocene climate reconstruction for eastern South America”, **Climate of the Past**, v. 9, n. 5, pp. 2117-2133, 2013.

[152] PESSENDA, L.C.R., GOUVEIA, S.E.M., ARAVENA, R. *et al.* “Holocene fire and vegetation changes in southeastern Brazil as deduced from fossil charcoal and soil carbon isotopes”, **Quaternary international**, v. 114, n. 1, pp. 35-43, 2004.

[153] KIRCHNER, A., NEHREN, U., BEHLING, H. *et al.* “Mid-and late Holocene fluvial dynamics in the tropical Guapi-Macacu catchment, Southeast Brazil: the role of climate change and human impact”, **Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology**, v. 426, pp. 308-318, 2015.

[154] MELO, M.L.D., MARENGO, J.A. “Simulações do Clima do Holoceno Médio na América do Sul com o Modelo de Circulação Geral da Atmosfera do CPTEC”, **Revista Brasileira de Meteorologia**, v. 23, n. 2, pp. 191-205, 2008.

[155] NEHREN, U.D.O., KIRCHNER, A., SATTLER, D. *et al.* “Impact of natural climate change and historical land use on landscape development in the Atlantic Forest of Rio de Janeiro, Brazil”, **Anais da Academia Brasileira de Ciências**, v. 85, n. 2, pp. 497-518, 2013.

## ANEXO – ARTIGO SUBMETIDO

Revista: *Journal of Environmental Radioactivity*

Número da submissão: JENVIRAD\_2018\_610

Título da submissão: Reservoir Effect and Paleoclimatic Reconstruction on an Estuarine System: Case Study – Guanabara Bay, Rio de Janeiro, Brazil

### RESERVOIR EFFECT AND PALEOCLIMATIC RECONSTRUCTION ON AN ESTUARINE SYSTEM: CASE STUDY – GUANABARA BAY, RIO DE JANEIRO, BRAZIL

Ronaldo Janvrot Vivone<sup>1</sup>, Zenildo Lara de Carvalho<sup>1</sup>, Ricardo Tadeu Lopes<sup>2</sup>, Roberto Ventura dos Santos<sup>3</sup>, Augusto Mangini<sup>4</sup>, José Marcus Godoy<sup>5</sup>

<sup>1</sup>Divisão de Radioproteção Ambiental e Ocupacional, Instituto de Radioproteção e Dosimetria, Rio de Janeiro, RJ, 22783-127, Brazil.

<sup>2</sup>Programa de Engenharia Nuclear, COPPE, Universidade Federal do Rio de Janeiro, Cidade Universitária, Rio de Janeiro, RJ, 21945-970, Brazil

<sup>3</sup>Universidade de Brasília, Instituto de Geociências, Campus Universitário Darcy Ribeiro CEP 70910-900 Brasília, DF, Brazil

<sup>4</sup>Institute of Environmental Physics, Ruprecht Karls University Heidelberg, Im Neuenheimer Feld 229, Germany

<sup>5</sup>Departamento de Química, Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro-RJ, 22453-900, Brazil

#### ABSTRACT

In the present study, it was applied charcoal, mollusks and oysters shells from archaeological sites from the Northeast region of the Guanabara Bay, Rio de Janeiro State, to obtain the marine reservoir effect (MRE) in the region. The samples were chemically prepared and measured at the Radiocarbon Laboratory of the Radiation Protection and Dosimetry Institute in Brazil. The results obtained for this estuarine system were  $\Delta R = -34 \pm 56$  <sup>14</sup>C yr and  $\Delta R = -132 \pm 42$  <sup>14</sup>C yr for the period of  $4320 \pm 80$  <sup>14</sup>C yr and  $2600 \pm 40$  <sup>14</sup>C yr, respectively. In the present study, it was also determined Mg/Ca, Sr/Ca and Ba/Ca elemental ratios, as well as,  $\delta(^{13}\text{C})$  and  $\delta(^{18}\text{O})$  values for paleoenvironmental reconstruction of the Guanabara Bay. Based on the obtained  $\delta(^{18}\text{O})$  values it was possible to infer a slight influence of the freshwater in the system, being able to consider it as a system with characteristics more marine than estuarine during the middle to late Holocene. It was felt that the average sea water surface temperature in Guanabara Bay increased about 4°C during the time period from 4790 – 6380 years BP to 2870 - 2388 years BP. It is important to emphasize that, after the fire that destroyed the National

Museum, occurred on 9/2/2018, some of these samples became unique, in particular, those of the *Sambaqui* Amourins.

*Keywords: Sambaqui, Radiocarbon ages, Guanabara Bay, Paleoclimatic, Estuarine, Reservoir Effect*