

**UNIVERSIDADE FEDERAL DE PERNAMBUCO
DEPARTAMENTO DE ENERGIA NUCLEAR**

**COMISSÃO NACIONAL DE ENERGIA NUCLEAR
CENTRO REGIONAL DE CIÊNCIAS NUCLEARES DO NORDESTE**

Programa de Pós-Graduação em Tecnologias Energéticas e Nucleares

**DATAÇÃO DO SÍTIO ARQUEOLÓGICO LAGOA URI DE CIMA
(PE, BRASIL) POR ESPECTROSCOPIA RPE E LUMINESCÊNCIA**

RENATA LIBONATI DE AZEVEDO

Orientadora: Profa. Dra. Helen Jamil Khoury

Co-orientadora: Profa. Dra. Anne-Marie Pessis

Recife, PE

Fevereiro, 2016

RENATA LIBONATI DE AZEVEDO

**DATAÇÃO DO SÍTIO ARQUEOLÓGICO LAGOA URI DE
CIMA (PE, BRASIL) POR ESPECTROSCOPIA RPE E
LUMINESCÊNCIA**

Tese submetida ao Programa de Pós-Graduação em Tecnologias Energéticas e Nucleares para obtenção do título de Doutor em Ciências Nucleares, Área de Concentração: Dosimetria e Instrumentação.

Orientadora: Prof^a. Dr^a. Helen Jamil Khoury

Co-orientadora: Prof^a. Dr^a. Anne-Marie Pessis

Recife, PE

Fevereiro, 2016

Catálogo na fonte
Bibliotecário Carlos Moura, CRB-4 / 1502

A994d Azevedo, Renata Libonati de.
Datação do sítio arqueológico Lagoa Uri de Cima (PE, Brasil) por espectroscopia RPE e luminescência. / Renata Libonati de Azevedo. - Recife: O Autor, 2016.
137 f. : il., tabs.

Orientadora: Profa. Dra. Helen Jamil Khoury.
Coorientadora: Profa. Dra. Anne-Marie Pessis.

Tese (doutorado) – Universidade Federal de Pernambuco. CTG. Programa de Pós-Graduação em Tecnologias Energéticas e Nucleares, 2016.
Inclui referências bibliográficas e apêndices.

1. Luminescência opticamente estimulada. 2. Datação. 3. Sedimentos. 4. Espectroscopia RPE. 5. Dentes. 6. Lagoa Uri de Cima. I. Khoury, Helen Jamil, orientadora. II. Pessis, Anne-Marie, coorientadora. III. Título.

CDD 535.35 (21. ed.)

UFPE
BDEN/2016-10

*Datação do Sítio Arqueológico Lagoa Uri de
Cima (PE, Brasil) por Espectroscopia RPE e
Luminescência*

Renata Libonati de Azevedo

APROVADA EM: 25.02.2016

ORIENTADORA : Profa. Dra. Helen Jamil Khoury

CO-ORIENTADORA : Profa. Dra. Anne-Marie Pessis

COMISSÃO EXAMINADORA:

Profa. Dra. Helen Jamil Khoury – DEN/UFPE

Prof. Dr. Vinicius Saito Monteiro de Barros – DEN/UFPE

Profa. Dra. Viviane Khoury Asfora– DEN/UFPE

Prof. Dr. Pedro Luiz Guzzo – Dept. Eng. De Minas/UFPE

Prof. Dr. Demetrio Mutzenberg – Dept. Arqueologia/UFPE

Prof. Dr. Anne-Marie Pessis – Dept. Arqueologia/UFPE

Visto e permitida a impressão

Coordenador(a) do PROTEN/DEN/UFPE

*À minha família, em especial a minha mãe:
Maria de Fátima (Tote); meu alicerce e exemplo,
por todos os sacrifícios que fez por mim, pelo amor
incondicional, dedicação e orientação ao longo de
minha vida.*

AGRADECIMENTOS

Às Professoras Dra. Helen Jamil Khoury e Dra. Anne-Marie Pessis, por terem além de disponibilizado o tema e aceitado a realização deste trabalho de orientação e co-orientação, demonstrado confiança em meu progresso, pelo tempo e atenção dedicados, por seus conselhos que serviram para meu crescimento profissional e pessoal, os quais foram determinantes na qualidade deste trabalho.

Aos Professores, Dr. Pedro Luiz Guzzo, Dr. Henry Lavalle e Dr. Vinicius Saito por terem aceitado participar da Comissão de Acompanhamento, pelas sugestões e incentivos recebidos.

Aos Professores Dra. Anne Skinner, Dr. Osvaldo Baffa, Dra. Angela Kinoshita, Dr. Demétrio Mützenberg e Dra. Christelle Lahaye, pela ajuda, discussões e sugestões que muito contribuíram para a finalização do trabalho.

Ao professor Francisco Brandão pela amizade e atenção dispensada sempre que precisei.

Aos Laboratórios de Metrologia das Radiações Ionizantes (LMRI/ DEN/ UFPE), de Metrologia Arqueológica e Patrimonial (MAP/ DEN/ UFPE) e de Tecnologia Mineral (LTM/ DEMINAS/ UFPE), pela utilização de suas dependências e equipamentos.

À Fundação Museu do Homem Americano (FUMDHAM) e ao Instituto Nacional de Pesquisas Arqueológicas do Semiárido (INAPAS) pelas amostras de dentes da megafauna e sedimentos do sítio arqueológico Lagoa Uri de Cima.

À técnica Janeide Moura pelo empenho, dedicação e suporte durante o processo de datação. Aos técnicos André Luiz Teixeira e Charles Newton, e a todos os demais funcionários participantes do grupo de dosimetria e instrumentação nuclear, pela dedicação e atenção nas atividades desenvolvidas dentro do laboratório. Ao técnico Marcelo Khan, por todo o suporte e ajuda no LTM/DEMINAS/UFPE. Ao aluno Alan Tino, pela ajuda nas medidas e análises de DRX realizadas nas amostras.

Aos amigos do Grupo de Dosimetria e Instrumentação GDOIN/UFPE, pelo apoio, carinho, incentivo, discussões e ajuda que foram indispensáveis para a realização deste trabalho.

À CAPES pela concessão da bolsa de doutorado.

À FACEPE pela concessão da bolsa de finalização de doutorado.

À minha família, especialmente meus pais, irmãos, avós e padrasto, pelo amor, apoio, compreensão e incentivo diário.

Ao meu Blá, por todo o amor, carinho, apoio, compreensão e incentivo.

A Deus, por sempre iluminar minha vida.

E a todos que direta ou indiretamente estiveram presentes no processo de elaboração deste trabalho.

“Eu sei quem sou e quem posso ser, se eu desejar”

Miguel de Cervantes
(No livro “Dom Quixote de La Mancha”)

RESUMO

O sítio arqueológico Lagoa Uri de Cima é uma lagoa intermitente, hoje seca, localizada no município de Salgueiro, estado de Pernambuco, Brasil. Durante as escavações realizadas no local entre os anos de 2010 e 2013, ossadas de mamíferos de grande porte, atualmente extintos, conhecidos como animais da megafauna, típicos do período quaternário, foram encontradas nas camadas mais profundas da lagoa. Este trabalho apresenta os resultados das datações por espectroscopia por ressonância paramagnética eletrônica (RPE) realizadas em amostras de dentes, provenientes das ossadas da megafauna encontradas na Lagoa Uri de Cima: 1 dente da espécie *Hippidion bonaerensis*, 2 dentes da família *Toxodontidae*, e 2 dentes de espécie *Haplomastodon waring*. Sedimentos em diferentes níveis estratigráficos da lagoa também foram analisados e datados pela técnica de luminescência opticamente estimulada (LOE). As doses acumuladas nas amostras de dentes e sedimentos foram determinadas, respectivamente, através dos métodos de doses aditivas e doses regenerativas. A taxa de dose anual foi estimada através da determinação dos teores de urânio, tório e potássio presentes nas amostras de dentes analisadas, bem como nos sedimentos do local. Para as amostras de dentes, as taxas de dose anual e idades foram estimadas através dos programas ROSY e DATA, que levam em consideração fatores como umidade e forma como o urânio foi incorporado pelos tecidos dentários, através dos modelos de captação: precoce (CP), linear (CL) e combinado (CC). Para as amostras de sedimentos, foi utilizado o programa AGE. Em relação a datação dos dentes, valores semelhantes de taxas de dose anual e idades para cada amostra foram obtidos através dos dois programas. As maiores e menores idades estimadas foram, respectivamente, para a espécie *Hippidion bonaerensis*: $20 \pm 0,90$ mil anos (CP), $22 \pm 0,70$ mil anos (CL), $20 \pm 0,80$ mil anos (CC); e *Haplomastodon waring*: $13 \pm 0,70$ mil anos (CP), $15 \pm 0,80$ mil anos (CL), $13 \pm 0,80$ mil anos (CC). Em relação à datação dos sedimentos, os resultados obtidos estão dentro das perspectivas dos arqueólogos que estudam a formação geológica do sítio Lagoa do Uri de Cima, tendo sido estimado para o nível mais superficial da lagoa a idade de $3,6 \pm 0,60$ mil anos e para o nível mais profundo 152 ± 16 mil anos. Levando-se em consideração os níveis estratigráficos em que os dentes da megafauna foram coletados, as idades estimadas para os dentes mostram uma coerência com as idades estimadas para os sedimentos coletados nos diferentes níveis estratigráficos da lagoa através da técnica de datação por LOE, permitindo uma maior confiabilidade para a datação dos sedimentos. Além disso, este trabalho contribuiu para a implantação da técnica de datação de dentes por espectroscopia RPE no laboratório do Grupo de Metrologia Arqueológica e Patrimonial (MAP) da Universidade Federal de Pernambuco (UFPE), o que permitirá auxiliar outras pesquisas arqueológicas e geológicas realizadas em outros sítios, além das realizadas no sítio Lagoa Uri de Cima.

Palavras-chave: datação; dentes; sedimentos; espectroscopia RPE; LOE; lagoa Uri de Cima.

ABSTRACT

The “Lagoa Uri de Cima” archeological site is an intermittent lake, currently dry, located in the municipality of Salgueiro, in Pernambuco state, Brazil. During the excavations at this site, between the years 2010 and 2013, fossils of large mammal, presently extinct, also known as megafauna animals, typical of the quaternary period, were found in the lower layers on bottom of this lake. This study presents the results of electron spin resonance (ESR) spectroscopy dating performed on samples of teeth from megafauna fossils found in "Lagoa Uri de Cima" site: a *Hippidion bonaerensis* tooth, two *Toxodontidae* teeth, and two *Haplomastodon waring* teeth. Sediments from different stratigraphic levels of the lake were also analyzed and dated by optically stimulated luminescence (OSL). Cumulative doses from the teeth and sediments samples were determined, respectively, by additive doses and regenerative doses methods. The annual dose rate was estimated by the determination of the levels of uranium, thorium and potassium present in the teeth samples as well in the surrounding sediments. For the teeth samples, annual dose rates and ages were estimated via ROSY and DATA softwares, which take into account factors such as humidity and how uranium was incorporated by dental tissues through the uptake models: early (EU), linear (LU) and combined (CU). For sediments, the AGE software was used. Concerning the teeth dating, similar values from annual dose rates and ages were obtained from both programs. The highest and lowest estimated ages were, respectively, for the species *Hippidion bonaerensis*: $20 \pm 0,90$ thousand years (EU), $22 \pm 0,70$ thousand years (LU), $20 \pm 0,80$ thousand years (CU); and *Haplomastodon waring*: $13 \pm 0,70$ thousand years (EU), $15 \pm 0,80$ thousand years (LU), $13 \pm 0,80$ thousand years (CU).. Regarding the dating of the sediments, the results are within the perspectives of the archaeologists that study the geological formation of the “Lagoa Uri de Cima” site, having been estimated for the most superficial level of the lagoon an age of $3,6 \pm 0,60$ thousand years and for the most deeper level an age of 152 ± 16 thousand years. Taking into account the stratigraphic levels in which the megafauna teeth were collected, the estimated ages for these teeth show a consistency with the estimated ages for the sediment collected at different stratigraphic levels of the lagoon, through the LOE dating method, allowing a greater reliability for the dating of the sediments. Furthermore, this work contributed to the implementation of the RPE dating for teeth by the group of “Metrologia Arqueológica e Patrimonial” (MAP) at the “Universidade Federal de Pernambuco” (UFPE), which will support other archaeological and geological researches, in other sites, beyond the researches performed at "Lagoa Uri de Cima" site.

Keywords: dating; teeth; sediments; ESR spectroscopy; OSL; “Lagoa Uri de Cima” site.

LISTA DE ILUSTRAÇÕES

Figura 1 – Localização e vista geral do sítio arqueológico Lagoa Uri de Cima (PE).	21
Figura 2 – Vista geral e por níveis naturais de decapagem da escavação do sítio arqueológico Lagoa Uri de Cima (PE).	22
Figura 3 – Plano topográfico do sítio arqueológico Lagoa Uri de Cima (PE) com a localização das trincheiras escavadas.	23
Figura 4 – Perfil estratigráfico tipo do sítio arqueológico Lagoa Uri de Cima (PE).	24
Figura 5 – Camadas da seção estratigráfica tipo do sítio arqueológico Lagoa Uri de Cima (PE).	25
Figura 6 – Ilustração de algumas estrutura dentárias observadas em mamíferos.	27
Figura 7 – Sinal RPE de esmalte e dentina de dente da megafauna.	28
Figura 8 – Componentes do espectro RPE do esmalte dentário.	29
Figura 9 – Espectros RPE de fragmento de esmalte medidos em diferentes orientações no campo magnético.	30
Figura 10 – Medidas RPE e estimativa de dose para fragmento de esmalte medidos em diferentes ângulos de rotação.	31
Figura 11 – Esquema de curva de calibração obtida através do método de doses aditivas.	33
Figura 12 – Espectro RPE para esmalte dentário pulverizado com a identificação das amplitudes de medida pico-a-pico utilizadas para datação.	33
Figura 13 – Curva de calibração para amostra de esmalte da megafauna ajustada com diferentes funções matemáticas.	35
Figura 14 – Representação esquemática geral dos diferentes componentes da radiação ambiental, relevantes para o cálculo da taxa de dose anual para amostras de dentes e sedimentos (quartzo e feldspatos).	37
Figura 15 – Variação dos fatores F, J e H com a latitude geomagnética.	38
Figura 16 – Atenuação da radiação cósmica em função da altitude e profundidade.	39
Figura 17 – Exemplo da influência da umidade do sedimento na datação de uma amostra de esmalte dentário da megafauna.	40
Figura 18 – Possíveis ambientes para uma camada de esmalte dentário.	42
Figura 19 – Modelos de captação de urânio para diferentes valores de p	43
Figura 20 – Esquema do princípio de datação por luminescência.	49
Figura 21 – Curva típica de decaimento LOE e suas componentes para amostra de quartzo. .	53

Figura 22 – Exemplo de comportamento supralinear, linear e sublinear para curvas de resposta a dose.....	54
Figura 23 – Esquema de curva de resposta a dose utilizando o método de doses regenerativas.	55
Figura 24 – Ilustração dos poderes de penetração das partículas alfa, beta e raios gama, emitidas por um elemento radioativo em sedimentos.	56
Figura 25 – Mapa topográfico do sítio arqueológico Lagoa Uri de Cima (PE) com a localização das coletas das amostras utilizadas neste estudo para datação.	63
Figura 26 – Identificação, fotos e informações sobre as espécies das amostras de dentes de megafauna do sítio arqueológico Lagoa Uri de Cima (PE) selecionadas para datação por espectroscopia RPE neste trabalho.	64
Figura 27 – Perfis estratigráficos das trincheiras do sítio arqueológico Lagoa Uri de Cima (PE) onde as amostras de dentes da megafauna selecionadas para este estudo foram encontradas.	66
Figura 28 – Foto da coleta das amostras de sedimento do sítio arqueológico Lagoa Uri de Cima (PE) para análises e datação por LOE neste trabalho.	67
Figura 29 – Ilustração dos níveis estratigráficos do sítio arqueológico Lagoa Uri de Cima (PE) onde as amostras de sedimentos selecionadas para este trabalho foram coletadas.	68
Figura 30 – Fotos da coleta e transporte de amostra de placa de concreção do sítio arqueológico Lagoa Uri de Cima (PE).	69
Figura 31 – Ilustração dos perfis estratigráficos do sítio arqueológico Lagoa Uri de Cima (PE) onde as amostras de placa de concreção foram coletadas para datação por LOE neste trabalho.	69
Figura 32 – Fotos das placas de concreção do sítio arqueológico Lagoa Uri de Cima (PE) com a localização dos pontos de coleta das amostras de sedimento para datação por LOE neste trabalho.....	70
Figura 33 – Fluxograma do procedimento para determinação da dose acumulada pelo método de doses aditivas com múltiplas alíquotas.....	75
Figura 34 – Espectros RPE obtidos com diferentes potências de microondas da amostra de esmalte 7154.....	76
Figura 35 – Intensidades das amplitudes pico-a-pico T1-B1 e T1-B2 do sinal RPE obtidas com diferentes potências de microondas para a amostra de esmalte 7154.....	76

Figura 36 – Parâmetros do espectro RPE de esmalte dentário pulverizado utilizados para a construção das curvas de calibração para determinação da dose acumulada pelo método de doses aditivas com múltiplas alíquotas.....	77
Figura 37 – Curvas de calibração e eficiência para a geometria de medição adotada nos diferentes sistemas de detecção do GeHP <i>Canberra</i>	80
Figura 38 – Esquema do procedimento utilizado na preparação das amostras de sedimentos para datação por LOE segundo a técnica da inclusão do quartzo.	83
Figura 39 – Esquema do tratamento químico utilizado para obtenção de quartzo segundo o protocolo dos grãos grossos.....	84
Figura 40 – Fluxograma do procedimento para determinação da paleodose pelo método de doses regenerativas utilizando múltiplas alíquotas.....	85
Figura 41 – Difrátogramas de raios X de amostras de sedimento do sítio arqueológico Lagoa Uri de Cima (PE).	91
Figura 42 – Difrátogramas da amostra de sedimento 3381 antes e após processo de preparação de amostra para datação através do quartzo.	93
Figura 43 – Curvas de calibração obtidas através do método de doses aditivas com ajuste exponencial de saturação simples.....	95
Figura 44 – Espectros RPE em função da dose das amostras de esmalte dentário da megafauna do sítio arqueológico Lagoa Uri de Cima (PE).....	97
Figura 45 – Curvas de calibração obtidas através do método de doses aditivas utilizando as amplitudes pico-a-pico T1-B1 e T1-B2 do sinal RPE do radical CO2 – da hydroxyapatita para as amostras de esmalte dentário da megafauna do sítio arqueológico Lagoa Uri de Cima (PE).	98
Figura 46 – Comparação das idades ROSY e DATA para as amostras para as amostras de dentes da megafauna do sítio arqueológico Lagoa Uri de Cima (PE).....	103
Figura 47 – Idade <i>versus</i> umidade do sedimento para as amostras de dentes da megafauna 7154 e 18351 do sítio arqueológico Lagoa Uri de Cima (PE).....	104
Figura 48 – Comparação das idades dos animais da megafauna do sítio arqueológico Lagoa Uri de Cima (PE) com algumas datações da megafauna realizadas em outros sítios arqueológicos.....	106
Figura 49 – Curvas de decaimento LOE natural e em função da dose para as amostras de sedimento do Sítio Arqueológico Lagoa do Uri de Cima (PE).	107

Figura 50 – Curvas de decaimento LOE natural e em função da dose para as amostras de sedimento provenientes das placas de concreção do Sítio arqueológico Lagoa Uri de Cima (PE).	108
Figura 51 – Curvas de calibração obtidas através do método de doses regenerativas para as amostras de sedimento do sítio arqueológico Lagoa Uri de Cima (PE).	109
Figura 52 – Curvas de calibração obtidas através do método de doses regenerativas para as amostras de sedimento provenientes das placas de concreção do sítio arqueológico Lagoa Uri.	110

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 – Composição dos tecidos dentários dos mamíferos.	28
Tabela 2 – Funções e parâmetros de ajuste usados em curvas de calibração para a estimativa da dose acumulada em esmalte dental por espectroscopia RPE.....	35
Tabela 3 – Informações sobre algumas datações de dentes da megafauna brasileira realizadas através do método da espectroscopia RPE.	47
Tabela 4 – Principais vantagens do uso do quartzo e feldspato na datação por LOE.	51
Tabela 5 – Valores padrões de taxa de dose anual.	58
Tabela 6 – Algumas datações por LOE de amostras de sedimentos coletados no Brasil.....	62
Tabela 7 – Informações das amostras de dentes da megafauna do sítio arqueológico Lagoa Uri de Cima (PE) selecionadas para datação por espectroscopia RPE neste trabalho.....	65
Tabela 8 – Informações das amostras de sedimentos do sítio arqueológico Lagoa Uri de Cima (PE), coletadas em tubos de PVC, selecionadas para datação por LOE neste trabalho. ..	68
Tabela 9 – Informações das amostras de sedimentos do sítio arqueológico Lagoa Uri de Cima (PE), coletadas em sacos, selecionadas para análise por difração de raios X neste trabalho.	68
Tabela 10 – Informações das amostras de placa de concreção do sítio arqueológico Lagoa Uri de Cima (PE) selecionadas para datação por LOE neste trabalho.....	70
Tabela 11– Informações sobre as espessuras do esmalte e dentina, massa de esmalte obtida para datação e umidade da dentina dos dentes de megafauna do sítio Lagoa Uri de Cima (PE).....	74
Tabela 12 – Doses fornecidas às amostras de esmalte dentário da megafauna do Sítio Arqueológico Lagoa Uri de Cima (PE), através de irradiação com fonte de Co-60.	75
Tabela 13 – Parâmetros de medida RPE adotados pelos laboratórios.....	78
Tabela 14 – Energias de emissão que são utilizadas para a determinação das concentrações de	80
Tabela 15 – Parâmetros de entrada utilizados nos programas ROSY e DATA para a estimativa das idades dos dentes da megafauna do sítio arqueológico Lagoa Uri de Cima (PE).....	82
Tabela 16 – Valores das doses fornecidas em laboratório através de fonte de Co-60 para irradiação das amostras de sedimento do sítio arqueológico Lagoa Uri de Cima (PE)....	87
Tabela 17 – Parâmetros de entrada utilizados no programas AGE para a estimativa das idades dos sedimentos da Megafauna do Sítio Arqueológico Lagoa do Uri de Cima (PE).	89

Tabela 18 – Resumo das principais fases minerais das amostras de sedimento do sítio arqueológico Lagoa Uri de Cima (PE).	92
Tabela 19 – Valores percentuais de umidade dos sedimentos do sítio arqueológico Lagoa Uri de Cima (PE).	94
Tabela 20 – Valores de dose acumulada obtidos para as amostras de esmalte dentário da megafauna do sítio arqueológico Lagoa Uri de Cima (PE).	99
Tabela 21 – Concentrações de U-238, Th-232 e K-40 determinadas através de espectrometria gama para as amostras de sedimento associadas aos dentes da megafauna do sítio arqueológico Lagoa Uri de Cima (PE)	100
Tabela 22 – Concentrações de U-238, Th-232 e K-40 determinadas através de análise por ativação neutrônica para as amostras de esmalte e dentina dos dentes da megafauna do sítio arqueológico Lagoa Uri de Cima (PE).	100
Tabela 23 – Taxas de dose anual obtidas através dos programas ROSY e DATA para as amostras de dentes da megafauna do sítio arqueológico Lagoa Uri de Cima (PE).	101
Tabela 24 – Resultados das datações obtidas através dos programas ROSY e DATA para as amostras de dentes da megafauna do sítio arqueológico Lagoa Uri de Cima (PE).	102
Tabela 25 – Valores das paleodoses determinadas para as amostras de sedimento do sítio arqueológico Lagoa Uri de Cima (PE).	111
Tabela 26 – Valores das paleodoses determinadas para as amostras de sedimento provenientes das placas de concreção do sítio arqueológico Lagoa Uri de Cima (PE).	111
Tabela 27 – Concentrações de U-238, Th-232 e K-40 determinadas por espectrometria gama e valores de taxas de dose anuais estimados para os sedimentos do sítio arqueológico Lagoa Uri de Cima (PE).	112
Tabela 28 – Resultado das datação dos sedimentos e placas de concreção do sítio arqueológico Lagoa Uri de Cima (PE).	113

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO	17
2. REVISÃO DE LITERATURA	21
2.1. Sítio arqueológico Lagoa Uri de Cima.....	21
2.2. Datação por espectroscopia RPE aplicada a dentes da megafauna.....	26
2.2.1. Princípio da datação por espectroscopia RPE	26
2.2.2. Sinal RPE de dentes.....	27
2.2.3. Protocolos de datação	32
2.2.3.1. Estimativa da dose acumulada	32
2.2.3.2. Estimativa da taxa de dose anual.....	35
2.2.3.3. Programas para a estimativa da idade de amostras de dentes	44
2.2.4. Algumas datações por espectroscopia RPE de dentes da megafauna	45
2.3. Datação por LOE aplicada a sedimentos	49
2.3.1. Princípio da datação por LOE	49
2.3.2. Sinal LOE de sedimentos	50
2.3.3. Protocolos de Datação	53
2.3.3.1. Estimativa da paleodose.....	53
2.3.3.2. Estimativa da taxa de dose anual.....	56
2.3.3.3. Estimativa da Idade	59
2.3.4. Datações por LOE de sedimentos.....	59
3. MATERIAIS E MÉTODOS.....	63
3.1. Coleta e seleção das amostras	63
3.1.1. Dentes da megafauna.....	63
3.1.2. Sedimentos	67
3.1.3. Placas de Concreção	69
3.2. Análises preliminares das amostras de sedimento	71
3.2.1. Análise por difração de raios X	71
3.2.2. Análise da Umidade.....	72
3.3. Datação de dentes da megafauna por espectroscopia RPE	73
3.3.1. Determinação da dose acumulada	73
3.3.1.1. Preparação das amostras.....	73
3.3.1.2. Datação pelo método de doses aditivas.....	74

3.3.1.3. Avaliação do procedimento de determinação da dose acumulada	78
3.3.2. Determinação da taxa de dose anual.....	79
3.3.3. Determinação das idades	81
3.4. Datação de sedimentos por LOE.....	82
3.4.1. Determinação da paleodose	83
3.4.1.1. Preparação das amostras.....	83
3.4.1.2. Datação pelo método de doses regenerativas	85
3.4.2. Determinação da taxa de dose anual.....	87
3.4.3. Determinação das idades	88
4. RESULTADOS E DISCUSSÃO	90
4.1. Análises preliminares das amostras de sedimento	90
4.1.1. Análise por difração de raios X	90
4.1.2. Análise da umidade	93
4.2. Datação de dentes da megafauna por espectroscopia RPE	95
4.2.1. Determinação da dose acumulada	95
4.2.1.1. Avaliação do procedimento de determinação da dose acumulada	95
4.2.1.2. Determinação das doses acumuladas das amostras de dente da megafauna do sítio arqueológico Lagoa Uri de Cima (PE).....	96
4.2.2. Determinação da taxa de dose anual.....	99
4.2.3. Determinação das idades	102
4.3. Datação de sedimentos por LOE.....	106
4.3.1. Determinação da paleodose	106
4.3.2. Determinação da taxa de dose anual.....	111
4.3.3. Determinação das idades	112
4.4. Comparação dos resultados das datações	114
5. CONSIDERAÇÕES FINAIS	116
REFERÊNCIAS	118
APÊNDICE A – FUNDAMENTOS DA ESPECTROSCOPIA POR RESSONÂNCIA PARAMAGNÉTICA ELETRÔNICA.....	130
APÊNDICE B – FUNDAMENTOS DA LUMINESCÊNCIA	134

1. INTRODUÇÃO

Os vestígios arqueológicos são fonte primária de informações sobre as sociedades passadas e o ambiente em que viveram. Visando obter tais informações, a arqueologia tem buscado em áreas como a física e química, as ferramentas necessárias que permitam estudar tais vestígios (HAYASHIDA, 2003). Atualmente, várias técnicas e métodos estão disponíveis tanto para a análise como para a datação dos vestígios arqueológicos, permitindo, respectivamente, a caracterização das amostras e o estabelecimento de cronologias nos locais onde foram encontrados.

Em termos gerais, as datações são necessárias para posicionar cronologicamente os vestígios arqueológicos e o desenvolvimento biológico, cultural e tecnológico do homem e da fauna e da flora do planeta. Os métodos de datação envolvem a medida de alguma propriedade do material em estudo que pode variar com o tempo.

Os métodos de datação comumente empregados em arqueologia estão baseados na desintegração radioativa do Carbono-14 (C-14) ou na energia absorvida por alguns materiais quando expostos à radiação. No método clássico de datação por C-14, as idades obtidas ultrapassam pouco mais de 50000 anos¹ (LIAN; ROBERTS; 2006); e requerem que as amostras possuam componentes orgânicos e que se tenha conhecimento detalhado das variações da concentração de carbono na atmosfera no passado (WALKER, 2005).

Por outro lado, os métodos baseados no fenômeno da luminescência e da espectroscopia por ressonância paramagnética eletrônica (RPE) podem ser aplicados na datação direta de amostras que não possuem componente orgânica, fornecendo idades além dos limites do método do C-14. Esses métodos são de grande valia para o estabelecimento das cronologias nos sítios arqueológicos na região do semiárido do Nordeste brasileiro, onde devido ao intemperismo do clima e acidez dos solos, os vestígios orgânicos em bom estado de conservação, que poderiam ser datados através do método do C-14, frequentemente não são encontrados.

A luminescência é um fenômeno inerente aos minerais, como o quartzo e os minerais de feldspato presentes nas amostras arqueológicas, a exemplo dos sedimentos e cerâmicas. Ao serem expostos a algum tipo de radiação ionizante, os elétrons presentes nesses minerais, que inicialmente se encontravam no estado fundamental (nível energético de menor energia), adquirem energia para migrarem para um nível energético de maior energia (excitação). A

¹Com o uso da espectrometria de massa com aceleradores (EMA) datações superiores a 75 mil anos já foram obtidas (WALKER, 2005).

ausência dos elétrons no nível energético fundamental forma lacunas (buracos). Tanto os elétrons que estão em níveis energéticos maiores que o fundamental, como as lacunas, podem ser capturados por níveis energéticos metaestáveis (armadilhas) presentes na rede cristalina desses minerais. Caso não seja fornecida nenhuma energia aos cristais (estimulação), os elétrons e lacunas armadilhados não conseguem sair destas armadilhas, permanecendo neste estado metaestável (AITKEN, 1985). Quando estimulados, os portadores de carga (elétrons ou buracos) conseguem escapar desse nível metaestável e, ao regressar para o nível fundamental de energia, liberam uma intensidade de luz que é proporcional à dose de radiação absorvida pelo mineral (sinal luminescente), e, conseqüentemente, à idade (McKEEVER, 1985).

Dependendo do tipo de estimulação, tem-se diferentes denominações para esse fenômeno. Por exemplo, se a estimulação for realizada por aquecimento, o fenômeno é chamado de termoluminescência (TL) e se a estimulação é realizada por luz, dá-se o nome de luminescência opticamente estimulada (LOE). Na datação, a luminescência é empregada para determinar o tempo desde a última exposição de uma amostra a luz solar (LOE), a exemplo das amostras de sedimentos. No caso da TL, pode-se verificar o tempo decorrido desde o último aquecimento, como no caso das amostras cerâmicas (AITKEN, 1985). As idades obtidas através dos métodos da luminescência variam de dezenas de anos até cerca de 600 mil anos (LIAN; ROBERTS; 2006).

Por outro lado, quando materiais arqueológicos como dentes estão presentes, a sua datação é realizada utilizando-se a técnica de espectrometria por RPE, que se baseia na medida da concentração dos centros paramagnéticos e radicais que podem ter sido formados nos materiais constituintes através da exposição da amostra à radiação ionizante do ambiente (GRÜN, 1989). Uma vantagem desse método é que a informação não é perdida durante o processo de medida, permitindo que a mesma amostra seja medida mais de uma vez. Além disso, este método abrange uma maior faixa de tempo, podendo chegar a datações de até 2 milhões de anos (AITKEN, 1999).

A datação por RPE pode ser aplicada a uma grande diversidade de materiais (IKEYA, 1993), dentre os quais destacam-se os dentes. Em particular, esta datação de dentes tem sido aplicada no intuito de contribuir para os estudos arqueológicos e geológicos de esclarecimento da megafauna (GRÜN et al., 2006; LIU et al., 2010; MICHEL et al., 2009; KINOSHITA et al., 2014).

Chama-se megafauna, os mamíferos de grande porte (podiam atingir até seis metros de altura), que habitaram os diversos continentes do planeta, durante o período Pleistocênico² (KEMP, 2005).

No Brasil, a megafauna tem sido estudada desde o século XIX, e normalmente é descrita como pertencente a habitats de vegetação aberta, com a maioria das espécies sendo herbívoras, sendo seus fósseis encontrados em todo território brasileiro (CARTELLE, 1999). Embora seja relativamente bem conhecida do ponto de vista anatômico e taxonômico, as informações acerca da cronologia da megafauna brasileira são limitadas, devido principalmente, ao fato de que os fósseis encontrados apresentam baixo teor de colágeno, limitando o uso do método do C-14 (KINOSHITA et al., 2014). Além disso, muitos desses vestígios não possuem um controle estratigráfico adequado, quando não ausente, o que permitiria a datação indireta dos mesmos (HUBBE et al., 2013; SCANFERLA et al., 2013). Nesses casos, a datação dos dentes de mamíferos de grande porte através da espectroscopia RPE, surge como alternativa no estabelecimento de cronologias, e tem sido aplicada com sucesso nesse sentido (BAFFA et al., 2000; KERBER et al., 2011; KINOSHITA et al., 2014; RIBEIRO et al., 2013)

No nordeste brasileiro, os fósseis da megafauna são normalmente encontrados em cavernas, depósitos de tanques e antigas lagoas, como é o caso do sítio arqueológico Lagoa Uri de Cima, uma lagoa intermitente, hoje seca, localizada próximo a cidade de Salgueiro, no sertão do estado de Pernambuco (SILVA et al., 2006). Durante as atividades do projeto de integração do rio São Francisco com as bacias hidrográficas do nordeste, foram encontradas evidências de ocupações humanas pré-históricas e de animais extintos da megafauna nesta antiga lagoa. Durante a sua escavação, cuidadosamente documentada e registrada (PESSIS et al., 2013), ocorrida entre os anos de 2010 e 2013, foram encontradas, nas camadas inferiores da lagoa, ossadas de 15 espécies de grandes mamíferos extintos, dentre os quais são dominantes os seguintes tipos: *Eremotherium rusconii* (Schaub, 1935)³, *Pampatherium humboldti* (Lund, 1839), *Glyptodon cf. clavipes* (Owen, 1839) e *Haplomastodon waringi* (Holland, 1920) (FAURE; GUÉRIN, 2013).

² De acordo com a Comissão Internacional de Estratigrafia, na escala de tempo geológico, o período Quaternário é o mais recente da história da Terra. Também é conhecido como "A Era do Gelo". Subdivide-se em duas épocas: a mais antiga, conhecida como Pleistoceno, que se prolonga desde o início do período, há 2,58 milhões de anos; e o Holoceno, época atual, que abrange os últimos 11 mil anos. Tem como fato importante o desenvolvimento dos homínidos que culminou no surgimento do homem moderno. Disponível em: <http://www.stratigraphy.org/ICSchart/ChronostratChart2013-01Portuguese_PT.pdf> Acessado em: fevereiro de 2016.

³ Por convenção, sempre que possível, cada espécie deve ser referenciada com o nome da pessoa que a identificou e o ano em que o fez.

A descoberta de fósseis da megafauna, além de confirmar pesquisas já realizadas em outras partes do Nordeste (RIBEIRO et al.; 2013) e no estado de Pernambuco (SILVA et al., 2006), revela que o sertão nordestino abrigava no passado uma densa floresta com fartura de água. Além disso, a presença de vestígios cerâmicos e ferramentas de pedra polida nas camadas superiores dessa lagoa, bem como vestígios de pedra lascada nas camadas intermediárias (LOURDEAU; PAGLI, 2013), torna este sítio particularmente interessante para o conhecimento científico sobre a evolução técnica da cultura material dos grupos humanos pré-históricos e de uma possível inteiração desses grupos humanos pré-históricos com o paleoambiente, em especial a megafauna, a sua volta (MARTIN; PESSIS, 2011).

Diante disso, o objetivo principal deste trabalho foi realizar a datação de amostras de dentes da megafauna do sítio arqueológico Lagoa Uri de Cima (PE), por meio da técnica de datação por espectroscopia RPE, visando além da contribuição de informações para os estudos arqueológicos da região, a implantação da técnica de datação por espectroscopia RPE para amostras de dentes no Departamento de Energia Nuclear (DEN) da Universidade Federal de Pernambuco (UFPE), consolidando, assim, as atividades do Grupo de Metrologia Arqueológica e Patrimonial (MAP) da UFPE.

Paralelamente, com o intuito de fornecer informações sobre a formação da Lagoa Uri de Cima para os estudos geológicos e arqueológicos da região, também foi objetivo deste trabalho realizar o estudo e datação de sedimentos coletados em diferentes níveis estratigráficos e trincheiras do sítio arqueológico Lagoa Uri de Cima (PE), através da técnica da LOE, já implementada pelo grupo MAP-UFPE no DEN-UFPE (ASFORA, 2014; SANTANA, 2011).

2. REVISÃO DE LITERATURA

2.1. Sítio arqueológico Lagoa Uri de Cima

A Lagoa Uri de Cima é um sítio arqueológico a céu aberto, de formato aproximadamente elipsoidal, com dimensões aferidas de 199 metros de comprimento e 92 metros de largura, com quase um hectare de área escavada, localizada a 6 quilômetros da cidade de Salgueiro, estado de Pernambuco, nas coordenadas 39° 10'35"W e 8° 04'42"S (MÜTZENBERG et al., 2013), como pode ser observado na Figura 1.

Do ponto de vista geológico, o sítio está situado na Depressão Sertaneja, numa altitude média de 400 m, limitada pelo Planalto Sertanejo, e inserida no contexto da Suíte Intrusiva Terra Nova, que é composta por rochas dioríticas, principalmente as do tipo: dioritos, quartzodioritos, quartzo-monzodioritos e quartzo-monzonitos. A região possui clima e vegetação característicos do semiárido (Figura 1), com precipitações pluviométricas que variam de 450 a 600 mm por ano (MÜTZENBERG et al., 2013).

De acordo com Mützenberg et al. (2013), a formação da lagoa Uri de Cima pode ser sintetizada como a de uma paleodepressão denudada, destituída de capeamento intempérico, que foi posteriormente preenchida por sedimentos transportados do seu entorno imediato, uma vez que a mesma se situa em posição de cabeceira de rede de drenagem. Desta forma, servindo como depósito para os testemunhos das ocupações circunjacentes. O preenchimento

Figura 1 – Localização e vista geral do sítio arqueológico Lagoa Uri de Cima (PE).



Vista geral do sítio no início das escavações. Fonte: Adaptado de foto cedida por Demétrio Mützenberg.

sedimentar da lagoa apresenta alternância entre sedimentos pelíticos (predominantemente argilosos e lacustres) e de cascalheiras, com indicação de uma desconectividade hidrológica-sedimentológica contínua entre a rede de drenagem da região e os níveis de base locais.

Equipes de pesquisadores do Instituto Nacional de Arqueologia, Paleontologia e Ambiente do Semiárido do Brasil (INAPAS/INCT/CNPq⁴), realizaram, no período entre 2010 e 2013, diversas escavações no sítio arqueológico Lagoa Uri de Cima. Essas escavações se deram a partir da área central da lagoa, onde uma depressão que serviu de fosso para moradores da região até meados de 2004 estava evidente, e segundo informações locais, ossos de megafauna haviam sido encontrados e retirados no ano de 1953 (PESSIS et al., 2013). Dessa área central, as escavações se estenderam gradativamente nas direções, Norte, Sul, Leste e Oeste, como mostra a Figura 2 [A], através de decapagens por níveis naturais (Figura 2[B]), até uma profundidade de pouco mais de 2 metros, referente a uma camada de cascalheira cimentada por concreção carbonática, onde fósseis de animais extintos da megafauna foram encontrados. A descrição detalhada da metodologia utilizada na escavação desse sítio pode ser encontrada em Pessis et al. (2013). O plano topográfico do sítio arqueológico Lagoa Uri de Cima, com a indicação das trincheiras escavadas, é apresentado na Figura 3.

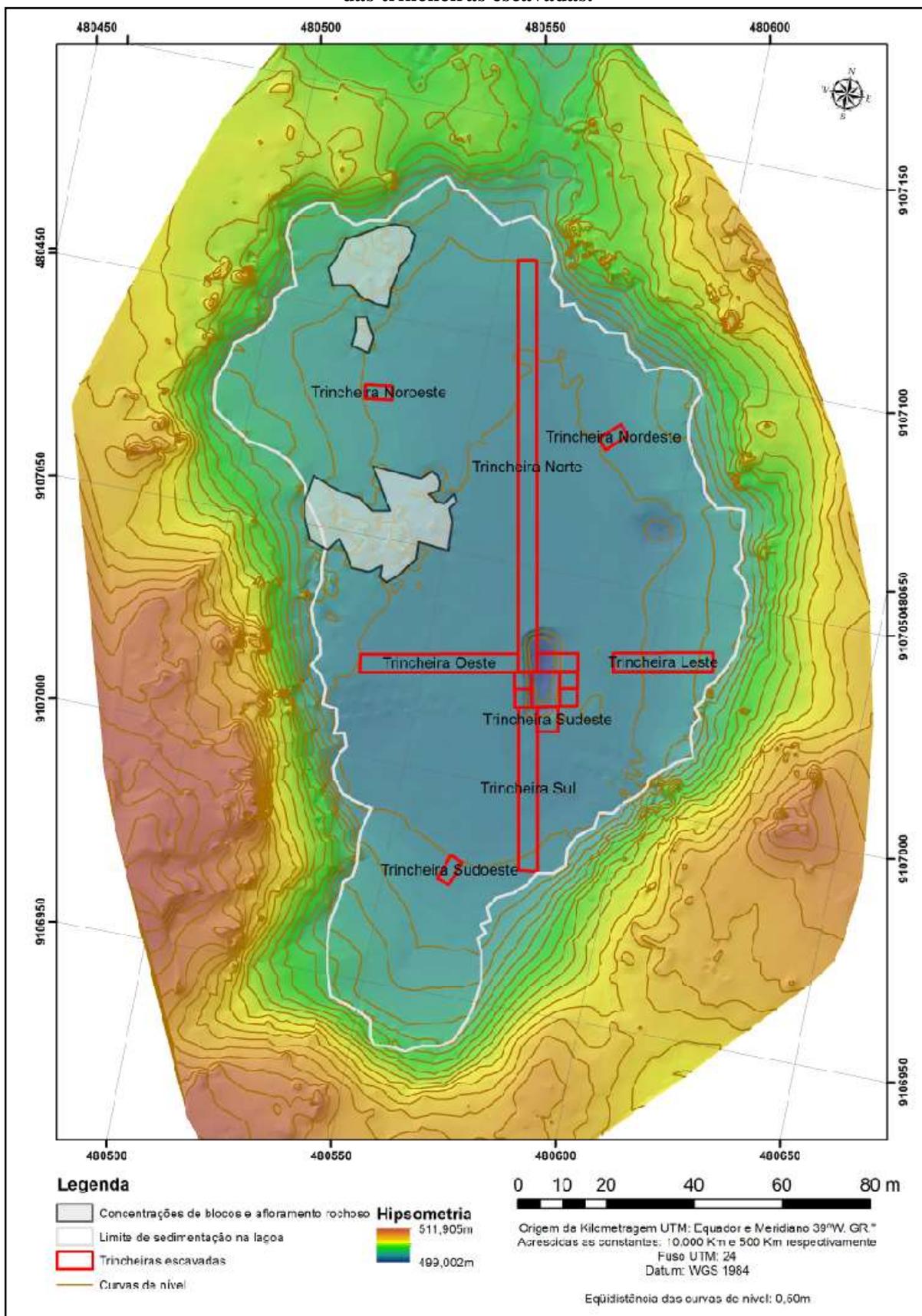
Figura 2 – Vista geral e por níveis naturais de decapagem da escavação do sítio arqueológico Lagoa Uri de Cima (PE).



Vista geral das trincheiras (A) e decapagens (B). Fonte: Adaptada de MÜTZENBERG et al., 2013, p. 52.

⁴ INCT – Instituto Nacional de Ciência e Tecnologia; CNPq – Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico.

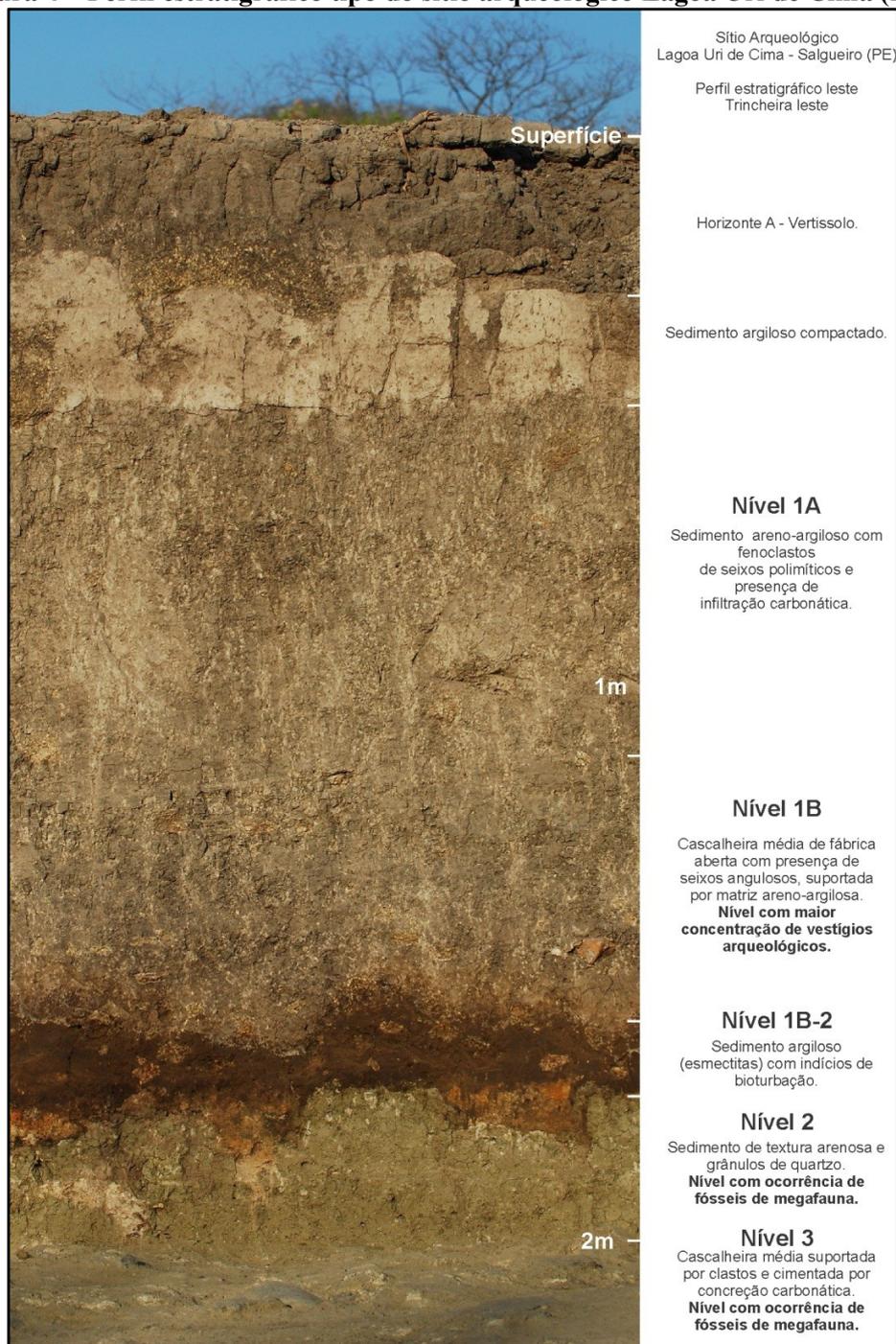
Figura 3 – Plano topográfico do sítio arqueológico Lagoa Uri de Cima (PE) com a localização das trincheiras escavadas.



Fonte: Demétrio Mützenberg.

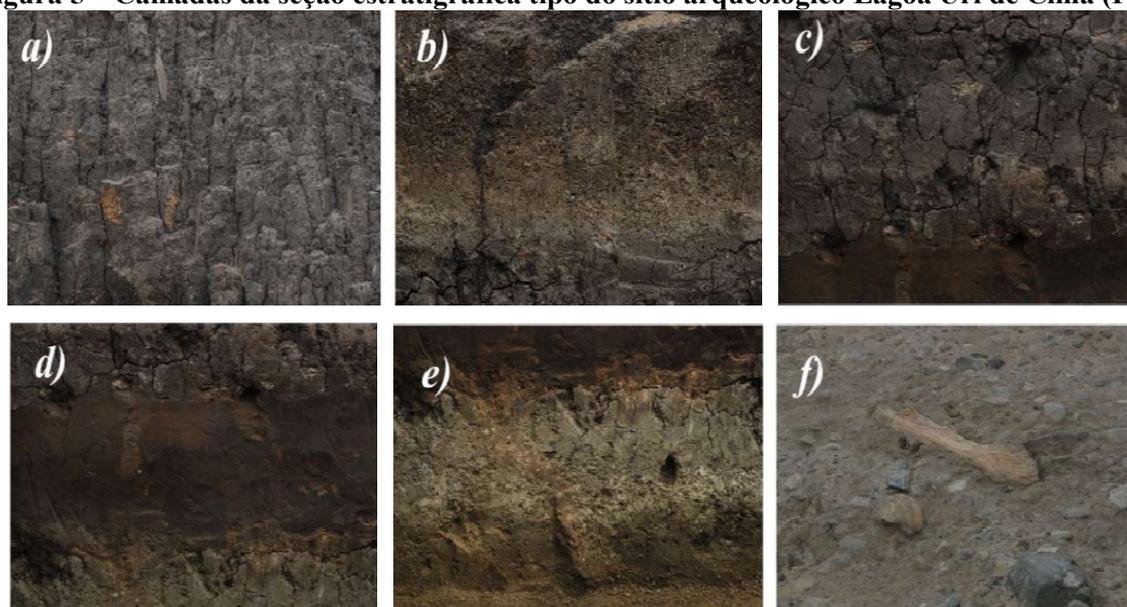
A estratigrafia do sítio foi subdividida em seis níveis principais, a saber: camada superficial (área de perturbação e presença de vertissolo); nível de fluxo de lama não canalizado (nível 1A); nível de fluxo de detritos (nível 1B); nível de sedimentação pelítica em ambiente alagado com indícios de bioperturbação (nível 1B-2); nível arenoso com estratificação cruzada (nível 2); e nível de cascalheira cimentada por concreção carbonática (nível 3) (MUTZENBERG et al., 2013), como mostram as Figuras 4 e 5.

Figura 4 – Perfil estratigráfico tipo do sítio arqueológico Lagoa Uri de Cima (PE).



Fonte: Demétrio Mützenberg.

Figura 5 – Camadas da seção estratigráfica tipo do sítio arqueológico Lagoa Uri de Cima (PE).



Vertissolo (a), nível 1A (b), nível 1B (c), nível 1B-2 (d), nível 2 (e) e nível 3 (f).
 Fonte: Adaptado de MÜTZENBERG et al., 2013, p. 56.

Em relação aos vestígios arqueológicos encontrados, nas camadas superiores da Lagoa Uri de Cima, foram identificados fragmentos de vasilhas cerâmicas e ferramentas de pedra polida, como mãos-de-pilão. Nas camadas intermediárias foram achadas numerosas ferramentas de pedra lascada utilizando quartzo, sílex e argilitos. São raspadores, lascas retocadas, furadores, facas e pontas de projétil. Foram evidenciados ainda percutores, que são seixos em quartzo utilizados para a fabricação destas ferramentas. A distribuição dessas peças sugere uma extensa ocupação humana pretérita, indicando que essa lagoa era uma provável fonte de água desde a pré-história. Nas camadas inferiores, diversos fósseis de espécies de animais extintos da megafauna foram encontrados (MUTZENBERG et al., 2013)

O estudo desses fósseis da megafauna foi realizado por Faure e Guérin (2013), os mesmos paleontólogos franceses que trabalham há 30 anos nos sítios arqueológicos do Parque Nacional Serra da Capivara (PNSC), localizados no sudoeste do Piauí, em estudo do paleoambiente do nordeste brasileiro, buscando uma melhor compreensão da megafauna da região. Dentre as espécies encontradas, *Eremotherium rusconii* (Schaub, 1935), *Pampatherium humboldti* (Lund, 1839), *Glyptodon cf. clavipes* (Owen, 1839) e *Haplomastodon waringi* (Holland, 1920), são as dominantes. Ainda foram encontrados fósseis de *Tolypeutes tricinctus* (Linné, 1758), *Macrauchenia patachonica* (Owen, 1840), *Hippidion bonaerensis* (Ameghino, 1907), *Piauhitherium capivarae* (Guérin; Faure, 2013), *Dicotyles tajacu* (Linné, 1758), *Palaeolama niedae* (Guérin; Faure, 1999), *Mazama*

gouazoubira (Fisher, 1814), *Conepatus semistriatus* (Boddaert, 1785), *Felis yagouaroundi* (Saint-Hilaire, 1803), *Felis wiedii* (Schinz, 1821), e da família *Toxodontidae*⁵.

Dentre as hipóteses sustentadas por esses pesquisadores para explicar como esses fósseis foram parar no fundo da Lagoa Uri de Cima, duas se sobressaem. A primeira, sugere que a morte de alguns desses animais teria acontecido no interior da lagoa em um momento em que a lâmina de água não devia ser muito profunda e até mesmo lamosa. Isto teria contribuído para que quando esses animais entrassem na lagoa, ficassem presos, impossibilitados de sair, causando suas mortes. A segunda, seria que durante épocas chuvosas, as enxurradas arrastavam os sedimentos próximos a lagoa, juntamente com os restos dos animais mortos nas proximidades, causando aos poucos a deposição dos mesmos no fundo da lagoa.

2.2. Datação por espectroscopia RPE aplicada a dentes da megafauna

A espectroscopia por ressonância paramagnética eletrônica (RPE) (em inglês “*Electron Paramagnetic Resonance*”, EPR), também chamada de ressonância de spin eletrônico (“*Electron Spin Resonance*”, ESR), é um método físico que permite a detecção de centros paramagnéticos e radicais livres em diversos tipos de minerais, como a hidroxiapatita (fase mineral dos dentes). Centros paramagnéticos podem ser formados quando os minerais são expostos a radiação ionizante. Isto possibilita que essas matérias atuem como dosímetros, permitindo que a técnica da espectroscopia RPE possa ser aplicada em diversas áreas, como a arqueologia (IKEYA, 1993). Os fundamentos da espectroscopia RPE são apresentados no Apêndice A.

2.2.1. Princípio da datação por espectroscopia RPE

A radiação natural proveniente dos radionuclídeos, em especial: urânio (U-238), tório (Th-232) e potássio (K-40), presentes no ambiente e no interior das amostras, induz nessas últimas a formação de elétrons desemparelhados que podem ser armadilhados por defeitos presentes na estrutura cristalina dessas amostras. Esses elétrons capturados podem originar

⁵ Ainda não há um consenso por parte dos arqueólogos e paleontólogos acerca de qual espécie da família *Toxodontidae* habitou a região do sítio arqueológico Lagoa Uri de Cima.

centros paramagnéticos que são detectados por RPE. A vida média desses centros à temperatura ambiente pode variar de algumas horas (instável) até milhões de anos (estável), sendo os centros paramagnéticos estáveis os de interesse para aplicações na datação de materiais arqueológicos ou geológicos (IKEYA, 1993).

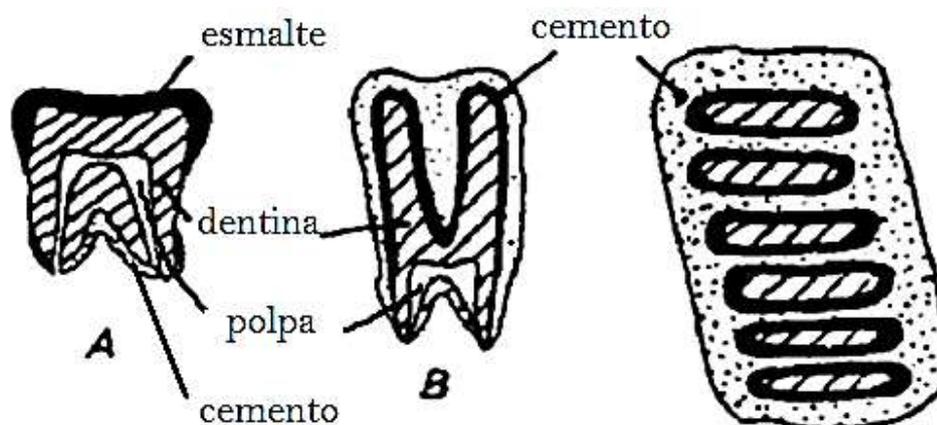
A intensidade do sinal RPE obtido é proporcional à concentração de centros paramagnético, e, portanto à dose de radiação depositada na amostra (D_e). Ou seja, quanto mais antiga for uma amostra, maior será a dose absorvida por ela e, por consequência, um sinal RPE maior será observado. No caso das amostras de dentes, no momento em que são formados, o sinal RPE é zero. Posteriormente, devido a irradiação natural, o sinal RPE cresce (GRÜN, 2006). Relacionando a dose acumulada pela amostra (D_e), com a taxa de dose a qual a amostra foi exposta ao longo do tempo (TD), a idade (I) da amostra pode ser obtida (IKEYA, 1993):

$$I = \frac{D_e}{TD} \quad (1)$$

2.2.2. Sinal RPE de dentes

Apesar de cada espécie de mamífero, a exemplo da megafauna, desenvolver tipos dentários morfologicamente diferentes, os dentes dos mamíferos são formados pelos mesmos tecidos: esmalte, dentina, cimento e polpa (GRÜN, 1989), como mostra a Figura 6.

Figura 6 – Ilustração de algumas estrutura dentárias observadas em mamíferos.



(A) – dente humano; (B) camelo; (c) elefante. Adaptado de GRÜN, 1989, p.88.

Com exceção da polpa, que é formada por tecido conjuntivo, os tecidos dentários são constituídos por uma parte orgânica (colágeno) e inorgânica (hydroxyapatita), sendo de interesse para a datação por espectroscopia RPE essa última (IKEYA,1993). A hydroxyapatita (HAp) é um composto a base de cálcio e fosfato, cuja composição química é a: $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$, e está presente em concentrações diferentes nos tecidos dentários, como mostra a Tabela 1 (DRIESENS, 1980).

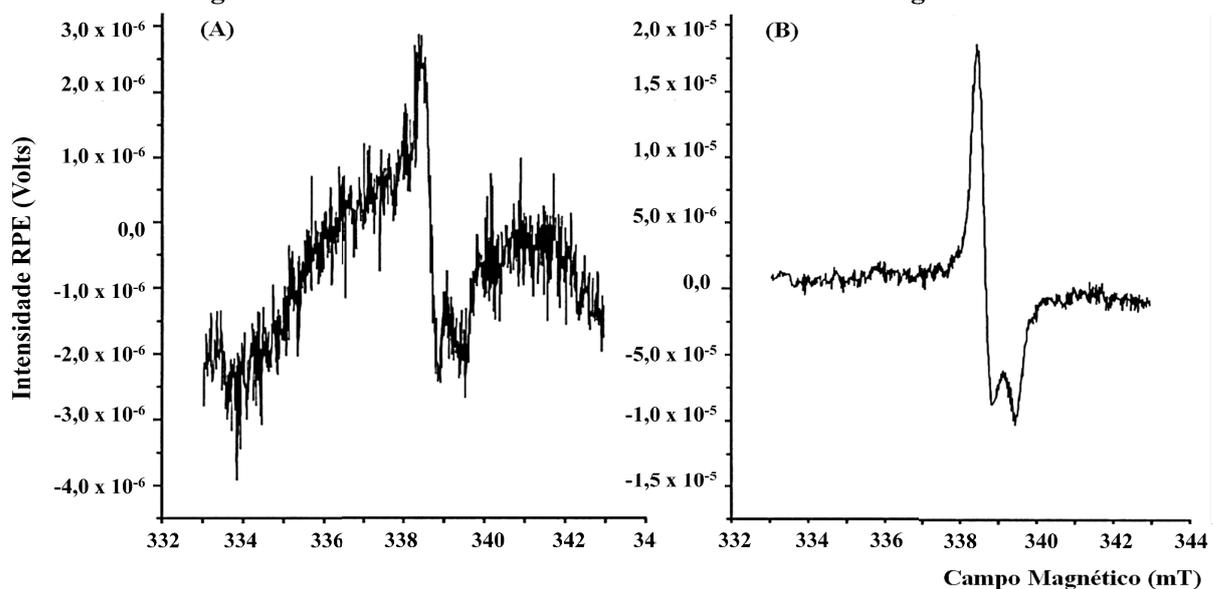
Tabela 1 – Composição dos tecidos dentários dos mamíferos.

Composição	esmalte	dentina	cimento
Inorgânica	96 %	70 %	70 %
Orgânica	2%	17%	22%
H₂O	2%	13%	8%

Percentuais calculados em peso seco. Fonte: DRIESENS, 1980.

Por ser constituído essencialmente por HAp, portanto, por matéria inorgânica, o esmalte dentário tem sido o tecido dentário mais indicado e utilizado nos últimos anos, tanto para as datações arqueológicas, mas também na dosimetria das radiações por meio da espectroscopia RPE (IAEA, 2002; GRÜN, 2006; SKINNER, 2011; KINOSHITA et al., 2014). Este fato fica evidente quando observa-se a relação sinal-ruído nos espectros RPE obtidos para amostras de esmalte e dentina de animal da megafauna que são mostrados na Figura 7.

Figura 7 – Sinal RPE de esmalte e dentina de dente da megafauna.



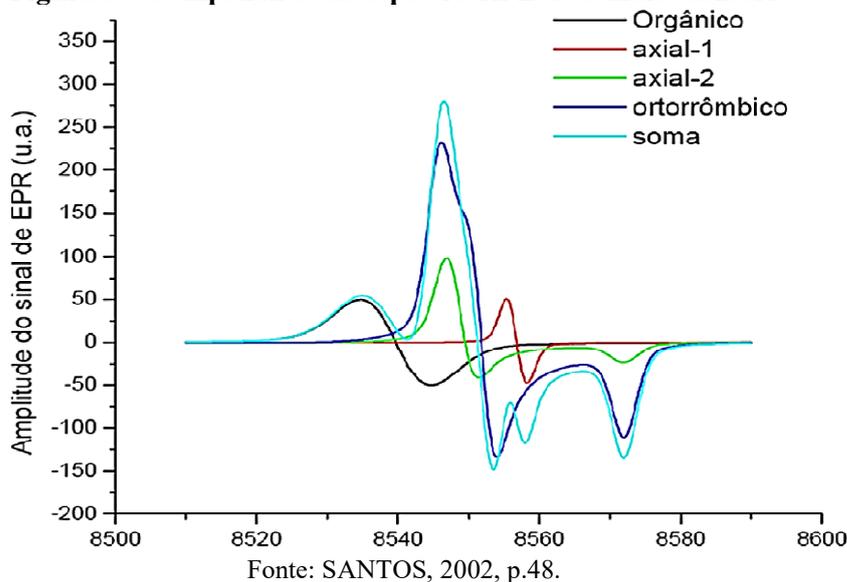
Espectros RPE sem irradiação laboratorial (0 Gy) para dentina(A) e esmalte (B) de *Toxodon platensis* (sp) encontrado no sítio Caverna Ponta de Flecha, São Paulo. Escala da intensidade RPE em 10^{-6} para dentina e 10^{-5} para esmalte. Fonte: Adaptado de BAFFA et al., 2000, p. 1347.

Vários radicais livres são formados nos tecidos dentários devido a exposição à radiação ionizante, por exemplo: O^- , O_3^- , CO_3^- , CO_3^{3-} , CO_2^- e CO^- (IKEYA, 1993; RUDKO,

2007). O sinal RPE proveniente do radical CO_2^- , tem estabilidade a uma temperatura de 25°C de 10^7 anos. O sinal RPE do radical CO_2^- tem sido comumente usado na datação por RPE de esmalte e dentina (GRÜN, 2006; GRÜN et al., 2008), a exemplo dos mostrados na Figura 7. O radical CO_2^- resulta da presença de impurezas de carbonatos (por exemplo: $\text{CO}_3^- \rightarrow \text{CO}_2^- + \text{O}$) na estrutura cristalina da HAp, que pode substituir grupos de OH^- ou PO_4^{3-} (GRÜN et al., 2008).

O sinal RPE do radical CO_2^- é anisotrópico, apresentando componentes de natureza ortorrômbica (g_x, g_y, g_z), axial (g_\perp e g_\parallel), e isotrópica (g_x) (IKEYA, 1993; RUDKO, 2007), como pode ser observado na Figura 8. Em outras palavras, o sinal RPE depende da forma e orientação em que a amostra é medida no campo magnético (ver Apêndice A).

Figura 8 – Componentes do espectro RPE do esmalte dentário.

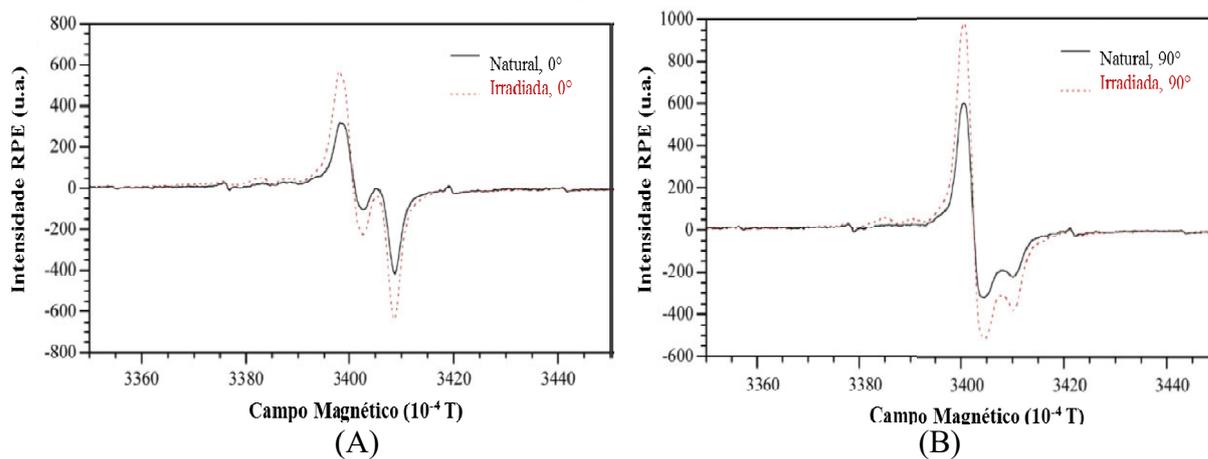


Os valores de fator g tipicamente observados para a componente isotrópica do radical CO_2^- isotrópico é 2,0007. Para a componente ortorrômbica do radical CO_2^- são: $g_x = 2,0030$, $g_y = 1,9973$ e $g_z = 2,0015$ (CALLENS et al., 2002; GRÜN et al., 2008). Em medidas realizadas com espectrômetros que operam em banda-X, o sinal RPE do radical CO_2^- costuma exibir simetria axial com valores de fator g por volta de $g_\perp = 2,0025$ e $g_\parallel = 1,9973$ (BRIK et al., 2000; GRÜN et al., 2008). Medidas realizadas por Vanhaelewyn et al. (2000) em espectrômetros RPE de banda-Q, a baixa temperatura e a temperatura ambiente, mostraram variações nos valores dos fatores g do radical CO_2^- de simetria axial: $g_\perp = 2,0030$ e $g_\parallel = 1,9971$ ($\sim -270^\circ\text{C}$: hélio líquido) e: $g_\perp = 2,0027$ e $g_\parallel = 1,9974$ ($\sim 25^\circ\text{C}$: temperatura ambiente).

Normalmente, em datação por espectroscopia RPE utilizando esmalte dentário, as medidas são realizadas a partir de amostras pulverizadas. Isto é feito, principalmente, porque nessa condição não se observa o efeito da anisotropia no espectro RPE (GRÜN, 2006). Além disso, estudos realizados por GRÜN et al. (2008) mostram que a resposta do esmalte pulverizado em relação ao tipo de radiação a qual a amostra foi exposta (ambiental ou através de irradiações laboratoriais) são similares, validando os protocolos para estimativa da dose acumulada.

Quando não é possível realizar a datação com as amostras pulverizadas, seja pelo fato da amostra não poder ser destruída, seja por não possuir grandes quantidades de esmalte (dentes humanos), costuma-se realizar as medidas em pequenos fragmentos do esmalte, que podem ser recolocados no dente, ao final da datação (GRÜN, 2006; JOANNES-BOYAU;GRÜN, 2011). Neste caso, é preciso levar em consideração a anisotropia do radical CO_2^- nas medidas RPE realizadas em fragmentos. Para tanto, medidas RPE em diferentes orientações no campo magnético precisam ser realizadas, geralmente rotacionando a amostra no campo magnético, com a ajuda de um goniômetro, Na Figura 9 são mostrados espectros RPE medidos em diferentes orientações no campo magnético, onde observa-se as variações no sinal RPE do radical CO_2^- devido a anisotropia.

Figura 9 – Espectros RPE de fragmento de esmalte medidos em diferentes orientações no campo magnético.

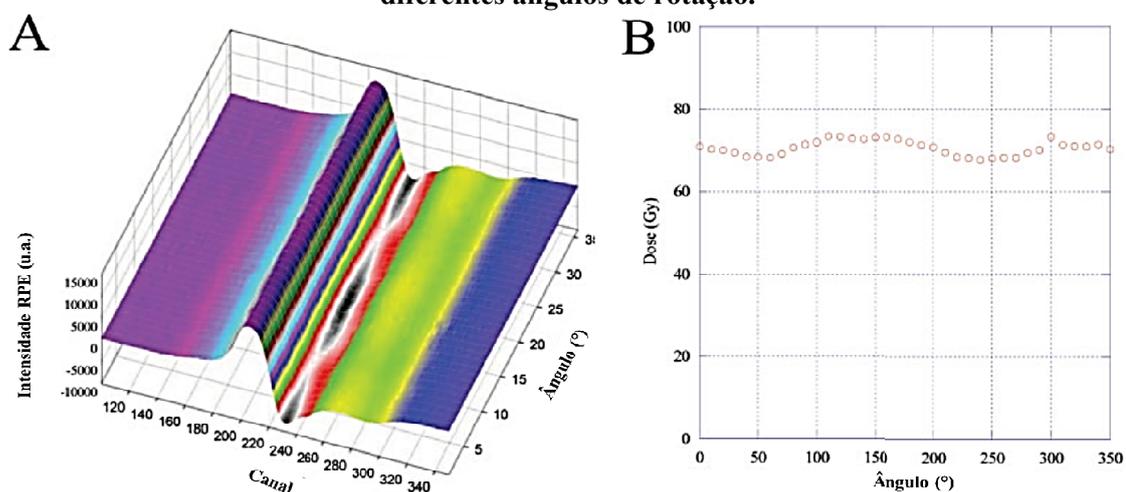


Fonte: Adaptado de GRÜN, 2006, p. 19.

Além da anisotropia do radical CO_2^- , estudos mostram que para medidas realizadas em fragmentos de esmalte, dependendo da natureza da irradiação, natural (ambiente em que a amostra foi coletada) ou realizada no laboratório, por exemplo: através de radiação gama com fonte de Co-60, a resposta RPE do radical CO_2^- muda (GRÜN et al., 2008; JOANNES-

BOYAU; GRÜN, 2009; 2011). Ainda não se sabe ao certo por que isto acontece. Uma hipótese, proposta por Grün et al. (2008), é que essas variações são devido a dois tipos de radical CO_2^- que são produzidos nos fragmentos de amostra de esmalte: um de simetria aparentemente axial (orientado) e outro que não apresenta orientação preferencial (não-orientado). Grün et al. (2008) observaram que os espectros RPE obtidos nos fragmentos naturalmente irradiados (sem receber doses laboratoriais) exibem uma mistura de aproximadamente 90% de CO_2^- orientado e 10% de CO_2^- não-orientado, enquanto que os obtidos a partir de fragmentos laboratorialmente irradiados apresentavam cerca de 60% de CO_2^- orientado e 40% de CO_2^- não-orientado. Apesar disso, foi constatado por esses pesquisadores que nenhum erro sistemático superior a 5% foi introduzido na datação dessas amostras devido a diferença de radicais CO_2^- orientados e não-orientados nos espectros RPE para a amostra na condição natural (irradiação ambiental) e irradiada em laboratório. Nos espectros RPE mostrados na Figura 9, pode-se observar as diferenças ocasionadas devido ao tipo de irradiação (natural e irradiada) na resposta RPE para fragmento de esmalte. Na Figura 10 um exemplo típico de medida RPE para a datação de dente através de fragmento de esmalte é apresentado.

Figura 10 – Medidas RPE e estimativa de dose para fragmento de esmalte medidos em diferentes ângulos de rotação.



(a) Espectros RPE para amostra natural de fragmento de esmalte obtidos através de medidas realizadas em diferentes posições, rotacionando a amostra perpendicularmente ao campo magnético (eixo x). (b) Valores de dose obtidos nas condições de medida apresentadas em (a). Fonte: Adaptado de GRÜN, 2006, p. 20.

Para estimar a dose acumulada em amostras de fragmentos de esmalte, realiza-se medidas RPE ao longo dos três eixos principais (x,y,z), rotacionando a amostra dentro da cavidade do espectrômetro. Na Figura 10[A] é apresentado o espectro RPE para uma amostra de fragmento de esmalte, na condição natural (sem irradiação realizada em laboratório),

obtido através de medidas realizadas em diferentes posições, rotacionando a amostra de 20 em 20 graus, perpendicularmente ao campo magnético. Repetindo-se essa condição de medida para as demais alíquotas irradiadas no laboratório com doses conhecidas, ao final do procedimento de medida, será obtido para cada ângulo de medida uma curva de calibração, e conseqüentemente, um valor de dose acumulada, como mostra a Figura 10[B]. A soma dos espectros obtida ao final das medidas, apresenta um comportamento similar ao observado nos espectros RPE obtidos com amostras de esmalte pulverizados. Conseqüentemente, o valor médio das doses acumuladas obtidas em diferentes angulações, a exemplo da Figura 10[B], será um valor similar ao que seria obtido se a amostra tivesse sido medida na forma pulverizada (GRÜN, 2006; JOANNES-BOYAU; GRÜN, 2009; 2011).

2.2.3. Protocolos de datação

Como visto anteriormente, dois parâmetros são fundamentais para a determinação da idade RPE: a dose acumulada, ou dose equivalente (D_e), e a taxa de dose anual (TD). A estimativa do valor da D_e consiste na real aplicação da técnica da espectroscopia RPE. Os protocolos existentes para determinação da D_e estão bem consolidados (GRÜN et al., 2008). A TD é calculada a partir da análise dos elementos radioativos (principalmente U, Th, e K) presentes nas próprias amostra e no ambiente. Contudo, a determinação do tipo de radiação (Ex.: alfa, beta e gama) que influencia a amostra é bastante complexa, o que muitas vezes dificulta a estimativa da TD. A seguir, os protocolos empregados para a datação por espectroscopia RPE de amostras de dentes de megafauna serão abordados.

2.2.3.1. Estimativa da dose acumulada

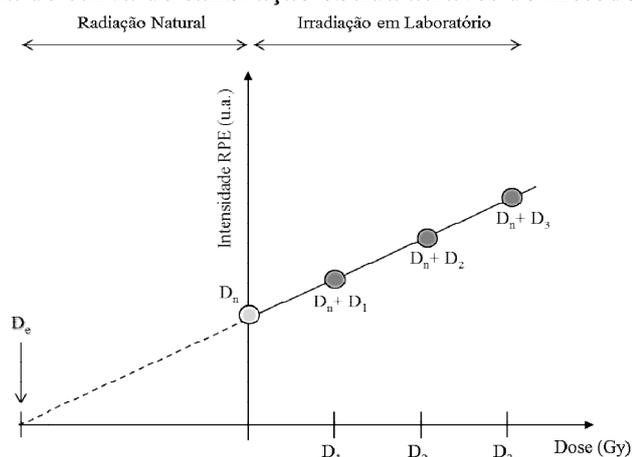
Costuma-se, para a estimativa da D_e em esmalte dentário da megafauna, empregar o método de doses aditivas, utilizando múltiplas alíquotas (GRÜN, 2006). Como normalmente os dentes de animais da megafauna são grandes, resultando numa grande quantidade de amostra de esmalte para datação, costuma-se usar as amostras na forma pulverizada evitando, assim, os efeitos de anisotropia do radical CO_2^- anteriormente citados (RIBEIRO et al., 2013; KINOSHITA et al., 2014).

No método de doses aditivas utilizando múltiplas alíquotas, a amostra é inicialmente dividida em duas partes. Em uma destas partes é realizada a leitura referente à dose natural (D_n). A segunda parte é dividida em alíquotas (pelo menos 10) que são irradiadas com

diferentes doses conhecidas de radiação gama, assumindo, assim, que a sensibilidade da amostra durante as irradiações laboratoriais é a mesma quando exposta à radiação ambiental. Em seguida, é traçada uma curva de calibração que relaciona a intensidade do sinal RPE natural em função da dose, conforme mostra a Figura 11. Após a determinação da função de ajuste dos pontos dessa curva, pode-se estimar o valor da D_e através da extrapolação da curva até o eixo horizontal (linha tracejada na Figura 11), correspondente aos valores de dose (GRÜN, 2006).

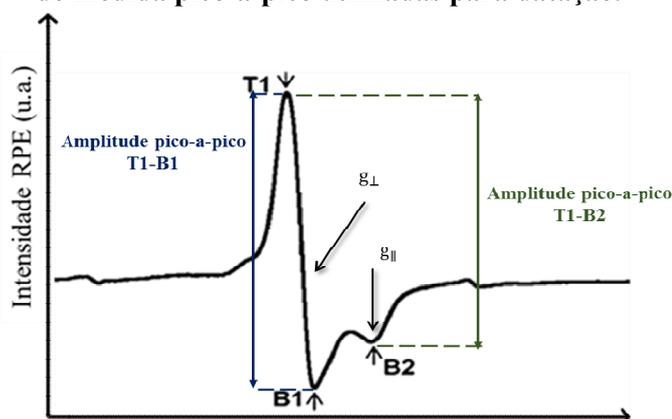
Vários parâmetros do espectro RPE (1ª derivada e absorção) do esmalte dentário podem ser utilizados para construir as curvas de calibração, sendo as variações das amplitudes pico-a-pico ($T1 - B1$ e $T1 - B2$) os parâmetros de medida mais frequentemente utilizados (BAFFA et al., 2000; GRÜN, 2000; 2002; DUVAL et al., 2009; KINOHITA et al., 2014). A localização dessas amplitudes no espectro RPE de esmalte em pó é mostrada na Figura 12.

Figura 11 – Esquema de curva de calibração obtida através do método de doses aditivas.



Fonte: Adaptado de GRÜN, 2006, p. 17.

Figura 12 – Espectro RPE para esmalte dentário pulverizado com a identificação das amplitudes de medida pico-a-pico utilizadas para datação.



Sinal RPE do radical CO_2^- da HAp com localização dos fatores g axiais. Fonte: Adaptado de JOANNES-BOYAU et al., 2010, p.888.

Valores de D_e semelhantes costumam ser obtidos através do uso das amplitudes T1-B1 e T1-B2, permitindo nesses casos, o uso de ambas as amplitudes ou a escolha de apenas uma para datação (GRÜN, 2000; 2002). Por exemplo, em estudos de datação de dentes da megafauna brasileira realizados em outros trabalhos, costuma-se utilizar a amplitude T1-B1 para datação (BAFFA et al., 2000; LOPES et al., 2010; KERBER et al., 2011; KINOSHITA et al., 2014).

A escolha da função matemática usada para ajustar os pontos da curva de calibração e obter o valor de D_e é um ponto importante, pois, influencia diretamente a estimativa da D_e . No caso da datação de dentes da megafauna, as doses naturais podem alcançar valores da ordem de centenas de Gy⁶, o que muitas vezes ocasiona a saturação do sinal RPE. Portanto, a função matemática normalmente empregada não costuma ser do tipo linear, e sim uma função do tipo exponencial de saturação simples (GRÜN, 2006; IKEYA, 1993; KINOHITA et al., 2014), conforme descrito a seguir:

$$I = I_0[1 - \exp \{(D + D_e)/D_0\}] \quad (2)$$

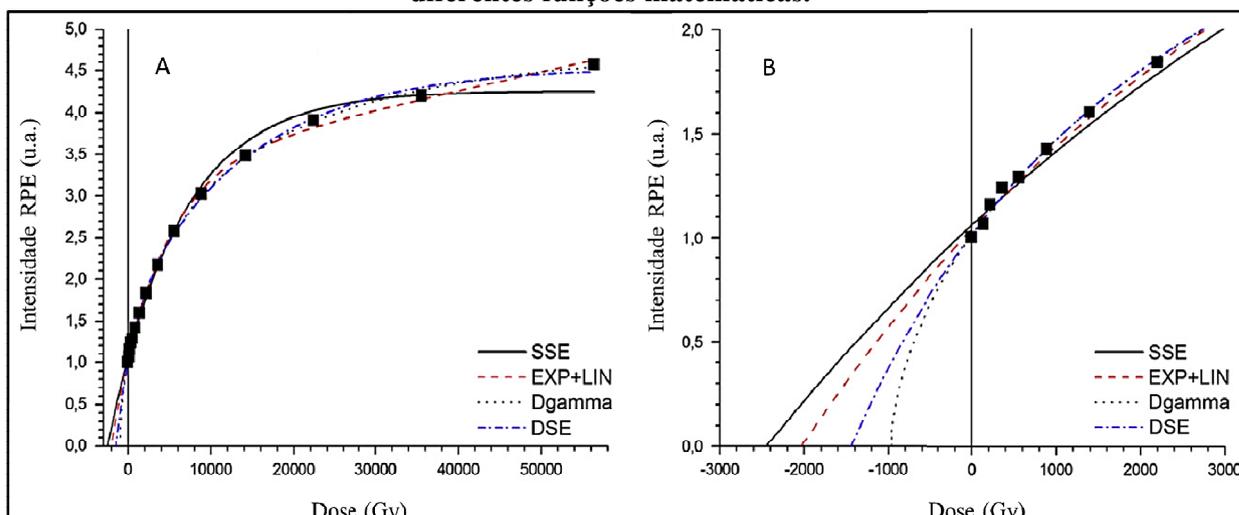
na qual, I é a intensidade do sinal RPE para uma dose aditiva D ; I_0 é a intensidade de saturação do sinal RPE; D_0 é a dose de saturação; e D_e é a dose acumulada.

Proposta inicialmente por Apers et al. (1981) para estudos de datação, a função do tipo exponencial de saturação simples (Equação 2) está baseada no pressuposto de que o sinal RPE é gerado por um único centro paramagnético. No caso de amostras de dentes o sinal utilizado é proveniente do radical CO_2^- , que é dominante, ou seja, como se fosse o único responsável pelo sinal RPE dosimétrico das amostras de esmalte dentário, o que justifica o largo uso dessa função nos trabalhos de datação de amostras de dentes na literatura.

Contudo, vale ressaltar, que nem sempre o emprego dessa função será o mais indicado para a datação de amostras de esmalte dentário. Segundo estudo realizado por Duval et al. (2009), para amostras que apresentam doses naturais inferiores a 300 Gy, os desvios em torno dos valores de D_e obtidos através de diferentes funções matemáticas, são menores que 15%, como pode ser observado na Figura 13[A]. Por outro lado, quando as amostras apresentam doses naturais superiores a 300 Gy, variações superiores a 15% são observadas para os valores de D_e obtidos através de diferentes funções matemáticas, como mostra a Figura 13[B]. Dessa forma, a escolha da função matemática torna-se crucial, como pode ser observado na Figura 13. As funções matemáticas utilizadas na Figura 13 são apresentadas na Tabela 2.

⁶ Unidade do Sistema Internacional de Unidades (SI) para doses.

Figura 13 – Curva de calibração para amostra de esmalte da megafauna ajustada com diferentes funções matemáticas.



Curvas de resposta a dose para amostra de esmalte da megafauna de equídeo (um tipo de cavalo), coletada num sítio Pleistocênico no sul da Espanha, na cidade de Andaluzia: (A) para toda a faixa de dose; e (B) em detalhe para a região de baixas doses. Fonte: DUVAL et al., 2009, p. 479.

Tabela 2 – Funções e parâmetros de ajuste usados em curvas de calibração para a estimativa da dose acumulada em esmalte dental por espectroscopia RPE.

Função	Fórmula	Parâmetros de Ajuste
Exponencial de Saturação Simples (ESS)	$I = I_0 \times \left[1 - \exp\left(-\frac{D + D_e}{D_0}\right) \right]$	I_0, D_e, D_0
Exponencial + Linear (EXP + LIN)	$I = I_0 \times \left[1 - \exp\left(-\frac{D + D_e}{D_0}\right) \right] + B \times D$	I_0, D_e, D_0, B
Exponencial de Saturação Simples Modificada (ESS ^γ)	$I = I_0 \times \left[1 - \exp\left(-\frac{(D + D_e)^\gamma}{D_0}\right) \right]$	I_0, D_e, D_0, γ
Exponencial de Saturação Dupla (ESD)	$I = I_1 \times \left[1 - \exp\left(-\frac{D + D_e}{D_1}\right) \right] + I_2 \times \left[1 - \exp\left(-\frac{D + D_e}{D_2}\right) \right]$	I_1, I_2, D_e, D_1, D_2

I é a intensidade do sinal RPE para uma dose aditiva D ; I_0 , I_1 , e I_2 são, respectivamente, as intensidade de saturação do sinal RPE nas doses: D_0 , D_1 e D_2 ; D_e é a dose acumulada; e B um fator constante, que representa o declive da reta (coeficiente angular). Fonte: Adaptado de DURVAL et al., 2009, p. 478.

2.2.3.2. Estimativa da taxa de dose anual

O outro fator necessário para a determinação da idade é a taxa de dose anual (TD) a qual a amostra foi submetida ao longo de todo o período em que ficou enterrada até ser descoberta. Como mencionado anteriormente, a TD é estimada a partir dos teores dos radionuclídeos naturais, especialmente: urânio (U-238), tório (Th-232) e o potássio (K-40), presentes nas próprias amostra e no ambiente e da contribuição da radiação proveniente dos raios cósmicos. Esses radionuclídeos, ao decaírem, emitem partículas alfa (α), partículas beta (β) ou raios gama (γ) que interagem com o material, depositando neles energia, como ilustra a

Figura 14. As partículas α possuem um curto alcance de penetração na matéria, cerca de 20-40 μm . Já as partículas beta possuem alcance maior, de aproximadamente 2 mm. Por outro lado, os raios gama possuem poder de penetração médio bem maiores, por volta de 30 cm (GRÜN, 2006). Essas diferenças de alcance entre os tipos de radiação influenciam diretamente a quantidade de dose que a amostra irá receber enquanto está enterrada. Na Figura 14, por exemplo, é ilustrada a influência desses tres tipos de radiação em amostras de dentee sedimentos (grãos de quartzo e feldspato).

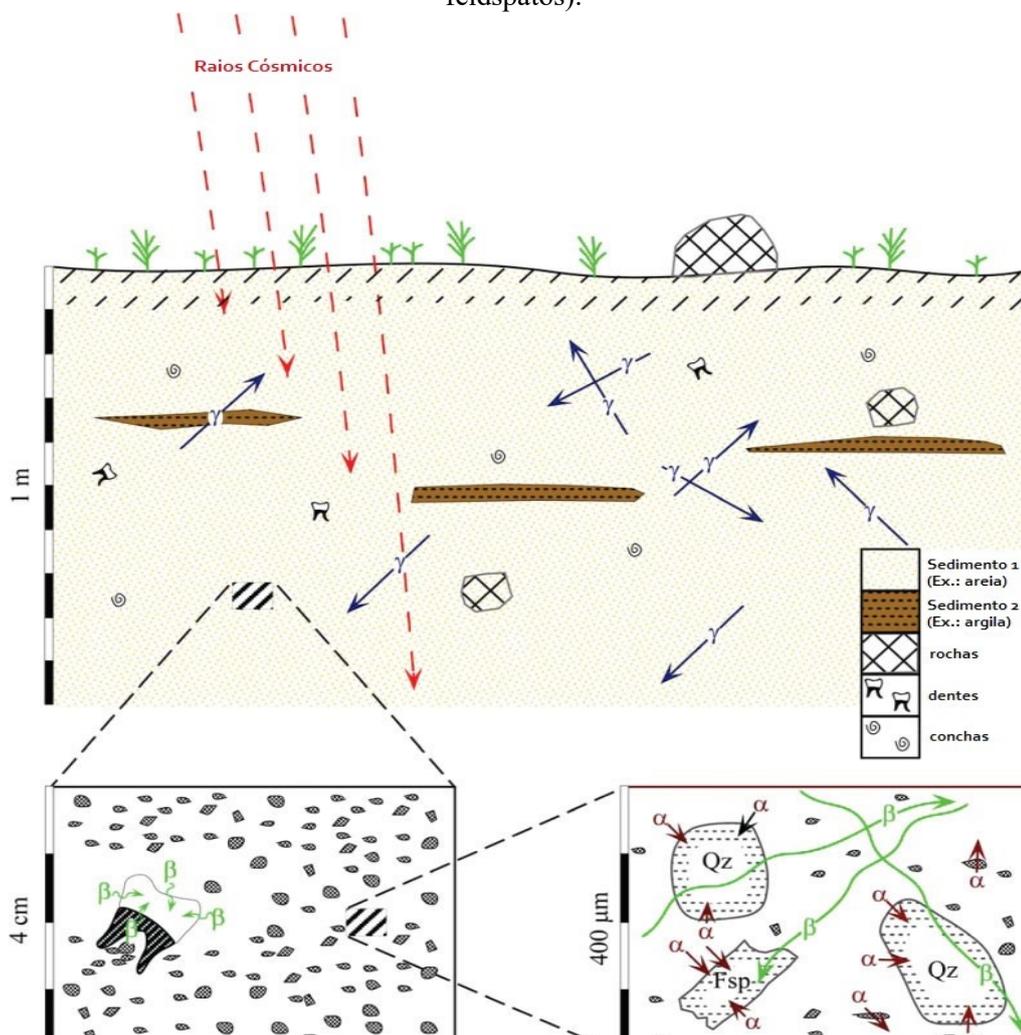
Além disso, tem-se o fato de que as condições ambientais, tais como clima e temperatura, que precisam ser levadas em consideração, pois influenciam diretamente na absorção da radiação pela amostra, podem ter variado no passado, e não necessariamente representam as condições ambientais encontradas no local, no momento da coleta da amostra. Ou seja, estimar as influencias dessas variáveis ambientais, bem como as mudanças ambientais ocorridas no passado, para o cálculo da TD, é o maior desafio desta técnica de datação. Contudo, é possível obter uma boa aproximação, permitindo uma datação com idades confiáveis (WIESER et al., 1988; GRÜN, 2009b; SKINNER, 2011).

Para o caso de amostras de dentes, a TD é o resultado da contribuição de duas taxas de doses: a primeira, chamada de taxa de dose externa (D_{ext}), resulta da contribuição das radiações provenientes dos raios cósmicos e dos radionuclídeos presentes ao redor da amostra, ou seja, no solo e na dentina; e a segunda, chamada de taxa de dose interna (D_{int}), que resulta da contribuição das radiações dos radionuclídeos contidos na própria amostra, ou seja, no esmalte dentário. Por ser constituído essencialmente de HAp, ou seja, matéria inorgânica, o esmalte é rígido, o que dificulta a absorção dos radionuclídeos naturais. Por este motivo, normalmente, as concentrações dos radioisotopos naturais nas amostras de esmalte dentário costumam ser menores das encontradas na dentina e no ambiente (sedimento) (IKEYA, 1993).

a) Dose externa para esmalte dentário

Para a estimativa da D_{ext} considera-se: a irradiação gama proveniente do solo, a irradiação proveniente dos raios cósmicos e a irradiação beta proveniente da dentina. Isto porque, a contribuição da radiação α proveniente do meio externo e também da dentina pode ser desconsiderada se eliminarmos 50 μm da camada superficial do esmalte (espessura tipicamente removida no processo de preparação da amostra). Além disso, a dentina funciona como uma blindagem para a radiação alfa e beta proveniente do solo chegar ao esmalte (GRÜN, 2006).

Figura 14 – Representação esquemática geral dos diferentes componentes da radiação ambiental, relevantes para o cálculo da taxa de dose anual para amostras de dentes e sedimentos (quartzo e feldspatos).



Legenda: Qz-quartzo; Fsp-feldspato; α -radiação alfa; β -radiação beta; γ - radiação gama. No detalhe, é mostrado as contribuições das radiações nos grãos de quartzo e feldspatos presentes no solo (importante para o caso da datação de sedimentos) Fonte: Adaptado de GRÜN, 2006, p. 21.

A contribuição da radiação γ do solo e raios cósmicos pode ser determinada por meio de três processos independentes (HOSSAIN et al., 2002):

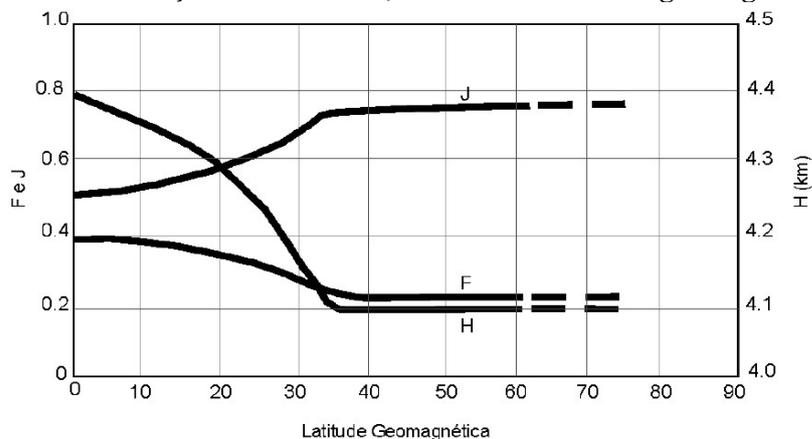
- (1) Através da leitura de dosímetros TL que foram enterrados na escavação durante um período de tempo;
- (2) Através de um espectrômetro gama portátil;
- (3) Através da medida dos teores de U, Th e K do sedimento que se encontrava ao redor amostra. Nesse caso, a espectrometria γ com sistemas de detecção com base em detectores de germânio hiperpuro (GeHP) ou iodeto de sódio (NaI) são as técnicas mais indicadas e empregadas. Caso seja adotado este procedimento, os raios cósmicos precisam ser estimados separadamente e a taxa de dose gama proveniente do sedimento, corrigida pelo teor de água do solo (GRÜN, 2006).

A contribuição da radiação proveniente dos raios cósmicos para as taxas D_{ext} é geralmente pequena, mas não é insignificante para amostras coletadas em profundidades de até 20 m, e portanto, precisa ser considerada (PRESCOTT; HUTTON, 1988; 1994). Os parâmetros fundamentais para determinar a contribuição dos raios cósmicos são: latitude, altitude e a profundidade onde as amostras foram coletadas, podendo ser determinada teoricamente pela Equação (PRESCOTT; HUTTON, 1994):

$$D_c = D_{an} \left[F + J \exp\left(\frac{h}{H}\right) \right] \quad (3)$$

onde, D_c é a dose cósmica; D_{an} é a taxa de dose acumulada determinada na rocha próxima onde a amostra foi coletada. Para formações rochosas de densidade superficial de 100 g/cm^2 , o valor adotado é de $(185 \pm 11) \text{ Gy/a}$ (TATUMI, 1994); h é a altitude; F , J e H são constantes que dependem do valor da latitude do local da coleta da amostra, que podem ser determinados por meio da Figura 15.

Figura 15 – Variação dos fatores F, J e H com a latitude geomagnética.

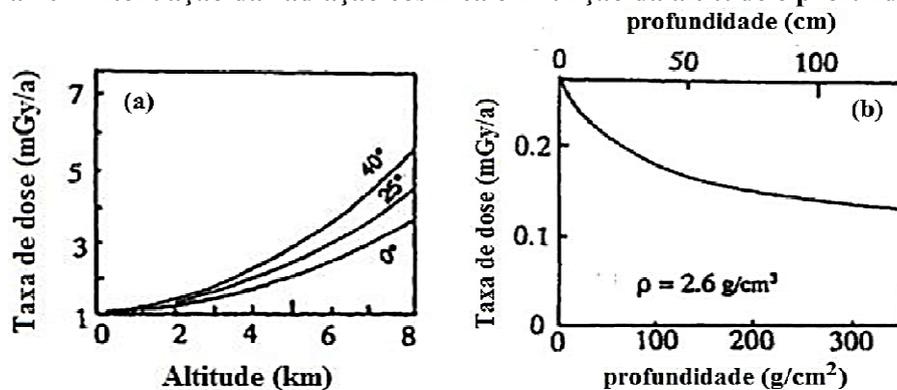


Fonte: Adaptado de PRESCOTT; HUTTON, 1994, p. 500.

Como pode ser observado na Figura 16(a), para altitudes de até 500 m acima do nível do mar, a altitude de coleta não acarreta uma variação no cálculo da contribuição dos raios cósmicos. Em relação a latitude, está só se torna significativa para o cálculo dos raios cósmicos quando as amostras forem coletadas acima de latitudes 60° Norte ou Sul. Portanto, dos parâmetros necessários para determinar a contribuição dos raios cósmicos, a profundidade de coleta das amostras é o fator mais importante a ser considerado, como pode ser observado na Figura 16(b). Por exemplo, para uma amostra coletada ao nível do mar, considerando uma latitude média e profundidade de 0,3 m, a contribuição da radiação cósmica para a TD dessa amostra será de aproximadamente $200 \mu\text{Gy/ano}$. Caso essa amostras

fosse coletada ao invés de 0,3 m, a 10 m, a radiação cósmica diminuiria para 7 $\mu\text{Gy}/\text{ano}$ (DULLER, 2008).

Figura 16 – Atenuação da radiação cósmica em função da altitude e profundidade.



(a) altitude; (b) profundidade. Considerando um solo de $\rho = 2,6 \text{ g/cm}^3$.
Fonte: Adaptado de IKEYA, 1993, p. 122.

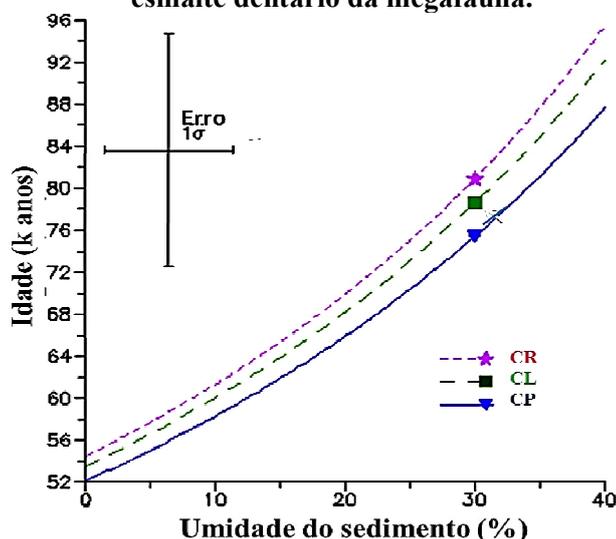
No que se refere à radiação cósmica no território brasileiro, algumas medidas experimentais já foram realizadas através de dosimetrias *in situ* para datação de sedimentos, em Presidente Epitácio (SP), próximo ao Rio Paraná, e em São Raimundo Nonato (PI), próximo ao Rio Piauí (SALLUN et al. 2007). O valor médio experimental para as radiações cósmicas encontrado em ambos os estudos foi de 0,21 mGy/ano, valor próximo do determinado teoricamente, que foi de 0,25 mGy/ano. Como consequência destes estudos, quando não é possível determinar teoricamente o valor da dose devido à radiação cósmica, para amostras coletadas no Brasil, um valor entre 0,2 e 0,3 mGy/ano pode ser usado (TATUMI et al., 2003a; 2008).

A contribuição da radiação beta proveniente da dentina é realizada através dos teores de U, Th e K, determinados através de técnicas como a análise por ativação de nêutrons (AAN) ou a espectrometria de massa com plasma indiretamente acoplado (ICP-MS) (ADAMIEC; AITKEN, 1998; GRÜN, 2006), que requerem quantidades pequenas de amostra para essa finalidade.

Uma vez que a absorção da radioatividade pela água interfere diretamente na TD e consequentemente, na idade da amostra, o teor de umidade, ou percentual de água ($\% \text{ H}_2\text{O}$), presente no ambiente (sedimento e dentina) precisa ser levado em consideração na estimativa da D_{ext} (GRÜN, 1989). Um exemplo da influência da umidade na datação de uma amostra de esmalte dentário para diferentes modelos de captação do urânio no dente, é mostrado na Figura 17. Neste caso, as idades foram simuladas variando-se o percentual de umidade num

intervalo de 0 a 40%. Quando a variação da umidade encontra-se no intervalo entre 0% e 20% (umidade moderada), a idade varia de aproximadamente 54 mil anos para 68 mil anos, considerando o modelo de captação linear (CL - linha tracejada verde). Contudo, como essa variação na idade é inferior ao erro associado as idades, a influência da umidade neste intervalo de umidade não é significativa. Por outro lado, quando se varia a umidade no intervalo entre 20% e 40% (umidade extrema), ou em intervalos superiores a 20% (Ex.: de 0 a 30%), a influência da umidade passa a ser significativa. Por exemplo, variando-se a umidade de 20% para 40%, a idade varia de aproximadamente 68 mil anos para 92 mil anos, considerando o modelo de captação linear. variação esta superior ao erro associado as idades.

Figura 17 – Exemplo da influência da umidade do sedimento na datação de uma amostra de esmalte dentário da megafauna.



Admitindo-se os modelos de incorporação de urânio: captação recente (CR), captação linear (CL) e captação precoce (CP). Amostra proveniente do sítio caverna *Obi-Rakhmat*, Uzbequistão. Fonte: SKINNER, 2011, p. 750.

Diante das possíveis variações climáticas e geológicas que podem ter ocorrido no local onde a amostra foi encontrada, nos estudos de datação, para uma melhor aproximação do real valor de umidade a qual a amostra foi submetida ao longo do tempo, leva-se em consideração dois tipos de umidade para o ambiente: uma que representa a umidade atual do local, na literatura conhecida como "dry" (seca), chamada aqui de umidade presente; e outra que representa uma estimativa da umidade do local no passado, na literatura conhecida com "wet" (molhada), chamada aqui de umidade saturada (IKEYA, 1993).

A umidade presente é aquela obtida pela diferença de massa da amostra antes e depois do processo de secagem. Esse teor de umidade deve ser medido tanto no sedimento como nas dentinas e realizado no menor intervalo de tempo possível entre os processos de coleta e

preparação da amostra para datação, diminuindo, assim, os efeitos naturais de evaporação da água na amostra. A umidade saturada é medida apenas nos sedimentos. Para sua medida, inicialmente, é adicionada água no sedimento até o momento em que este não consegue mais absorver a água (saturação). O teor de umidade saturada é obtido pela diferença de massa do sedimento saturado de água antes e depois do processo de secagem (GRÜN, 1994).

b) Dose interna para esmalte dentário

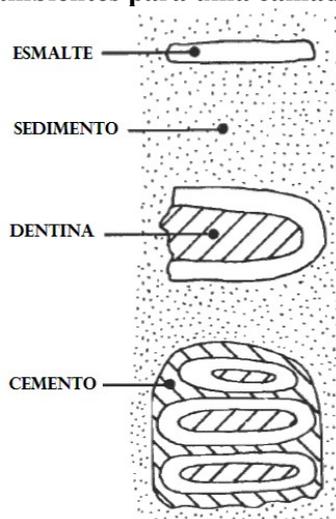
Para a estimativa da D_{int} considera-se: a irradiação por partículas alfa e beta proveniente dos radionuclídeos (U, Th e K) presentes na amostra (esmalte). As técnicas de AAN e ICP-MS são rotineiramente empregadas para determinar esses teores (GRÜN, 2006; KINOSHITA et al., 2014). A contribuição da radiação alfa para a D_{int} é pequena, chegando muitas vezes a ser insignificante para a TD. Consequentemente, esse tipo de radiação é menos eficiente na produção da intensidade do sinal RPE, se comparadas com as radiações provenientes as partículas β e raios γ (GRÜN, 2006). Mesmo assim, para uma estimativa mais precisa da TD, é importante considerar a eficiência α (razão da intensidade RPE gerada por uma dada dose α pela intensidade RPE gerada por uma dose β ou γ equivalente). Costuma-se, para datação de esmalte dentário, assumir o valor de $0,13 \pm 0,02$ (GRÜN; KATZENBERGER-APEL, 1994; GRÜN et al., 2008).

Por outro lado, a contribuição da radiação beta para a D_{int} é significativa. Isto porque, uma vez que o alcance das partículas beta é comparável as espessuras típicas dos esmaltes dentário, é necessário considerar o ambiente em que estas amostras se encontravam e a forma como os radionuclídeos (principalmente urânio) foram incorporados em suas estruturas ao longo do tempo.

Em geral, uma camada de esmalte pode ser encontrada em três ambientes diferentes, como ilustra a Figura 18: envolvido em sedimento; entre sedimento e dentina/cimento; e entre dentina e cimento, sem contato com sedimento.

Como é sabido, os tecidos dentários são sistemas abertos para incorporação de urânio, sendo o mecanismo de captação governado pela difusão e absorção do urânio (UO_2^{2+}) na estrutura cristalina da HAp (MILLARD, 1993; GRÜN, 2006). Convencionalmente, para amostras de dentes, três modelos de captação de urânio são admitidos: o precoce, o linear e o combinado.

Figura 18 – Possíveis ambientes para uma camada de esmalte dentário.



Fonte: GRÜN, 1986, p. 5.

No modelo de captação precoce (CP) é assumido que todo o urânio medido hoje foi acumulado pelos tecidos dentários dentro de um curto período de tempo, logo após seu enterramento. No modelo de captação linear (CL), é assumido que todo o urânio presente nos tecidos dentários foi acumulado de forma gradativa e constante ao longo do tempo. Já no modelo de captação combinado (CC), admite-se que a incorporação dos radionuclídeos ocorreu de forma diferentes nos tecidos dentários. Devido a natureza não porosa do esmalte (o que dificulta a incorporação de radionuclídeos), costuma-se admitir nesse modelo uma captação linear para o esmalte e uma captação precoce para a dentina, uma vez que esta é porosa e incorpora mais facilmente esses radionuclídeos. As diferenças entre as idades obtidas por meio desses três modelos de captação de urânio são pequenas quando as concentrações de urânio observadas nos tecidos dentários são pequenas. Contudo, para elevadas concentrações de urânio, a diferença entre as idades obtidas pelo modelo CL pode ser quase o dobro das observadas nos modelos CP e CC (GRÜN, 2006).

Como normalmente não existe nenhum argumento para preferir um modelo em relação ao outro, costuma-se no resultado das datações de dentes por espectroscopia RPE fornecer três idades suportadas pelos métodos de captação precoce, linear e combinado. Vale ressaltar, que outras formas de captação de urânio, além das descritas anteriormente, podem ter ocorrido. Por exemplo, uma captação recente (CR). Escolher o modelo mais adequado, implica em conhecer a história da captação do urânio na amostra, que é desconhecido (SKINNER, 2011).

Na tentativa de superar o problema da história desconhecida de captação do urânio pelos tecidos dentário, Grün et al. (1988) propuseram mapear os isótopos da série do urânio

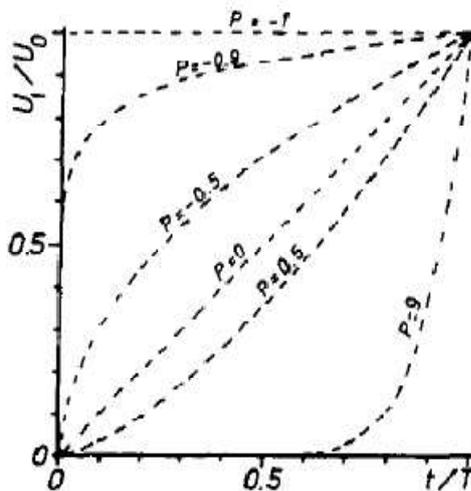
nas amostras. Isto permitiu o desenvolvimento do parâmetro de captação p , que relaciona a análise dos isótopos da série do urânio nas amostras com os resultados da datação RPE, que é obtido segundo:

$$U(t) = U_m \left(\frac{t}{T} \right)^{p+1} \quad (4)$$

onde: U é a concentração de urânio num tempo t , U_m é a concentração de urânio medida no presente, T é a idade, e p é o parâmetro de captação. Alguns valores de p são mostrados na Figura 19, onde observa-se os modelos CP ($p = -1$), CL ($p = 0$), e CC ($p > -1$ e $p \neq 0$).

A técnica que tem se mostrado mais eficiente para a determinação dos isótopos da série de urânio nos tecidos dentários tem sido a da ICP-MS (BENSON et al., 2013; GRÜN, 2006). Normalmente, seja por dificuldades inerentes a técnica da ICP-MS, seja pela quantidade disponível de amostra, o mapeamento desses isótopos radioativos da série do urânio nos tecidos dentários não é realizada. Nesses casos, costuma-se assumir os modelos CP e CL, bem como a forma combinada (CP para dentina e CL para esmalte), sem comprometer a datação (GRÜN, 2006; KERBER et al., 2011; KINOSHITA et al. 2014; LOPES et al., 2010).

Figura 19 – Modelos de captação de urânio para diferentes valores de p .



Fonte: GRÜN et al., 1988, p. 238.

Diante das dificuldades que envolvem a descrição matemática dos modelos de captação de urânio, associadas a fatores, como por exemplo: atenuação da radiação beta, umidade, espessura dos tecidos dentários, raios cósmicos; foram desenvolvidos programas computacionais para a datação de amostras de dentes, através dos quais os valores de TD das amostras são obtidos. A seguir, serão apresentados os dois programas para datação de dentes aceitos cientificamente e disponíveis gratuitamente na internet para baixar.

2.2.3.3. Programas para a estimativa da idade de amostras de dentes

O primeiro esforço na tentativa de criar um programa para a datação de dentes foi realizado por Grün (1987), o que permitiu o desenvolvimento do programa DATA (a versão atual é a 2008), comumente empregado nos estudos de datação de dentes encontrados na literatura.

Esse programa foi desenvolvido em *Quick Basic*, para o sistema operacional DOS. O modelo usado para os cálculos da idade assumem que as amostras apresentam uma geometria plana unidimensional, conforme formulação descrita por Yokoyama et al. (1982) para atenuação beta em camadas finas; nos fatores de taxa de dose descritos por Adamiec e Aitken (1998); nos valores de eficiência da radiação alfa encontrados por Grün e Katzenberger-Apel (1994); nos fatores de atenuação beta de Marsh (1999); nos cálculos de captação de urânio descritos por Ikeya (1982); nas meias vidas da série do urânio descritas por Cheng et al. (2000); nos fatores de captação p descritos por Grün et al. (1988); nas correções de umidade (teor de água) sugeridas por Grün (1994); e atenuações dos raios cósmicos baseadas nos estudos de Prescott e Hutton (1988; 1994).

Através deste programa são obtidas as idades, bem como os valores de taxa de dose anual referentes aos modelos de captação CP e CL, havendo a possibilidade de obter a idade referente ao modelo CC caso o valor de captação p tenha sido determinado através do mapeamento dos isótopos da série do urânio (GRÜN, 2009b).

O outro programa comumente empregado na datação de dentes é o ROSY. Este programa foi desenvolvido por Brennan et al. (1997;1999), em linguagem “Fortran 77”. O modelo utilizado assume uma geometria plana envolvendo até três camadas incorporadas em uma matriz infinita. Diferentemente do programa DATA, o programa ROSY utiliza para o cálculo da contribuição da radiação beta a teoria “*one-group*”, descrita por O’Brien et al. (1964); os fatores e algoritmos descritos por Aitken (1987), Prestwich et al. (1997) e Adamiec e Aitken (1998), respectivamente, para o cálculo da dose alfa, beta e gama. Além disso, o programa ROSY possibilita escolher o tipo de captação de urânio para cada tecidos dentários, permitindo a determinação da idade segundo o modelo de captação combinado (BRENNAN et al., 1999).

Um dos primeiros trabalhos de comparação entre os dois programas foi o realizado por Brennan et al. (1997). Nesse trabalho foi observado que, para amostras de dentes que apresentavam pequenas concentrações de urânio no esmalte e dentina, as idades fornecidas pelo programa ROSY, tanto para o modelo de captação precoce (CP) como para o modelo de

captação linear (CL), eram aproximadamente de 5 a 10% maiores (mais antigas) que as idades obtidas com o programa DATA. Já para amostras com concentrações maiores de urânio, as idades obtidas com o programa ROSY para o modelo CP eram em torno de 19 a 30% maiores que as idades obtidas com o programa DATA, e as idades obtidas com modelo CL no programa ROSY eram de cerca de 16 a 23% maiores que as obtidas com o programa DATA.

Por outro lado, utilizando-se a versão mais recente do programa DATA (versão 2008), que provavelmente deve ter sofrido ajustes em relação a versão avaliada no trabalho de Brennan et al. (1997), versão de 1991, idades estatisticamente semelhantes costumam ser obtidas nos trabalhos de datação RPE de dentes. Por exemplo, nos trabalhos realizados por Ribeiro et al. (2013) e Kinoshita et al. (2014), apenas as idades obtidas através do programa ROSY foram apresentadas, uma vez que as idades obtidas através do programa DATA foram semelhantes as obtidas com o programa ROSY. Nestes trabalhos os autores apenas citam que utilizaram o programa DATA e que idades semelhantes foram obtidas

2.2.4. Algumas datações por espectroscopia RPE de dentes da megafauna

Desde as primeiras medidas por espectroscopia RPE realizadas em dentes por Cevc et al. (1972) e a sugestão do fenômeno da espectroscopia RPE para a datação de ossos e dentes por Ikeya e Miki (1980), muitas descobertas foram realizadas, principalmente no que se refere ao sinal RPE produzido por este material. Uma das principais aplicações da datação de dentes por espectroscopia RPE, consiste no estabelecimento da idade de animais, em particular os já extintos mamíferos da megafauna.

Neste contexto, pode-se citar o caso do sítio “*Isernia la Pineta*”, no sul da Itália, no qual foram datados por espectroscopia RPE dois dentes de *Elephas antiquus*. Os resultados das datações por espectroscopia RPE para os dois dentes, considerando os modelos de captação do urânio precoce (CP) e linear (CL) pelo esmalte, foram para o primeiro dente de 147 ± 3 mil anos (CP) e 247 ± 5 mil anos (CP), e para o segundo dente de 85 ± 1 mil anos (CP) e 147 ± 2 mil anos (CP), bem abaixo da obtida através do método do K-Ar, que foi de 736 mil anos, porém mais coerentes com as observações e expectativas dos arqueólogos e geólogos para o local (BAHAIN et al., 1992).

Na Alemanha, fósseis de *Elephas antiquus* também foram encontrados e datados por espectroscopia RPE por Debuyst et al. (2000) que buscaram com essa datação verificar se esses animais viveram no período do Pleistoceno médio (entre 200 e 400 mil anos atrás). As

idades obtidas (entre 300 e 575 mil anos) mostraram que essa espécie antiga de elefante ocupou sim o local na época do Pleistoceno médio.

Ainda na Alemanha, dentes de ursos provenientes da Caverna “*Geißenklösterle*”, considerada como uma caverna do Pleistoceno, foram datados por espectroscopia RPE, sendo a idade média encontrada de $43,000 \pm 4,000$ anos. Essas datações possuem boa correlação com as idades estimadas para ossos (de $38,400 \pm 850$ anos) e seixos queimados ($40,200 \pm 1,500$ anos), coletados no mesmo local, que foram datados através das técnicas de C-14 e TL, respectivamente (RICHTER et al., 2000).

Em 1998, um fragmento de incisivo de *Homo cf. neanderthalensis* foi encontrado associado com a ossada de um animal extinto da espécie *Pradayrol*, típico da megafauna do Pleistoceno Médio, no sítio *Pradayrol*, na França. Diante da impossibilidade da realização da datação do incisivo, pois este estava muito fragmentado, as idades por espectroscopia RPE determinadas através dos dentes de *Pradayrol* forneceram uma idade relativa ao incisivo humano. As datações forneceram uma idade média de $330,2 \pm 5,4$ mil anos, fazendo deste local, o sítio Neandertal mais antigo que se tenha conhecimento (BLACKWELL et al., 2005).

Ainda nessa perspectiva de elucidar dúvida sobre a ocupação humana em determinados locais, pode-se citar a datação de dentes de *Cervus elaphus* da caverna “*Lazaret*”, situada na costa mediterrânea francesa, na cidade de Nice. Desde 1965, este local tem sido o objeto de muitos estudos de ordem cronológica. Os dentes datados estavam associados a fósseis de hominídeos Anteneandertal, artefatos líticos e restos faunísticos. Os resultados forneceram idades para diferentes níveis de ocupação, variando entre 108 e 210 mil anos (MICHEL et al., 2009).

Além de fornecer informações para o entendimento das interações desses animais extintos com nossos antepassados, a datação dos dentes de animais da megafauna também pode ajudar a esclarecer quando os mesmos foram extintos, a exemplo das várias datações realizadas por Grün et al. (2008), em diversos sítios da Austrália.

No Brasil, várias datações de dentes de animais da megafauna também foram realizadas por meio da espectroscopia RPE. Como nos exemplos citados anteriormente, tem contribuído com informações para entender os eventos paleoclimáticos que provocaram a extinção dessas espécies e a dinâmica de ocupação desses animais no território sul americano.

Algumas dessas datações são mostradas na Tabela 3. Observa-se que as idades encontradas para diversas espécies da megafauna em sítios localizados em várias partes do território brasileiro variam de $5,0 \pm 1,6$ mil anos no sítio Caverna Ponta de Flecha, em São Paulo (BAFFA et al., 2000) até idades de 430 ± 70 mil anos numa área de mina, a 35 km de

Alta Floresta, Mato Grosso (KINOSHITA et al., 2011), sendo as idades entre 20 e 60 mil anos as mais comumente encontradas (KINOSHITA et al., 2005; 2008; 2014; AVILLA et al., 2013; DANTAS et al., 2011; 2013; KERBER et al., 2011; LOPES et al., 2010; OLIVEIRA et al., 2010; RIBEIRO et al., 2013).

As idades encontradas em torno e abaixo de 10 mil anos são importantes pistas para entender o momento em que ocorreu a extinção dessas espécies da megafauna no território brasileiro, uma vez que acredita-se que esta ocorreu durante a transição do Pleistoceno para o Holoceno, que ocorreu por volta de 10 mil anos atrás.

Tabela 3 – Informações sobre algumas datações de dentes da megafauna brasileira realizadas através do método da espectroscopia RPE.

Espécie / N° amostras	Sítio/Localização	Objetivo da datação	Idade (k anos)	Referência
<i>Toxodon platensis</i> (Owen,1837)/1	Caverna Ponta de Flecha/São Paulo	Fornecer a primeira idade para um mamífero extinto da era pleistocênica que habitou a região Sudeste do Brasil.	6,7 ± 1,3 (dentina) 5,0 ± 1,6 (esmalte)	Baffa et al. (2000)
<i>Haplomastodon waringi</i> (Holland,1920)/2	Lagoa de dentro/ Paraíba	Fornecer as idades para essas espécies contribuindo para promover as informações cronológicas da megafauna da região.	30 ± 5 (CP em Banda X) 36 ± 7 (CP em Banda K) 39 ± 7 (CP Banda X) 40 ± 6 (CL em Banda X) 49 ± 10 (CL em Banda K) 49 ± 9 (CL Banda X)	Kinoshita et al. (2005)
<i>Xenorhinotherium bahiense</i> (Cartele e Lessa,1988)/1			39 ± 9 (CP em Banda X) 52 ± 12 (CL em Banda X)	
<i>Stegomastodon waringi</i> (Holland,1920)/2	Fazenda Logradouro/Pernambuco	Fornecer as idades dessa espécie contribuindo para o conhecimento da megafauna do local e os paleoeventos associados a sua extinção.	63 ± 8 (CP) 60 ± 9 (CP) 64 ± 8 (CL) 60 ± 9 (CL) 60 ± 9 (CC)	Kinoshita et al.(2008)
<i>Stegomastodon waringi</i> (Holland, 1920)/2	Fazenda Ovo da Ema/Alagoas	Fornecer as idades dessa espécie contribuindo para o conhecimento da megafauna do local e os paleoeventos associados a sua extinção.	10,0 ± 0,5 (CP) 39,5 ± 1,0 (CP) 10,0 ± 0,5 (CL) 39,8 ± 1,0 (CL)	Oliveira et al. (2010)
<i>Toxodon platensis</i> (Owen,1837)/5			25 a 148 (CP) 42 a 240 (CL) 27 a 160 (CC)	
<i>Stegomastodon waringi</i> (Holland, 1920)/4	Riacho Chuí e Plataforma Continental/ Rio Grande do Sul	Fornecer as idades dessas espécies contribuindo para o conhecimento do contexto cronoestratigráfico e bioestratigráfico da região.	15 a 446 (CP) 25 a 551 (CL) 15 a 529 (CC)	Lopes et al. (2010)
<i>Hippidion principale</i> (Lund)/2			38 a 730 (CP) 67 a 746 (CL) 39 a 750 (CC)	

<i>Toxodon platensis</i> (Owen,1837)/1			18 ± 3 (CP) 21 ± 4 (CL) 19 ± 3 (CC)	
<i>Gomphotheriidae</i> (Hay,1922)/2	Touro Passo/Rio Grande do Sul	Fornecer a primeira datação por RPE de vertebrados fósseis da região, fornecendo uma atualização da cronologia, bioestratigrafia, fauna e paleoambiente da região.	12 ± 3 e 23 ± 3 (CP) 23 ± 5 e 39 ± 4 (CL) 23 ± 5 e 28 ± 3 (CC)	Kerber et al. (2011)
<i>Artiodactyla</i> (Owen,1848)/1			20 ± 3 (CP) 36 ± 6 (CL) 34 ± 6 (CC)	
<i>Toxodon platensis</i> (Owen,1837)/2	Fazenda Elefante – Gararu;	Fornecer informações cronológicas inéditas através da espectroscopia RPE,	50	
<i>Notiomastodon platensis</i> (Ameghino, 1888)/2	Fazenda Charco – Poço Redondo; Fazenda São José – Poço Redondo/ Sergipe	contribuindo para a discussão a respeito da geocronologia pleistocênica da Região Intertropical Brasileira.	42-50	Dantas et al. (2011)
<i>Paleolama major</i> (Liais,1872)/1			38	
<i>Haplomastodon waringi</i> (Holland, 1920)/3	Área de mina, a 35 km de Alta Floresta – Estavam no Museu da Universidade Federal de Mato Grosso /Mato Grosso	Realizar a primeira datação por RPE dessa espécie na região, contribuindo para o entendimento das mudanças climáticas ocorridas na região.	270 ± 70 160 ± 20 (CP) 70 ± 10 430 ± 70 260 ± 30 (CL) 90 ± 10 430 ± 70 260 ± 30 (CC) 90 ± 10	Kinoshita et al. (2011)
<i>Notiomastodon platensis</i> (Ameghino, 1888)/1	Águas de Araxá/ Minas Gerais	Fornecer informações cronológicas inéditas através da espectroscopia RPE, contribuindo para a discussão a respeito do paleoambiente e causas da extinção dessa espécie na região.	58 ± 4 (CP) 66 ± 5 (CL) 64 ± 5 (CC)	Avilla et al. (2013)
<i>Notiomastodon platensis</i> (Ameghino, 1888)/3	Fazenda São José-Poço Redondo/Sergipe LajedoII-Jaguarari/ Bahia Tanque Grande-Matina/Bahia	Fornecer novos dados cronológicos para essa espécie encontrada na Região Intertropical Brasileira, fornecendo dados para uma tentativa de reunir todas as datações dessa espécie na América do Sul.	27 ± 3 (CP) 28 ± 3 (CL) 108 ± 20 (CP) 114 ± 20 (CL) 100 ± 20 (CP) 100 ± 20 (CL)	Dantas et al. (2013)
<i>Stegomastodon waringi</i> (Holland, 1920)/1	Baixa Grande/ Bahia	Fornecer novos dados cronológicos dessas espécies, buscando uma melhor compreensão do espaço-tempo da megafauna da região.	50 ± 10 (CP/CL/CC) 43 ± 8 e 9 ± 2 (CP) 45 ± 9 e 9 ± 2 (CL) 43 ± 8 e 9 ± 2 (CC)	Ribeiro et al. (2013)
<i>Gomphotheriidae</i> (Hay,1922)/1	Lagoa dos Porcos/Piauí	Fornecer dados cronológicos dessas espécies, buscando ajudar na melhor compreensão da formação geológica do sítio e da cronologia da megafauna da região.	21 ± 3 (CP) 23 ± 4 (CL) 22 ± 3 (CC) 23 ± 4 (CP) 30 ± 5 (CL) 26 ± 4 (CC)	Kinoshita et al. (2014)

Modelos de captação de urânio: CP – Captação precoce, CL – Captação Linear, e CC – Captação combinada.

Através desta breve revisão de datações de dentes realizadas por meio da espectroscopia RPE, fica evidente a importância deste tipo de datação, pois, além de definir marcos temporais para os locais onde as amostras foram coletadas, também possibilita elucidar dúvidas a respeito da fauna e dinâmica de ocupação do local.

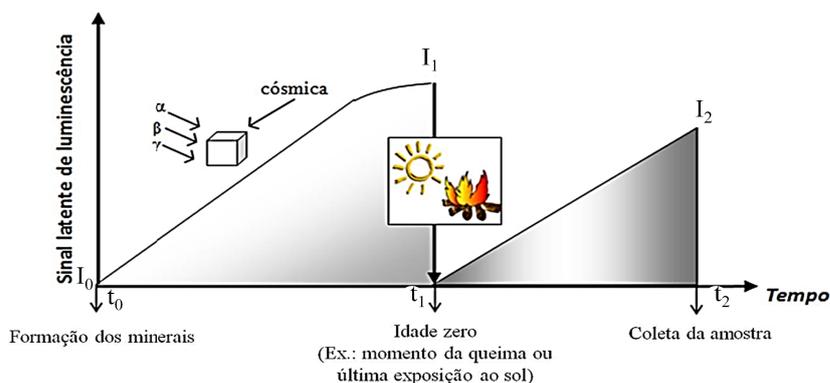
2.3. Datação por LOE aplicada a sedimentos

O fenômeno da luminescência é caracterizado pela emissão de luz visível por um material, previamente submetido à radiação ionizante, em resposta a algum estímulo externo, tais como calor, estímulo óptico (luz), excitação mecânica, reações químicas, radiação eletromagnética ou até mesmo a própria radiação ionizante (McKEEVER, 1985). Quando esse estímulo é realizado através da luz, o fenômeno passa a ser denominado luminescência opticamente estimulada (LOE). Grãos de minerais com propriedades luminescentes (principalmente quartzo e feldspatos) estão presentes nos sedimentos, o que possibilita a datação dos mesmos através da técnica LOE. Os fundamentos da luminescência são apresentados no Apêndice B.

2.3.1. Princípio da datação por LOE

O método de datação por LOE está baseado na relação entre a intensidade de emissão luminosa com a quantidade de radiação absorvida pela amostra. Como essa quantidade de dose absorvida está relacionada ao tempo de exposição ao qual a amostra ficou submetida, podemos associar essa intensidade luminosa emitida pela amostra com uma idade arqueológica ou geológica. O princípio da datação por luminescência é esquematizado na Figura 20.

Figura 20 – Esquema do princípio de datação por luminescência.



Fonte: Elaborada pelo autor, baseada em FEATHERS, 2003, p. 1494.

Desde o momento em que os cristais dos minerais são formados, os mesmos são expostos a radiação ionizante do ambiente. Consequentemente, com o passar do tempo, devido ao acúmulo de dose, o sinal luminescente nesses cristais cresce (Figura 20 [de t_0 para t_1]). Para que a datação seja possível, é preciso que em algum momento no passado, esse sinal luminescente acumulado pelo cristal desde o momento de sua formação tenha sido apagado, o que serve como um marco inicial para a contagem da idade (Figura 20, [I_1 , no tempo t_1]). No caso da datação por LOE, o evento que vai ocasionar esse apagamento é a exposição à luz (sol). Posteriormente, os cristais vão acumular energia devido a radiação ambiental até o momento da sua coleta (Figura 20 [I_2 , no tempo t_2]). Portanto, a idade obtida por LOE corresponde ao tempo entre a última exposição solar até a coleta da amostra (AITKEN, 1998). Por esse motivo, a LOE tem sido comumente aplicada na datação de amostras de sedimentos não queimados, onde a técnica da TL não pode ser empregada (WINTLE, 2008a).

No laboratório, essa energia que foi acumulada ao longo do tempo é liberada através de excitação óptica, desde que não tenha sido exposta à luz durante o tempo entre t_1 e t_2 . Essa energia liberada em forma de luz é proporcional a dose que foi acumulada (Figura 20, de B para D). Portanto, quanto mais antiga for uma amostra, maior será a dose absorvida por ela, e por consequência, um sinal LOE maior será observado. Conhecendo-se a taxa de dose a qual a amostra foi submetida, o tempo decorrido desde o último evento de apagamento do sinal luminescente pode ser estimado (AITKEN, 1998). A idade (I), em anos, é obtida relacionando a dose acumulada, em Gy, que em datação por LOE de sedimentos é chamada de paleodose (P), com a taxa de dose (TD) do local onde a amostra foi coletada, segundo a equação:

$$I = \frac{P}{TD} \quad (5)$$

2.3.2. Sinal LOE de sedimentos

Os principais minerais utilizados na datação por LOE são o quartzo e os feldspatos (em especial o do tipo potássico), por estarem comumente presentes na composição dos sedimentos (AITKEN, 1998; WINTLE, 1997).

O quartzo, forma cristalina da sílica (SiO_2), é um dos minerais mais abundantes da crosta terrestre. Aproximadamente 12% da crosta terrestre é formada por quartzo, sendo a maior parte dos cristais de quartzo natural encontradas no território brasileiro (GUZZO, 2008).

O grupo de minerais constituídos de aluminossilicatos de potássio, sódio e cálcio é denominado feldspatos. Os feldspatos possuem propriedades físicas bastante similares entre si, porém, devido às diferenças nas composições químicas, se agrupam em: feldspato de potássico (ortoclásio, microclínio, sanidina, adularia), feldspato de bário (celsiana), e feldspato calco-sódico. Isso acaba por gerar propriedades luminescentes mais complexas que as do quartzo, que ainda estão sendo estudadas (BITENCOURT et al., 2005). No Brasil, as principais fontes de feldspato são os pegmatitos e rochas graníticas, sendo os principais depósitos de pegmatitos do Brasil encontrados na província da Borborema, na região Nordeste, e na província oeste do Estado de Minas Gerais (DA LUZ et al., 2008).

Existem vantagens e desvantagens na utilização de ambos os minerais na datação por LOE, como pode ser observado na Tabela 4. Assim, a escolha de qual mineral será utilizado na datação dependerá de cada caso, levando-se em consideração principalmente a composição da amostra e a instrumentação que será empregada (HUNTLEY; LAMOTHE, 2001).

Tabela 4 – Principais vantagens do uso do quartzo e feldspato na datação por LOE.

Quartzo	Feldspato
O quartzo é mais resistente às intempéries do ambiente se comparado aos feldspatos. Portanto, a probabilidade de encontrarmos quartzo ao invés de feldspatos é bem maior. O tempo de exposição à luz solar necessário para apagar o sinal luminescente é menor para quartzo que para feldspatos. O quartzo não é conhecido por apresentar uma desvanecimento anômalo do sinal luminescente, enquanto que os feldspatos sim.	Normalmente, a intensidade da luinescência dos Feldspatos (potássico) é muito maior que a do quartzo. Portanto, sendo mais adequada para amostras com idades pequenas. Muitas vezes, a intensidade da luminescência do quartzo é tão pequena que não se pode datar o quartzo a partir de uma amostra, mesmo que esta seja de alguns milhares de anos. A intensidade da luminescência dos feldspatos costuma saturar com doses de radiação maiores do que aqueles utiliadas para o quartzo. Portanto, amostras mais antigas podem ser datadas. O feldspato pode ser medido na presença de outros materiais, usando estimuação no infravermelho, sem interferir na qualidade do sinal LOE.

Fonte: HUNTLEY; LAMOTHE, 2001, p. 1093-1094.

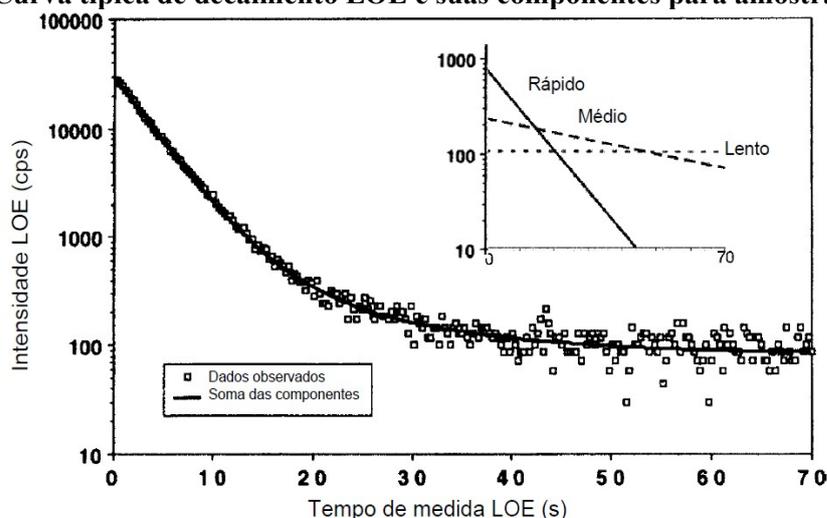
Inicialmente, feixes de luz com comprimento de onda verde eram utilizados para estimular o sinal LOE tanto do quartzo como do feldspato (HUNTLEY et al., 1985). No entanto, estudos posteriores mostraram que o comprimento de onda mais adequado para a estimulação de cristais de quartzo é na faixa entre 470 nm (azul) e 510 nm (verde) (HUNTLEY et al., 1988; BØTTER-JENSEN, 2000), enquanto que para o feldspato é na faixa entre 0,8-2,5 μm , referente ao infravermelho próximo (IRSL, do inglês “*Infrared Stimulated Luminescence*”) (HÜTT et al., 1988; BØTTER-JENSEN, 1997).

Em ambos os casos, a composição e procedência desses minerais influenciam diretamente na reposta luminescente. Além disso, tratamentos térmicos antes ou após a irradiação, tratamento químico utilizado na purificação do mineral, sua granulometria, dentre outros fatores, também interferem nessa resposta, precisando ser controlados durante o processo de medida (WINTLE, 1997; LIAN; ROBERTS, 2006). Contudo, os vários avanços tecnológicos adquiridos nas últimas décadas, permitiram o desenvolvimento de métodos e protocolos que controlam todas essas variáveis, aumentando a confiabilidade das datações obtidas por LOE, fornecendo idades tão precisas quanto as obtidas através de métodos reconhecidos como o do C-14 (BALESCU et al., 2015; DULLER, 2004; WINTLE, 2008a).

Em geral, datações utilizando grãos de quartzo tem sido mais frequentes que com feldspatos. Uma das principais limitações está no fato de que o sinal LOE do feldspato apresenta um desvanecimento anômalo (em inglês, “*fading*”) da intensidade a temperatura ambiente, se comparado com o observado em amostras de quartzo (WINTLE, 1997; LAMOTHE, 2004). Para realizar datações de amostras de feldspato com precisão, um método de correção do decaimento anômalo, seja o proposto por Lamothe e Auclair (1999), ou seja o proposto por Huntley e Lamothe (2001), precisam ser empregados. Em exemplo da importância da correção do decaimento anômalo de amostras de feldspatos para a datação por feldspato é encontrado no trabalho realizado por Frouin et al.(2014), onde as idades dos sedimentos coletados nos níveis 3 e 4 do sítio arqueológico Comb e Brune 2, localizado na França, passaram após a correção do decaimento anômalo do feldspato de $36,2 \pm 4,1$ mil anos e $58,7 \pm 6,7$ mil anos, para $39,2 \pm 4,0$ mil anos e $63,1 \pm 6,5$ mil anos, respectivamente.

Normalmente, as curvas de decaimento LOE do quartzo apresentam um comportamento exponencial quando realizado em modo contínuo, ou pode ser a soma de várias componentes exponenciais, que decaem com intensidades iniciais e tempos de decaimento diferentes. Em outros casos, a curva de decaimento apresenta um crescimento inicial, para depois decair. Essa variedade de formas de curvas sugere uma multiplicidade de possíveis caminhos de recombinação do elétron e de produção do sinal LOE (FEATHERS, 2003). Os fundamentos básicos da teoria da luminescência são apresentados no Apêndice B. Uma curva típica de decaimento LOE para amostra de quartzo é mostrada na Figura 21.

Figura 21 – Curva típica de decaimento LOE e suas componentes para amostra de quartzo.



Curva de decaimento LOE obtida no modo contínuo de estimulação. No detalhe, a deconvolução da curva de decaimento LOE, mostrando as suas componentes de decaimento rápida, média e lenta. Fonte: Adaptado de FEATHERS, 2003, p. 1501; Apud BAILEY et al., 1997.

2.3.3. Protocolos de Datação

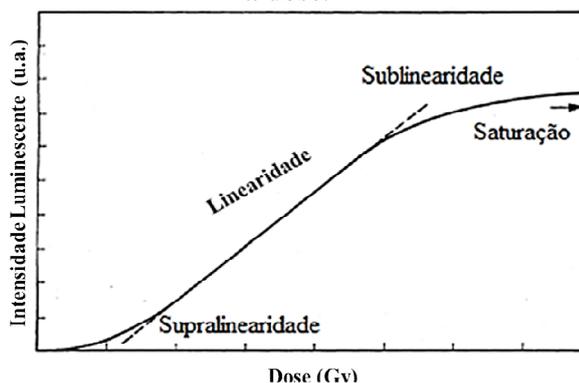
Como visto anteriormente, dois parâmetros são fundamentais para a determinação da idade LOE: a dose acumulada, ou paleodose (P), e a taxa de dose anual (TD). A estimativa do valor de P consiste na real aplicação da técnica da luminescência. O valor de TD é calculado a partir da análise dos elementos radioativos (principalmente U , Th , e K) presentes no ambiente (AITKEN, 1998). A seguir, os protocolos empregados para a datação por LOE de sedimentos serão abordados.

2.3.3.1. Estimativa da paleodose

A estimativa da paleodose (P) em sedimentos, de forma semelhante à utilizada no método da espectroscopia RPE para amostras de dentes, é realizada através da comparação do sinal natural com o sinal artificial induzido na amostra através de irradiações laboratoriais com doses conhecidas. Os principais métodos utilizados para a estimativa do valor de P são: o método das doses aditivas (descrito anteriormente na Seção 2.2.3.1), e o método das doses regenerativas (AITKEN, 1998). Como em datação por LOE as amostras podem exibir valores de paleodose da ordem de centenas de Gy, a resposta do sinal luminescente em função da dose (curva de calibração) pode apresentar uma região de saturação, além de um comportamento supralinear (AITKEN, 1985), como mostrado na Figura 22. Esses são os principais motivos para que o método de doses regenerativas seja o mais comumente

empregado na datação por LOE de sedimentos (AITKEN, 1998; WINTLE, 1997; WANG; WINTLE, 2012). Pois, evita-se que um valor incorreto para a dose acumulada seja obtido através da extrapolação da curva de calibração (que apresenta comportamento de supralinearidade) no eixo de doses, realizada no método de doses aditivas.

Figura 22 – Exemplo de comportamento supralinear, linear e sublinear para curvas de resposta a dose.



Fonte: Adaptado de AITKEN, 1985.

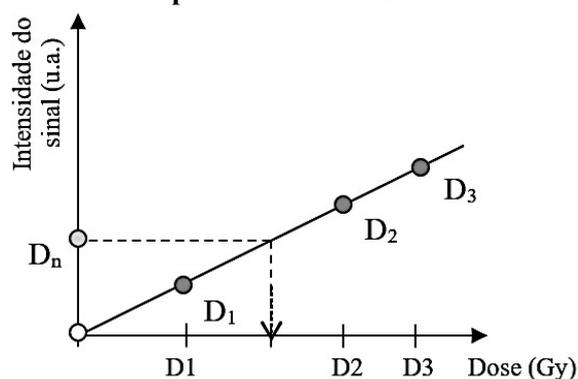
O método das doses regenerativas (DR) pode ser aplicado tanto em múltiplas alíquotas (MAR, do inglês “*multiple aliquot regenerative dose*”) como em uma única (SAR, do inglês “*single aliquot regenerative dose*”) (WINTLE, 1997).

Utilizando o protocolo MAR, a amostra é inicialmente dividida em duas partes. Com uma dessas partes, é realizada a leitura referente à dose natural (D_n). Com a outra, é realizada uma exposição à luz solar para apagar todo o sinal natural, que é conhecido como “*bleaching*”, de modo a reproduzir a “idade zero” da amostra. O sinal de uma alíquota desta amostra que foi exposta a luz (D_0) é medido para verificar a intensidade luminescente e garantir o total “zeramento” do sinal LOE. Em seguida, uma vez que o apagamento do sinal LOE foi verificado, o restante da amostra é dividido em alíquotas menores, que são irradiadas com diferentes valores conhecidos de dose, a fim de se obter uma curva de calibração, a exemplo da apresentada na Figura 23. Nessas curvas, a partir do valor da leitura natural (D_n) é traçada uma reta paralela ao eixo das doses e, da intersecção desta reta com a curva de calibração traça-se uma reta perpendicular ao eixo das doses, cuja intersecção com este eixo fornece o valor da P (AITKEN, 1998).

Quando o protocolo MAR é empregado, costuma-se observar algumas dificuldades, dentre as quais destaca-se a variações da intensidade luminescente entre as alíquotas (WINTLE, 1997). Isso ocorre devido a não homogeneidade dos grãos da amostra e a diferença de sensibilidade entre os grãos (STOKES, 1994). Métodos de normalização da

intensidade LOE foram propostos visando minimizar os efeitos da não homogeneidade da resposta de cada grãos. Porém, muitas vezes, essa normalização do sinal luminescente não é fácil (WINTLE, 1997; AITKEN, 1998; HILGERS et al., 2001). Diante das dificuldades decorrentes da heterogeneidade e diferença de sensibilidade dos grãos, foi proposto por Murray et al.(1997), e posteriormente consolidado por Murray e Wintle (2000), o protocolo SAR.

Figura 23 – Esquema de curva de resposta a dose utilizando o método de doses regenerativas.



Fonte: Elaborada pelo Autor, baseada em WINTLE, 1997.

A princípio, o protocolo SAR requer apenas uma alíquota para determinação da paleodose. Porém, na prática, várias alíquotas devem ser utilizadas. A vantagem é uma maior precisão na determinação do valor da paleodose (MURRAY; WINTLE, 2000). Para tanto, costuma-se utilizar leitoras LOE termicamente assistidas e automáticas (que possuem sistema de leitura, irradiação e aquecimento no próprio equipamento), que facilitam e otimizam a medição e reduzem as incertezas associadas as medidas, uma vez que perdas de massa, e erros no posicionamento da amostra na bandeja de medição são evitados.

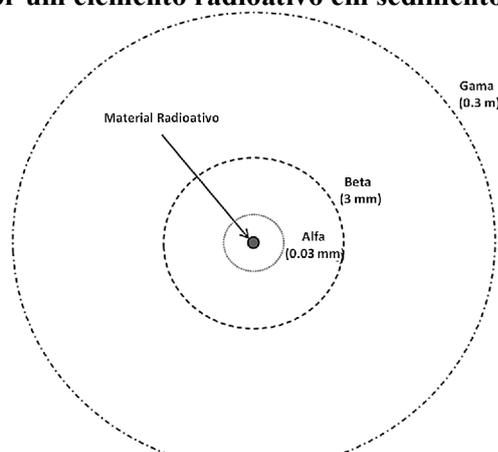
Em datação, seja pelo método MAR ou SAR, costuma-se utilizar para a construção das curvas de resposta a dose, a integral da área referente a um percentual da intensidade máxima do sinal LOE (normalmente 50%), ou a área referente aos primeiros segundos de decaimento do sinal LOE (normalmente 5 segundos) (FROUIN et al., 2014; WINTLE, 1997). Em ambos os casos, o sinal LOE a ser utilizado para a construção da curva de resposta a dose será o sinal inicial (definido em % ou tempo) menos o sinal do final da curva de decaimento LOE referente ao “*Background*” (últimos segundos de estimulação). Uma outra maneira de subtrair o “*Background*” do sinal LOE é realizando após a medida LOE, uma segunda medida, que irá exibir um sinal LOE residual. Esse sinal LOE residual é subtraído do sinal LOE obtido na primeira medida LOE.

A escolha da função matemática usada para ajustar os pontos da curva de resposta a dose e obter o valor de P é um fator que interfere diretamente na estimativa da paleodose. No caso da datação de sedimentos por LOE, funções do tipo linear e exponencial de saturação simples são as comumente empregadas (AITKEN, 1998; TATUMI et al., 2008; WANG; WINTLE, 2012).

2.3.3.2. Estimativa da taxa de dose anual

Como mencionado anteriormente, a taxa de dose anual é estimada a partir dos raios cósmicos e dos teores dos radionuclídeos naturais, a saber: urânio (U-238), tório (Th-232) e o potássio (K-40), presentes na amostra e no ambiente em que estavam quando foram coletadas. Ao decaírem, esses radionuclídeos emitem partículas alfa (α), beta (β) e raios gama (γ) que interagem com o material, depositando energia. Uma vez que a contribuição devido a dose interna do grão para o valor da taxa anual é insignificante se comparada com a contribuição da dose externa (proveniente dos outros grãos que estão ao redor do grão mais a contribuição dos raios cósmicos), costuma-se para o caso da datação de sedimentos desconsiderar a contribuição da dose interna dos grãos para a determinação da taxa de dose anual (AITKEN, 1998; WINTLE; 1997). Assim, a taxa de dose anual para amostras de sedimentos é constituída essencialmente pela radiação proveniente do ambiente: radiação alfa, beta e gama emitida pelos grãos que vão depositar energia nos outros grãos que estão ao redor, e radiação cósmica. A contribuição de cada uma dessas radiações na formação da paleodose depende, principalmente, do tamanho dos grãos, uma vez que o poder de penetração dessas radiações é diferente, como ilustrado na Figura 24, da umidade do solo, e da profundidade em que a amostra foi encontrada (AITKEN, 1998).

Figura 24 – Ilustração dos poderes de penetração das partículas alfa, beta e raios gama, emitidas por um elemento radioativo em sedimentos.



Alfa: 0,03 mm; Beta: 3 mm; e Gama: 0,3 m. Fonte: Adaptado de AITKEN, 1998, p. 38.

Uma vez que o poder de penetração da radiação alfa é pequeno, em grãos com diâmetro da ordem de 100 μm (grãos grossos), essas depositam sua energia apenas na superfície dos mesmos. Realizando um tratamento químico na amostra, por exemplo com ácido fluorídrico (HF), é possível eliminar a contribuição devido a radiação das partículas alfa. Isso porque, o ácido irá corroer a superfície do grão onde as partículas alfa atuam depositando sua energia. Em grãos com diâmetro da ordem de 10-40 μm , a contribuição das partículas alfa precisa ser considerada, pois, as mesmas conseguem penetrar nos grãos (AITKEN, 1998). Portanto, dependendo da faixa granulométrica dos grãos, a taxa de dose anual, em Gy/ano, pode ser reescrita para a faixa de grãos finos e grossos, segundo:

Grãos finos:

$$TD = k_{\alpha}D_{\alpha} + k_{\beta}D_{\beta} + D_{\gamma} + D_c \quad (6)$$

Grãos grossos:

$$TD = k_{\beta}D_{\beta} + D_{\gamma} + D_c \quad (7)$$

onde: D_{α} , D_{β} , D_{γ} , e D_c são, respectivamente, as doses devido à radiação alfa, beta, gama e cósmica; k_{α} é o fator que representa a contribuição efetiva da radiação alfa; e k_{β} é o fator de correção para a atenuação da radiação beta. O fator k_{β} está relacionado com o diâmetro dos grãos, o tipo de material, e as condições de tratamento químico. Por exemplo, para grãos de quartzo com diâmetro médio de 100 μm tratados com HF, $k_{\beta} = 0,9$ (AITKEN, 1998; BELL, 1980; MEJDAHL, 1979).

As técnicas para determinar os teores de U-238, Th-232 e K-40 são as mesmas mencionadas anteriormente para a datação de dentes: espectrometria gama utilizando-se sistemas de detecção com base em detectores de germânio hiperpuro (GeHP) ou iodeto de sódio (NaI), AAN e ICP-MS (HOSSAIN et al., 2002). Além disso, a TD também pode ser determinada através do uso de dosímetros termoluminescentes que são posicionados no local onde a amostra foi coletada e ali deixados por períodos que variam de três a doze meses (IKEYA, 1993), ou através de cintiladores de radiação gama portáteis (HUTTON; PRESCOTT, 1992; PRESCOTT; CLAY, 2000).

Os valores das taxas de dose anual, para as radiações alfa, beta e gama, provenientes do U-238 e Th-232, para a concentração igual a 1 ppm⁷, e do K-40, para a concentração de 1 por cento (%), já são conhecidos e tabelados, conforme apresenta a Tabela 5.

⁷ppm - Partes por milhão (ppm = mg/kg = $\mu\text{g}/\text{mL}$ = mg/litro), é a medida de concentração que se utiliza quando as soluções são muito diluídas.

Tabela 5 – Valores padrões de taxa de dose anual.

Elemento	COM a contribuição do Rn-222 e Rn-220			SEM a contribuição do Rn-222 e Rn-220		
	Alfa (mGy/a)	Beta (mGy/a)	Gama (mGy/a)	Alfa (mGy/a)	Beta (mGy/a)	Gama (mGy/a)
Th-232 (1 ppm)	0,7371	0,02762	0,05092	0,3091	0,01019	0,01935
U-238 (1ppm)	2,6916	0,14273	0,10207	1,1528	0,05739	0,00248
K (1%)	-	0,67805	0,20287	-	0,67805	0,20287

Valores considerando equilíbrio radioativo da série do U-238. Fonte: AITKEN, 1998;

Na determinação da TD, é preciso levar em consideração o efeito do gás radônio (Rn-222 e Rn-220), produzido no decaimento radioativo da série do urânio. Em solos bastante porosos ou não muito profundos, o gás radônio pode facilmente se mover através dos poros e grãos de sedimento e escapar para a atmosfera, causando um desequilíbrio no decaimento da série radioativa do urânio. Desse modo, para amostras profundas considera-se a contribuição do efeito da presença gás radônio (Rn-222 e Rn-220) e conseqüentemente do equilíbrio secular encontrado na série do urânio, ao contrário do que ocorre em amostras coletadas próximo a superfície (DULLER, 2008). Por esse motivo, os valores de taxa de dose da Tabela 5 são apresentados considerando ou não a contribuição do gás radônio.

Os valores para a taxa de dose anual apresentados na Tabela 5 são obtidos levando-se em consideração as energias das radiações emitidas nas séries de decaimento radioativos dos radioisótopos, segundo a Equação 8, onde: λ_i é a taxa de decaimento do i -ésimo elemento, N_i é o número de átomos e E_i é a energia da radiação (IKEYA, 1993), ou seja:

$$Dan = 1,60218 \cdot 10^{-10} \sum (\lambda_i N_i E_i) \quad [Gy/ano] \quad (8)$$

Através das técnicas citadas anteriormente, as concentrações dos radionuclídeos são obtidas em função da atividade (Bq)⁸ pela massa (g), sendo, portanto, necessário para a estimativa da taxa de dose anual através da Tabela 5, transformar as concentrações de Bq/g para ppm, no caso do U-238 e Th-232, e para porcentagem, no caso do K. Esta conversão é realizada segundo a Equação (9) (ADAMIEC; AITKEN, 1998), onde: C_i é a concentração em unidade de Bq/g; M é o valor da massa atômica ($M_{U-238} = 238,03$ uma⁹; $M_{Th-232} = 238,04$ uma; $M_{K-40} = 39,10$ uma); λ é a constante de decaimento, que para o U-238, Th-232 e K-40 são iguais a $4,92 \times 10^{-18} \text{ s}^{-1}$, $1,56 \times 10^{-18} \text{ s}^{-1}$ e $1,74 \times 10^{-78} \text{ s}^{-1}$, respectivamente; N_A é o número

⁸Bq: Becquerel (símbolo Bq) é unidade de atividade no Sistema Internacional (SI). Bq = 1 decaimento/ segundo, sendo conseqüentemente equivalente a s^{-1} .

⁹uma: unidade de massa atômica.

de Avogadro que vale $6,023 \times 10^{23}$ átomos/mol; e f_a é fração de abundância atômica, que para o U-238, Th-232 e K-40 são iguais a 99,27 %, 100% e 0,0118%, respectivamente.

$$C \text{ (ppm)} = \frac{C_i \left(em \frac{Bq}{g} \right) \cdot M}{\lambda \cdot N_A \cdot f_a} \cdot 10^6 \quad (9)$$

Uma vez realizada a conversão através da Equação 9, a contribuição de cada radionuclídeo para a taxa de dose anual é obtida multiplicando-se a concentração média do elemento pelos fatores padrões para as radiações alfa, beta e gama, apresentados na Tabela 5. Para fins da prática, a taxa de dose proveniente dos raios cósmicos torna-se insignificante a uma profundidade de 20 m (AITKEN, 1998). Para sedimentos coletados em profundidades menores que 20 m, a radiação cósmica é obtida de forma análoga a descrita na Seção 2.2.3.2.

2.3.3.3. Estimativa da Idade

Uma vez determinados os parâmetros da paleodose (P) e da taxa de dose anual (TD), a idade LOE (I_{LOE}), como já mencionado anteriormente, é obtida conforme:

$$I_{LOE} = \frac{P}{TD} \quad (10)$$

Atualmente, encontram-se disponíveis programas computacionais para a estimativa das idades LOE, dentre os quais destaca-se o programa AGE (GRÜN, 2009b), de acesso gratuito.

O programa AGE, escrito em “Quick Basic”, está baseado nos fatores de correção de Adamiec e Aitken (1998), nos fatores de atenuação beta calculados por Mejdahl (1979), nos fatores de atenuação alfa propostos por Bell (1980) e nas taxas de dose de radiação cósmica observadas por Prescott e Hutton (1988; 1994). O programa possui três sub-rotinas, que permitem a datação de grãos do tipo: quartzo, feldspatos e genérico (mistura).

2.3.4. Datações por LOE de sedimentos

Como mencionado anteriormente, a datação por LOE é aplicada para estimar a idade dos sedimentos (grãos de quartzo e feldspatos) desde a sua última exposição à luz. Como consequência disso, tem sido constantemente aplicada na geologia para a datação de formações de relevo, e de possíveis alterações das camadas sedimentares. Isto é importante

para a geologia, pois essas alterações estão diretamente ligadas as mudanças climáticas e ambientais. No que se refere à arqueologia, a datação por LOE de sedimentos também tem sido aplicada para datar os níveis estratigráficos onde artefatos e fósseis podem estar enterrados (LIAN; ROBERTS, 2006).

Um exemplo da aplicação da datação de sedimentos por LOE para arqueologia é o trabalho realizado por Lang e Wagner (1996) que dataram sedimentos coluviais encontrados no sopé de colinas nas proximidades de um sítio neolítico, no sudoeste da Alemanha. As idades encontradas sugeriram que os sedimentos de superfície haviam sido movidos para baixas inclinações, ao mesmo tempo em que o local foi ocupado. Isto levou à conclusão de que as atividades humanas, tais como agricultura, resultou na erosão do solo.

Exemplos de várias aplicações de datações de sedimentos por LOE, realizadas entre 1985 e 1997, com uma abordagem dos impactos das idades encontradas nos pontos de vistas da história do homem na África, na Europa Ocidental, no leste asiático, Sibéria, Austrália e Américas, podem ser encontrados em Roberts (1997). Nos trabalhos de Wintle (2008a; 2008b), o histórico do método, as perspectivas para o futuro do método, bem como algumas aplicações mais recentes, podem ser encontrados.

Recentemente, Frouin et al. (2014) dataram sedimentos provenientes do sítio “Combe Brune 2”, localizado na França, utilizando vários protocolos de datação aplicados tanto com quartzo quanto com feldspato. Os resultados das datações obtidos fornecem idades estratigraficamente coerentes, que variam de $22,3 \pm 2,2$ mil anos a 234 ± 25 mil anos, sugerindo uma ocupação da era Paleolítica Média.

Balescu et al. (2015) realizaram a datação de amostras ricas em feldspatos proveniente da Tunísia. O interessante desse trabalho é que realizam uma comparação das idades LOE obtidas através do feldspato do tipo potássico (K-feldspatos) e sódico (Na-feldspatos). Além disso, aplicam dois protocolos diferentes de correção do “fading” anômalo para estimar as idades. As idades encontradas, tanto com K-feldspatos como Na-feldspatos foram semelhantes, variando de 100 a 300 mil anos a depender da amostra. Além disso, as idades encontradas estavam coerentes com as idades esperadas para o local onde as amostras foram coletadas, mostrando que quando protocolos de correção do *fading* anômalo são empregados, datações corretas (não subestimadas) podem ser obtidas.

Outra aplicação interessante da datação de sedimentos por LOE, porém no campo da geologia, tem sido o registro da movimentação de areias nas áreas costeiras, as chamadas dunas, que também pode ser mostrado como um evento de escala histórica. Neste contexto, Sommerville et al. (2007) realizaram um extenso estudo em dois locais de uma ilha da

Escócia, conhecida como “*Sanday*”. Num dos locais, as idades mostraram que uma areia de 4020 ± 190 anos estava cobrindo um sítio do neolítico, enquanto que no outro local, uma areia de 3080 ± 170 anos estava sobre um sítio da Idade do Bronze. Estas datações levaram os geólogos a concluir que a movimentação das areias do local nessas épocas pode ter sido causada por fatores climáticos e erupções vulcânicas ocorridas na Islândia.

No Brasil, a datação de sedimentos por luminescência tem sido aplicada tanto no âmbito da arqueologia como no da geologia, e sua utilização tem se intensificado, mesmo que de forma ainda modesta, quando comparada a países como Estados Unidos, Austrália e China (SALLUN et al., 2007).

Alguns exemplos de datações por luminescência opticamente estimulada de sedimentos realizadas no Brasil são mostradas na Tabela 6. Observa-se que a maior parte das aplicações da técnica de datação por LOE de sedimentos no Brasil é realizada na área da geologia. Na área de aplicação da arqueologia, podemos citar o trabalho de Santana (2011), que datou por LOE e TL uma fogueira pré-histórica a partir de grãos de feldspato encontrados nos sedimentos que foram queimados pela fogueira. A fogueira foi coletada no sítio Baixa do Umbuzeiro, localizado na cidade de Carnaúba dos Dantas, no estado do Rio Grande do Norte. Os resultados obtidos pela técnica de LOE e de TL foram similares, fornecendo as datações de 3640 ± 710 e 3706 ± 724 anos, respectivamente, constatando a viabilidade e a aplicabilidade dessas técnicas utilizando o feldspato. Estas datações, além de definir um marco temporal para o local, forneceram novas informações para correlacionar de maneira temporal os sítios arqueológicos da região. Ainda no âmbito das aplicações da datação por LOE de sedimentos para a arqueologia, Asfora (2014) realizou a datação de um sedimento proveniente do nível estratigráfico Serra Talhada II (STII) do sítio arqueológico Toca do Boqueirão da Pedra Furada (BPF), localizado no Parque Nacional Serra da Capivara, no sudoeste do Piauí. Utilizando o protocolo SAR, estimou para esse sedimento uma idade de $5,8 \pm 1,4$ mil anos. Esta idade estava em conformidade com datações anteriores realizadas em amostras coletadas no nível STII do sítio BPF

Tabela 6 – Algumas datações por LOE de amostras de sedimentos coletados no Brasil.

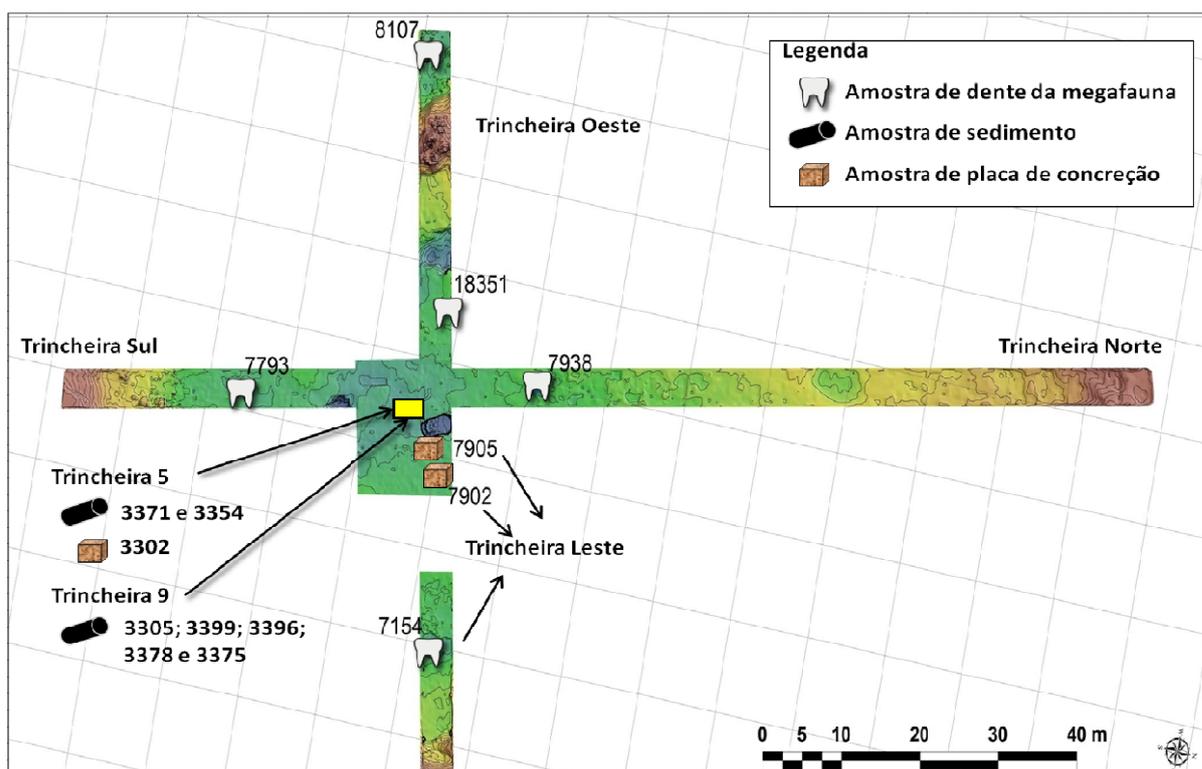
Local	Tipo de estudo	Mineral usado	Idade obtida (k anos)	Referência
Marília e Presidente Prudente (SP)	Geológico e Arqueológico	quartzo	9 a 935	Tatumi et al. (2006)
Serra da Capivara (PI)	Geológico	quartzo feldspato	3,3 a 400	Santos et al. (2005)
Alto Rio Paraná (SP, MS e PR)	Geológico e Arqueológico	quartzo	1,5 a 240	Sallun e Suguio (2006)
Juréia (SP)	Geológico	quartzo feldspato	0,317 a 10,3	Bentz (2004)
Natal e Macau (RN)	Geológico	quartzo feldspato	110 a 215	Barreto et al. (2002)
RN	Geológico	quartzo	presente até 390	Barreto et al. (2004)
SP, MG e RJ	Geológico	feldspato	6,5 a 97,2	Tatumi et al. (2003b)
PB	Geológico	quartzo	3,2 a 229	Tatumi et al (2003c)
Queluz (SP)	Geológico	feldspato	0,65 a 33	Arruda (2004)
Itabaiana e Pilar (PB)	Geológico	quartzo	22 a 224,5	Corrêa et al. (2005)
RN, CE e MA.	Geológico	quartzo	1,1 a 119	Maia et al. (2011)
RN	Arqueológico	feldspato	2,9 a 4,4	Santana (2011)
PI	Arqueológico	quartzo	5,79 ± 1,44	Asfora (2014)

3. MATERIAIS E MÉTODOS

3.1. Coleta e seleção das amostras

As amostras utilizadas neste estudo para datação foram coletadas no sítio arqueológico Lagoa Uri de Cima, pelos pesquisadores do projeto INAPAS/INCT/CNPq, durante escavações realizadas entre os anos de 2010 e 2013. Para este estudo, três tipos de amostras foram selecionadas: dentes da megafauna, visando à datação por espectroscopia RPE; sedimentos e placas de concreção, visando à datação por LOE. Ao todo, foram coletadas e selecionadas cinco amostras de dentes da megafauna, sete tubos de sedimentos, e três placas de concreção. A localização das amostras coletadas no sítio é mostrada na Figura 25.

Figura 25 – Mapa topográfico do sítio arqueológico Lagoa Uri de Cima (PE) com a localização das coletas das amostras utilizadas neste estudo para datação.



Os números apresentados referem-se as etiquetas de identificação das amostras.

Fonte: Adaptado de imagem cedida por Demétrio Mützenberg.

3.1.1. Dentes da megafauna

O procedimento de coleta dessas amostras foi realizado segundo o protocolo de coleta para amostras de dentes fornecido pelo grupo MAP-UFPE, que está baseado em recomendações de Ikeya (1993) e Grün (1989; 2006). Este procedimento consistiu em

envolver os dentes em papel alumínio, ou plástico, assim que eram evidenciados, juntamente com o sedimento que estava ao seu redor (utilizado para determinação da taxa de dose anual e teor de umidade). Em seguida, as amostras foram identificadas com etiquetas numeradas, onde constam informações sobre o local, nível estratigráfico e profundidade em que foram coletadas. Por fim, os conjuntos dente-sedimento foram acondicionados em caixas plásticas para serem transportados até o laboratório.

As cinco amostras de dentes da megafauna coletadas e selecionadas pelos arqueólogos do INAPAS/INCT/CNPq para a realização da datação por espectroscopia RPE neste trabalho, bem como as informações básicas das espécies as quais pertencem, são mostradas na Figura 26.

Figura 26 – Identificação, fotos e informações sobre as espécies das amostras de dentes de megafauna do sítio arqueológico Lagoa Uri de Cima (PE) selecionadas para datação por espectroscopia RPE neste trabalho.

Dente 7154		<p>Espécie: <i>Hippidion bonaerensis</i> (Ameghino, 1907)</p> <p>Região do planeta que habitaram: América do Sul.</p> <p>Época que habitaram o planeta: 2.5 Ma a cerca de 8 ka AP.</p> 
Dente 793		<p>Espécie: <i>Toxodon platensis</i> (Owen, 1840)</p> <p>Região do planeta que habitaram: América do Sul (exceto: Chile, Equador e Peru) e América Central.</p> <p>Época que habitaram o planeta: 2.0 Ma a cerca de 10 ka AP.</p> 
Dente 8107		
Dente 7938		<p>Espécie: <i>Haplomastodon waring</i> (Holland, 1920)</p> <p>Região do planeta que habitaram: América do Sul.</p> <p>Época que habitaram o planeta: 1.8 Ma a cerca de 11 ka AP.</p> 
Dente 18351		

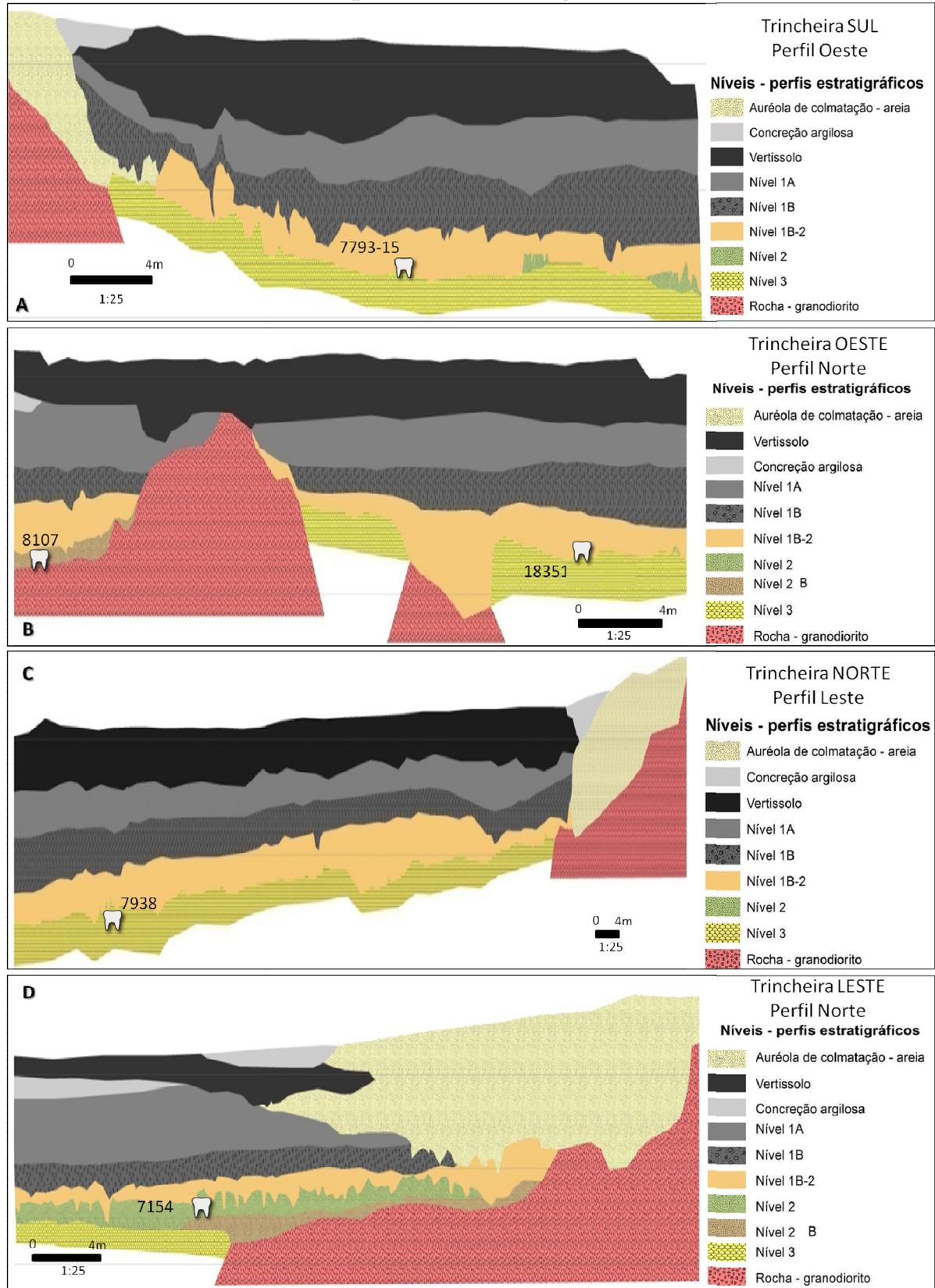
Legenda: Ma – Milhões de anos. ka – Mil anos. AP – Antes do Presente. Fonte: Elaborado pelo autor, baseado em: OWEN-SMITH, 1999; FAURE; GUÉRIN, 2013. Imagens dos animais da megafauna obtidas do site da “Prehistoric Wildlife”. Disponível em: <http://www.prehistoric-wildlife.com/>; Acessado em nov. 2014.

Das cinco amostras de dentes selecionadas, uma é da espécie *Hippidion bonaerensis*, duas da espécie *Haplomastodon waringi* e duas da família *Toxodontidae*. Apesar da maior parte das ossadas da megafauna encontradas na Lagoa Uri de Cima serem da espécie *Eremotherium rusconni*, devido a ausência de esmalte no dente desses animais, o que inviabiliza a técnica da datação por RPE . As informações sobre a localização e profundidade em que das amostra de dentes foram coletadas são apresentadas na Tabela 7. Os perfis estratigráficos das trincheiras onde essas amostras foram coletadas, com as localizações nos níveis em que foram coletadas, são mostrados na Figura 27.

Tabela 7 – Informações das amostras de dentes da megafauna do sítio arqueológico Lagoa Uri de Cima (PE) selecionadas para datação por espectroscopia RPE neste trabalho.

Identificação (nº etiqueta)	Espécie ou família da megafauna	Trincheira em que foi coletada	Profundidade em que foi coletada (m)	Nível estratigráfico
7154	<i>Espécie Hippidion bonaerensis</i> (Ameghino, 1907)	Leste	1,95	2
7793-15	<i>Família Toxodontidae</i>	Sul	1,88	1B-2 final
8107		Oeste	2,19	2B
7938	<i>Espécie Haplomastodon waringi</i> (Holland, 1920)	Norte	1,90	Início 3
18351		Oeste	2,19	3

Figura 27 – Perfis estratigráficos das trincheiras do sítio arqueológico Lagoa Uri de Cima (PE) onde as amostras de dentes da megafauna selecionadas para este estudo foram encontradas.



Trincheiras: Sul (a), Oeste (b), Norte (c) e Leste (d). A localização das amostras nos níveis estratigráficos é aproximada. Fonte: Adaptado de imagens cedidas por Demétrio Mützenberg.

3.1.2. Sedimentos

O procedimento de coleta das amostras de sedimento para datação por LOE foi realizado segundo o protocolo de coleta fornecido pelo grupo MAP-UFPE, que está baseado nas recomendações de Aitken (1998) e atualmente utilizado em laboratórios de referência, como o *Oxford Research Laboratory*. Esse protocolo consiste em introduzir tubos de PVC (25 cm de comprimento e 4,5 cm de diâmetro) perpendicularmente ao nível estratigráfico, como mostra a Figura 28[A]. No lado do tubo que ficou descoberto, em contato externo, é adicionado papel e plástico preto. Uma marcação na parte superior do tubo é feita indicando o sentido de perfuração. Em seguida, os tubos são envolvidos em plástico preto, etiquetados com informações sobre a coleta, e acondicionado em caixas plásticas pretas para transporte até o laboratório. O uso de plástico preto é necessário para que a amostra não seja exposta a luz solar e assim ocorra a perda do sinal luminescente essencial ao método de datação por LOE. As informações sobre as 7 amostras de sedimentos da Lagoa Uri de Cima, coletadas em tubos, para a datação por LOE neste trabalho são apresentadas na Tabela 8.

Além dos sedimentos coletados em tubos, foram coletadas cinco amostras de sedimentos ao redor dos locais onde os tubos de PVC foram inseridos, como mostra a Figura 28[B]. Essas amostras foram coletadas para a caracterização mineralógica dos sedimentos por difração de raios X. Portanto, a coleta das mesmas não requereu cuidados especiais, uma vez que a exposição à luz solar não interfere nesse tipo de análise. As informações sobre as amostras de sedimentos da Lagoa Uri de Cima, coletadas em sacos, para análise por difração de raios X neste trabalho, são apresentadas na Tabela 9.

Figura 28 – Foto da coleta das amostras de sedimento do sítio arqueológico Lagoa Uri de Cima (PE) para análises e datação por LOE neste trabalho.



(A) Tubos de PVC utilizados na coleta de sedimentos para datação por LOE. (B) coleta do sedimento ao redor do tubo. Fonte: Imagens cedidas por Demétrio Mützenberg.

Os tubos para retirada das amostras de sedimento foram inseridos em diferentes profundidades e níveis estratigráficos ao longo das trincheiras 5 e 9 do sítio. Esses níveis foram escolhidos de acordo com os interesses dos arqueólogos do INAPAS/INCT/CNPq,

visando à obtenção de informações cronológicas sobre a formação do sítio, e estudo da mineralogia do local. A Figura 29 ilustra os locais de coleta dessas amostras nos níveis estratigráfico da Lagoa Uri de Cima.

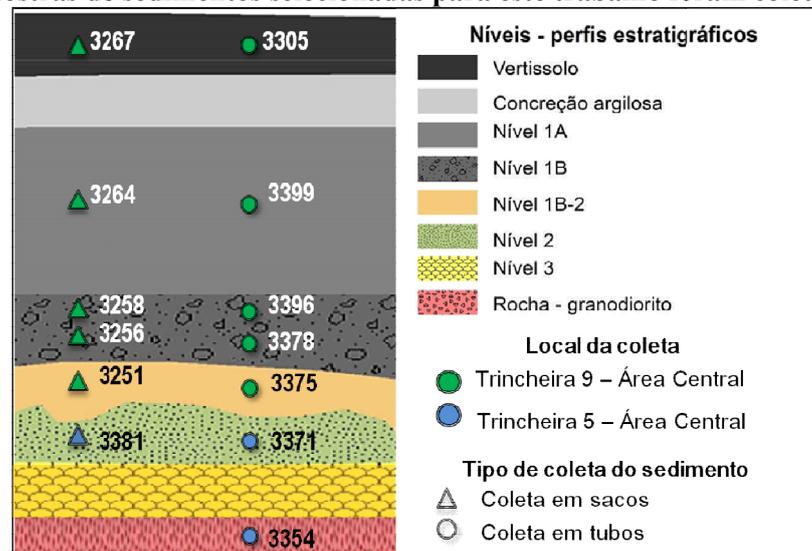
Tabela 8 – Informações das amostras de sedimentos do sítio arqueológico Lagoa Uri de Cima (PE), coletadas em tubos de PVC, selecionadas para datação por LOE neste trabalho.

Identificação (n° etiqueta)	Trincheira em que foi coletada	Profundidade em que foi coletada (m)	Nível estratigráfico
3305	9	Entre 0,00 e 0,60	Vertissolo
3399	9	Entre 0,60 e 1,00	1A
3396	9	Entre 1,00 e 1,45	1B – 1º estrato
3378	9	Entre 1,45 e 1,70	1B – 2º estrato
3375	9	Entre 1,70 e 1,85	1B – 2
3371	5	Entre 1,85 e 2,10	2
3354	5	Entre 2,30 e 2,45	Rocha

Tabela 9 – Informações das amostras de sedimentos do sítio arqueológico Lagoa Uri de Cima (PE), coletadas em sacos, selecionadas para análise por difração de raios X neste trabalho.

Identificação (n° etiqueta)	Trincheira em que foi coletada	Profundidade em que foi coletada (m)	Nível estratigráfico
3267	9	Entre 0,00 e 0,60	Vertissolo
3264	9	Entre 0,60 e 1,00	1A
3258	9	Entre 1,00 e 1,45	1B – 1º estrato
3256	9	Entre 1,45 e 1,70	1B – 2º estrato
3251	9	Entre 1,70 e 1,85	1B-2
3381	5	Entre 1,85 e 2,10	2

Figura 29 – Ilustração dos níveis estratigráficos do sítio arqueológico Lagoa Uri de Cima (PE) onde as amostras de sedimentos selecionadas para este trabalho foram coletadas.



As localizações apresentadas não são reais. Apenas ilustram o nível em que as amostras foram coletadas.

Fonte: Adaptado de imagem cedida por Demétrio Mützenberg.

3.1.3. Placas de Concreção

Durante as escavações realizadas na Lagoa Uri de Cima, foram coletadas várias placas de concreção, como mostra a Figura 30, visando à micro escavação em laboratório. Para tanto, as amostras foram engessadas e envolvidas em plásticos e lonas para serem transportadas até o laboratório (Figura 30[B]).

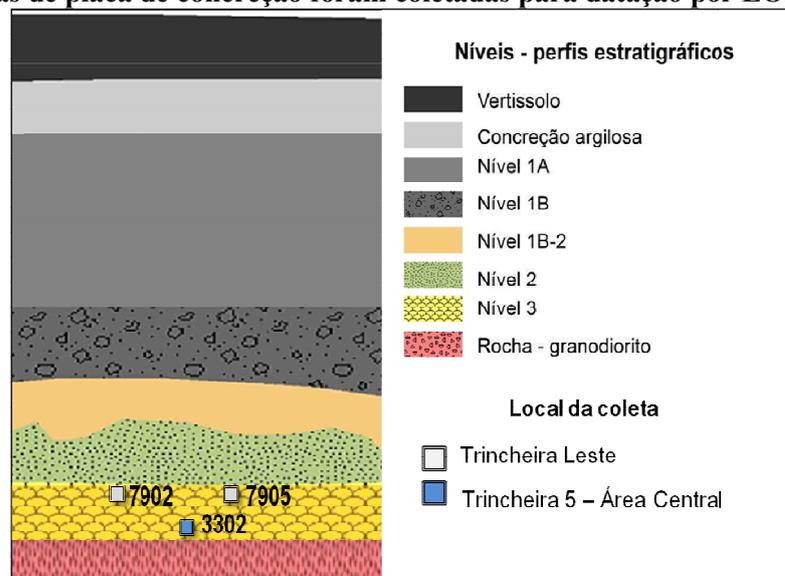
Figura 30 – Fotos da coleta e transporte de amostra de placa de concreção do sítio arqueológico Lagoa Uri de Cima (PE).



Momento da Coleta (A) e transporte (B). Fonte:Imagens cedidas por Demétrio Mützenber.

Dessas placas, três foram selecionadas pelos arqueólogos do INAPAS/INCT/CNPq para datação por LOE neste trabalho. A Figura 31 ilustra os locais de coleta dessas amostras nos níveis estratigráficos.

Figura 31 – Ilustração dos perfis estratigráficos do sítio arqueológico Lagoa Uri de Cima (PE) onde as amostras de placa de concreção foram coletadas para datação por LOE neste trabalho.



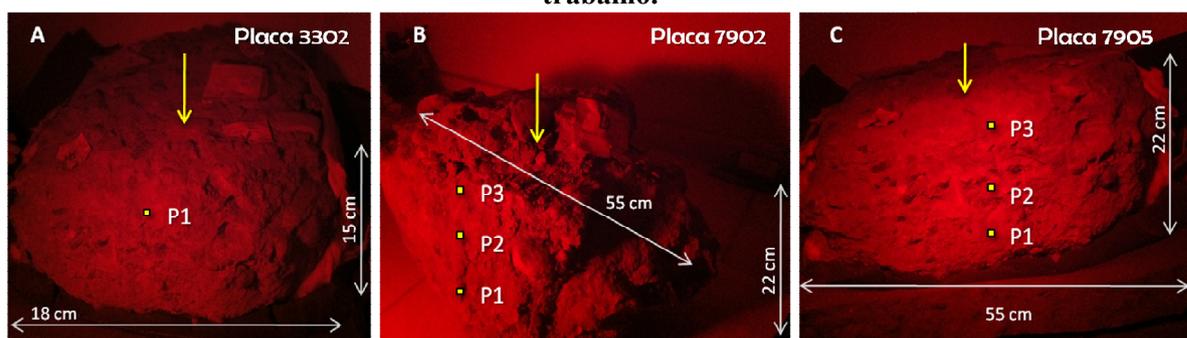
As localizações apresentadas não são reais. Apenas ilustram o nível em que as amostras foram coletadas.

Fonte:Adaptado de imagem cedida por Demétrio Mützenber.

No laboratório, sob iluminação com lâmpadas vermelhas (que não afetam o sinal LOE das amostras), as placas de concreção foram abertas e foram coletados sedimentos em diferentes pontos para datação por LOE, utilizando-se pequenas espátulas. Essas amostras são mostradas na Figura 32.

Na placa de concreção 3302, foi selecionado o sedimento do centro desta placa, conforme ilustra a Figura 32[A], evitando assim que sedimentos superficiais que possam ter sido exposto à luz solar durante o transporte ao laboratório possam ter sido selecionados. O restante da amostra foi utilizado para determinar os teores de U, Th e K (estimativa da taxa de dose anual), caracterização do sedimento por difração de raios X e estudo da umidade. Nas placas de concreção 7902 e 7905, foram coletados sedimentos em diferentes níveis de profundidade das regiões centrais dessas placas (indicadas pelas setas na Figura 32). Na Placa 7902 foram coletadas três amostras de sedimentos nos pontos denominados: P1 (17 cm da superfície e 5 cm da base), P2 (11 cm da superfície e base) e P3 (3 cm da superfície e 19 cm da base), como pode ser observado na Figura 32[B]. Na Placa 7905 foram coletadas três amostras de sedimentos, nos pontos denominados: P1 (18 cm da superfície e 4 cm da base), P2 (13 cm da superfície e 9 cm da base) e P3 (4 cm da superfície e 18 cm da base), como mostra a Figura 32[C]. As informações sobre essas amostras são apresentadas na Tabela 10.

Figura 32 – Fotos das placas de concreção do sítio arqueológico Lagoa Uri de Cima (PE) com a localização dos pontos de coleta das amostras de sedimento para datação por LOE neste trabalho.



Fonte: Elaborado pelo Autor.

Tabela 10 – Informações das amostras de placa de concreção do sítio arqueológico Lagoa Uri de Cima (PE) selecionadas para datação por LOE neste trabalho.

Identificação (n° etiqueta)	Dimensões (cm)	Trincheira	Profundidade em que foi coletada (m)	Nível estratigráfico	Amostras de sedimento selecionadas para datação
3302	18 x 15	5	Entre 2,10 e 2,30	3	P1
7902	55 x 22	Leste			P1, P2 e P3
7905	55 x 22	Leste			P1, P2 e P3

3.2. Análises preliminares das amostras de sedimento

3.2.1. Análise por difração de raios X

Inicialmente, foi realizada a análise por difração de raios X (DRX) dos sedimentos para verificar a presença de quartzo nas amostras. Para tanto, antes do início do procedimento de preparação das amostras, foram selecionadas 200 mg das amostras de sedimentos: 3267 (nível Vertissolo), 3264 (nível 1A), 3258 (nível 1B - 1º estrato), 3256 (nível 1B - 2º estrato), 3251 (nível 1B -2) e 3381 (nível 2). Com exceção da amostra 3381, foi realizada a desagregação das amostras através de peneiramento de modo a se obter a granulometria inferior a 75µm (200 mesh), tipicamente requerida para este tipo de análise. A amostra 3381 foi medida nas frações areia (entre 2000 e 62 µm), silte (entre 62 e 4 µm) e argila (< 4 µm), de modo a verificar as fases minerais características para cada uma dessas granulometrias. Para obter essas granulometrias, as amostras foram suavemente trituradas com pistilo, em almofariz de ágata e posteriormente peneiradas com peneiras Tyler.

Estas porções foram enviadas ao Instituto Tecnológico de Pernambuco (ITEP - PE), onde foram analisadas utilizando um difratômetro *Rigaku*, modelo *Ultima*, com radiação de CuK_α ($\lambda=1,542\text{\AA}$), tensão de 40 kV e corrente de 20 mA, intervalo de varredura entre 5° e 90° (2 θ) e velocidade do goniômetro de 2°/min. Após a obtenção dos difratogramas, as fases minerais foram identificadas com os padrões difratométricos da *Inorganic Crystal Structure Database* (ICSD).

Análises de DRX também foram realizadas em algumas amostras de sedimentos antes e depois do passarem pelo processo de preparação (tratamento químico e separação magnética) para a realização das medidas por LOE. Para tanto, porções entre 50 e 200 mg, em ambas as condições, das amostras: 3305, 3399, 3396, 3378, 3375, 3371, 3302, 3354, 7902 e 7905 foram trituradas e peneiradas de modo a se obter uma granulometria inferior a 75µm (200 mesh). O procedimento aqui utilizado foi semelhante ao descrito anteriormente. As medidas de DRX foram realizadas no Laboratório de Tecnologia Mineral (LTM) da UFPE com um difratômetro *Bruker*, modelo *D2 Phaser*, com radiação de CuK_α ($\lambda=1,506\text{\AA}$), tensão de 30 kV e corrente de 10 mA, fenda primária: 0,2 mm, intervalo de varredura entre 4° e 80° (2 θ) e velocidade do goniômetro de 0,02°/s. Após a obtenção dos difratogramas, as fases minerais foram identificadas com base nos padrões difratométricos da *Crystallography Open Database* (COD) e *PDF-2 2003* e quantificadas utilizando o programa da Bruker *TOPAS*.

3.2.2. Análise da Umidade

O estudo da umidade foi realizado nas amostras de sedimento coletadas nos tubos: 3305, 3399, 3396, 3378, 3375, 3371, 3354; nas amostras de concreção: 3302, 7902 e 7905; e nos sedimentos associados aos dentes da megafauna: 7154, 7793-15, 8107, 7938 e 18351. No caso das amostras coletadas em tubos, foram utilizadas as porções de sedimentos que estavam localizadas nas duas extremidades desses tubos, preservando a porção central para a datação por LOE. A quantidade de amostra utilizada variou de amostra para amostra, variando entre 150 e 380 gramas. As amostras não foram peneiradas e não passaram por nenhum tipo de tratamento químico.

Como mencionado anteriormente, os teores percentuais de água nesses sedimentos são necessários para a realização das datações e estimativa das idades através dos programas ROSY, DATA e AGE. Como a umidade medida hoje nos sedimentos provavelmente não representa a umidade que o sedimento possuía no passado, seja devido a mudanças climáticas e variações de temperatura no passado, seja devido a evaporação da água das mesmas durante o seu transporte até o laboratório, nesses programas, dois tipos de umidades foram usadas: a umidade presente e a umidade saturada, representando, respectivamente, a umidade atual do local onde a amostra foi coletada e a umidade máxima que o local onde a amostra foi coletada pode ter tido no passado (IKEYA, 1993).

Para a determinação dessas duas umidades, foi adotando o procedimento proposto por Aitken (1985). Inicialmente, foi determinada a umidade presente. Para tanto, as amostras foram colocadas em beakers de plásticos de 500 ml, devidamente identificados com o número das etiquetas das amostras e foram pesadas. Em seguida, foram colocadas para secagem em estufa a temperatura de 60°C por um período de 7 dias. Após essa secagem, as amostras foram novamente pesadas. A diferença de massa encontrada é a umidade presente. Após a pesagem, de modo a se obter a umidade saturada, foi acrescentada água destilada nas amostras até o ponto em que as mesmas não conseguiam absorver mais a água (saturação). Uma nova pesagem foi realizada, seguida de secagem em estufa a 60 °C por 7 dias. Após a secagem, as amostras foram novamente pesadas e o teor de umidade saturada foi obtido através da diferença das massas, antes e depois da secagem. As pesagens foram realizadas em balança digital da marca Filizola, modelo MF-6/1, com resolução de 0,5g.

3.3. Datação de dentes da megafauna por espectroscopia RPE

As metodologias utilizadas para a determinação da dose acumulada (D_e) e da taxa de dose anual (TD) são descritas a seguir.

3.3.1. Determinação da dose acumulada

3.3.1.1. Preparação das amostras

Para a realização das medidas de datação de dentes por espectroscopia RPE é utilizado o esmalte dentário, que foi inicialmente separado das amostras dos dentes. O procedimento adotado para esta separação é baseado nas recomendações de Ikeya (1993) e IAEA (2002), e trabalhos de Baffa et al. (2000), Grün (2002), Kinoshita et al. (2005) e Kirillov et al. (2007).

Inicialmente, as amostras de dentes passaram por um processo de limpeza para a remoção das impurezas que estavam aderidas na superfície das mesmas. Essa limpeza consistiu basicamente em alternar a escovação das amostras com água destilada corrente e banho em ultrassom com água destilada. A escovação foi realizada com escovas de dentes comuns (cerdas macias) e a duração dos banhos de ultrassom variou entre 15 e 30 minutos cada. A depender da amostra, esse procedimento foi repetido de três a cinco vezes.

Em seguida, o esmalte foi separado da dentina por meio de expansão térmica. Para tanto, as amostras foram imersas em nitrogênio líquido durante um período de 5 minutos, seguido de descanso a temperatura ambiente (entre 24 e 27 °C), durante 30 minutos. Como os coeficientes de dilatação térmica dos tecidos dentários são diferentes, repetindo-se esse procedimento algumas vezes, o esmalte se descola da dentina mais facilmente. A dentina remanescente nas amostras de esmalte foi então removida mecanicamente com a ajuda de pinças e brocas odontológicas com motor de baixa rotação, tomando-se o cuidado de refrigerar com água as mesmas de modo a evitar sinais de interferência no espectro RPE produzidos por aquecimento. Uma vez separados das dentinas, os fragmentos de esmalte foram submetidos a um tratamento químico com ácido clorídrico (HCl) diluído em água destilada, na proporção de 1:10. Para potencializar o ataque químico, os beakers plásticos contendo os fragmentos de esmalte imersos na solução (HCl + H₂O) foram submetidos a vibração em ultrassom. A duração do ataque químico variou de 1 a 3 minutos dependendo da amostra. Isso porque se faz necessário remover no mínimo 20 µm de espessura de cada lado do fragmento de esmalte (40 µm no total), para garantir que a contribuição da radiação alfa da dentina seja eliminada. O controle da corrosão dos fragmentos de esmalte foi realizado

medindo-se com um paquímetro pontos específicos do fragmento, antes e durante o tratamento químico. Essas espessuras são mostradas na Tabela 11.

Por fim, os fragmentos de esmalte foram lavados com acetona (99,5%) e colocados para secagem em temperatura ambiente (entre 24 e 27 °C), durante 24 horas. Após secagem, os fragmentos de esmalte foram triturados com almofariz e pistilo de ágata, seguidos de peneiramento para a obtenção de grãos com diâmetros inferiores a 0,01 mm. Para tanto, foi utilizada uma peneira. Os valores das espessuras iniciais e finais de dentina e esmalte, e das massas de esmalte obtidos para a datação de cada amostra são mostrados na Tabela 11.

Nessa etapa de preparação, a umidade das dentinas também foi medida, uma vez que esse parâmetro precisa ser informado nos programas ROSY e DATA utilizados para estimar as idades das amostras de dentes. Para tanto, porções de aproximadamente 100 mg das dentinas dos dentes 7154, 7793-15, 8107, 7938 e 18351 foram pesadas antes e depois de secagem em estufa a 60 °C por um período de 7 dias. A umidade foi obtida pela diferença entre as massas antes e depois da secagem. As pesagens foram realizadas em balança analítica Shimadzu, modelo AY220. Os valores dessas umidades são mostrados na Tabela 11.

Tabela 11– Informações sobre as espessuras do esmalte e dentina, massa de esmalte obtida para datação e umidade da dentina dos dentes de megafauna do sítio Lagoa Uri de Cima (PE).

Amostra	Espessura inicial da dentina (µm)	Espessura inicial do esmalte (µm)	Espessura final do esmalte (µm)	Espessura de esmalte removida (µm)	Massa de esmalte obtida (g)	Umidade da dentina (%)
7154	1750 ± 350	1730 ± 220	680 ± 220	1050 ± 311	0,623	1,7
7793-15	6000 ± 500	1730 ± 326	814 ± 126	916 ± 164	2,047	0,7
8107	500 ± 25	1530 ± 180	950 ± 121	580 ± 76	0,810	3,7
7938	1295 ± 490	355 ± 63	281 ± 68	74 ± 20	1,191	3,9
18351	1450 ± 495	600 ± 250	314 ± 121	286 ± 58	7,500	3,0

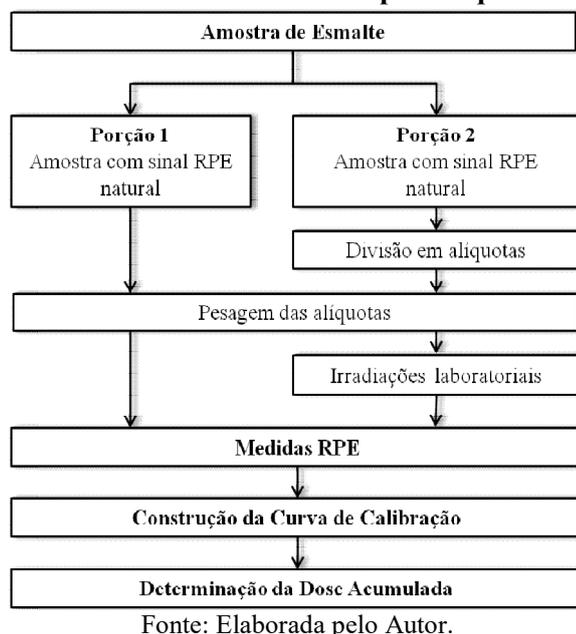
3.3.1.2. Datação pelo método de doses aditivas

Para a estimativa da dose acumulada nas amostras de esmalte dentário foi utilizado o método das doses aditivas (DA). O procedimento utilizado encontra-se esquematizado na Figura 33.

As amostras de esmalte foram divididas em duas porções. Com a porção 1, foi realizada a medida do sinal RPE natural das amostras. Para essa medida, foi separada uma alíquota (~50 mg) de cada amostra. Com a porção 2, foram realizadas as medidas RPE das amostras naturais irradiadas em laboratório com doses de valores conhecidos. Para tanto, a porção 2 foi dividida em pequenas alíquotas (~ 50 mg), que foram pesadas em uma balança analítica

Shimadzu, modelo AY220, e colocadas dentro de cápsulas de polietileno para as irradiações laboratoriais.

Figura 33 – Fluxograma do procedimento para determinação da dose acumulada pelo método de doses aditivas com múltiplas alíquotas.



As irradiações foram realizadas no irradiador *Gammacell* do laboratório Gamalab do DEN/UFPE, que possui uma fonte de Co-60, emissora de radiação gama, com taxa de dose de 4,099 kGy/hora, em janeiro de 2013. De modo a se obter o equilíbrio eletrônico durante a irradiação, as cápsulas contendo as amostras foram posicionadas no centro de um suporte de acrílico cilíndrico de 5 mm de espessura. A Tabela 12 apresenta os valores, em Gy, das doses fornecidas as amostras.

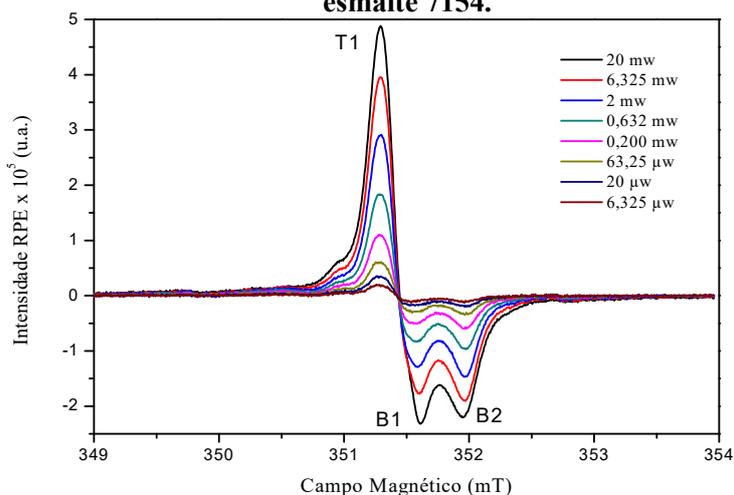
Tabela 12 – Doses fornecidas às amostras de esmalte dentário da megafauna do Sítio Arqueológico Lagoa Uri de Cima (PE), através de irradiação com fonte de Co-60.

Amostra	Doses (Gy)
7793-15	10; 20; 40; 80; 100; 150; 200; 250; 300; 400
7154	13; 22; 40; 75; 92; 137; 180; 224; 268; 356
8107	13; 22; 40; 75; 92; 135; 179; 222; 265; 353
7938	10; 20; 40; 80; 100; 150; 200; 250; 300; 400
18351	10; 20; 40; 80; 100; 150; 200; 250; 300; 400

As medidas de RPE foram realizadas com um espectrômetro Bruker EMX⁺, operando na banda X (~9,83 GHz), à temperatura ambiente (~23°C). Inicialmente, de modo a se obter a melhor condição de medida para as amostras do tipo esmalte, foi realizado o estudo da potência de microondas do espectrômetro.

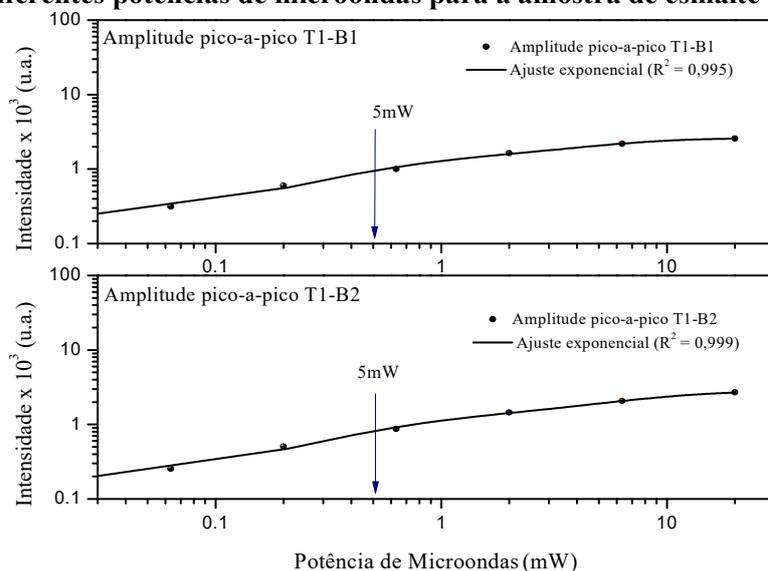
Para tanto, uma alíquota de 50 mg da amostra 7154 (escolhida aleatoriamente) foi colocada em um tubo de sílica vítrea de alta pureza (diâmetro interno igual a 2 mm). Após várias varreduras para localização dos sinais, os espectros foram registrados sob diferentes potências de microondas, que variaram de 0,02 mW a 63,25 mW, na faixa de aproximadamente 3480 e 3600 G, como mostra a Figura 34

Figura 34 – Espectros RPE obtidos com diferentes potências de microondas da amostra de esmalte 7154.



Relacionando as intensidades das amplitudes pico-a-pico T1-B1 e T1-B2 do sinal RPE do radical CO_2^- da hydroxyapatita (HAp) dos espectros mostrados na Figura 34, com a potência de microondas utilizada, pode-se construir os gráficos apresentados na Figura 35, onde observa-se uma saturação de ambas as intensidades na região de potências de microondas logo acima de 5mW.

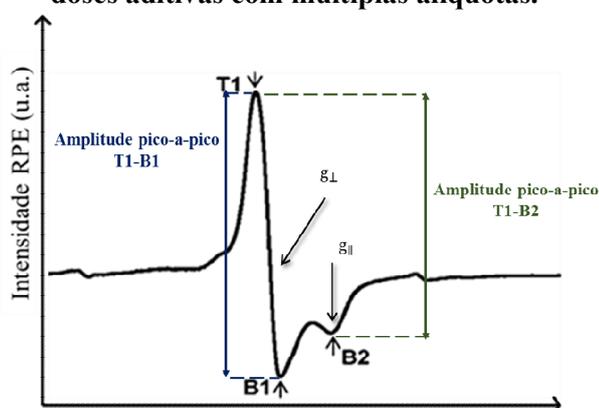
Figura 35 – Intensidades das amplitudes pico-a-pico T1-B1 e T1-B2 do sinal RPE obtidas com diferentes potências de microondas para a amostra de esmalte 7154.



A partir desses resultados, de modo a evitar a saturação do sinal RPE para as amostras de esmalte, foi adotada para a datação dos dentes da megafauna do sítio arqueológico Lagoa Uri de Cima a potência de 5 mW e as demais condições de medida utilizadas no estudo da potência de microondas, a saber: número de varreduras: 3 scans; amplitude de modulação: 1 G; frequência de modulação: 100 kHz; constante de tempo: 81,92 ms; tempo de conversão: 61 ms; ganho: 1×10^3 . As medidas foram realizadas à temperatura ambiente (~ 23 °C). As alíquotas foram colocadas em tubo de sílica vítrea de alta pureza (diâmetro interno igual a 2 mm). A massa das alíquotas variou de 50 a 60 mg. Além disso, como sempre há perdas no processo de colocação das amostras no tubo de sílica para medida, as medidas RPE foram normalizadas pelas massas das alíquotas pesadas após as medidas.

As curvas de calibração foram levantadas em função dos dois parâmetros tipicamente empregados na datação de dentes por espectroscopia RPE utilizando esmalte dentário: as variações das amplitudes pico-a-pico T1-B1 e T1-B2 do sinal RPE do radical CO_2^- da Hydroxyapatita, fase mineral dos dentes (GRÜN, 2002; 2006; JOANNES-BOYAU et al., 2010), conforme mostra a Figura 36.

Figura 36 – Parâmetros do espectro RPE de esmalte dentário pulverizado utilizados para a construção das curvas de calibração para determinação da dose acumulada pelo método de doses aditivas com múltiplas alíquotas.



Sinal RPE do radical CO_2^- da HAP com identificação das amplitudes pico-a-pico e localização dos fatores g axiais. Fonte: Adaptado de JOANNES-BOYAU et al., 2010, p.888.

Para a construção das curvas de calibração, foi utilizado o programa *Microcal Origin*, versão 8.5. O ajuste aos pontos experimentais para determinação da dose acumulada foi realizado através da função exponencial de saturação simples proposta por Apers et al. (1981), que é comumente empregada na datação de esmalte dentário por espectroscopia RPE (IKEYA, 1993; GRÜN, 2006; DUVAL et al., 2009; KINOHITA et al., 2014):

$$I = I_0 \left[1 - \exp \left\{ \frac{D + D_e}{D_0} \right\} \right] \quad (11)$$

onde, I é a intensidade do sinal RPE para uma dose aditiva D ; I_0 é a intensidade de saturação do sinal RPE; D_0 é a dose de saturação; e D_e é a dose acumulada a ser determinada.

3.3.1.3. Avaliação do procedimento de determinação da dose acumulada

De modo a avaliar o procedimento de determinação da dose acumulada descrito anteriormente, foi realizada uma comparação interlaboratorial com o laboratório de Física da Faculdade de Filosofia, Ciências e Letras de Ribeirão Preto, da Universidade de São Paulo (DF-FFLCRP-USP), onde várias datações desse tipo de amostra por espectroscopia RPE já foram realizadas (BAFFA et al., 2000; KINOSHITA et al., 2005; 2008; 2011; 2014).

Para isso, parte da amostra de dente 7154 foi selecionada e preparada em conjunto com os pesquisadores do DF-FFLCRP-USP, conforme descrito na Seção 3.3.1.1. Após o processo de preparação, a amostra de esmalte foi dividida em alíquotas (natural e irradiadas) para a aplicação do método de doses aditivas, conforme procedimento descrito na Figura 33. Diante da dificuldade de realizar irradiações laboratoriais por parte dos pesquisadores do DF-FFLCRP-USP, todas as irradiações dessa comparação interlaboratorial foram realizadas no irradiador *Gammacell* do laboratório Gamalab do DEN/UFPE. Em ambos os laboratórios, as medidas foram realizadas com espectrômetros que operam na banda-X (~9,83 GHz). As demais condições de medida adotadas por esses laboratórios são apresentadas na Tabela 13. Para a construção das curvas de calibração, foi adotado o protocolo utilizado pelo laboratório DF-FFLCRP-USP, que consiste na utilização da amplitude pico-a-pico T1-B1 do sinal RPE do radical CO_2^- da hydroxyapatita e ajuste dos pontos através da função exponencial de saturação simples, descrita pela Equação 11.

Tabela 13 – Parâmetros de medida RPE adotados pelos laboratórios.

	Bruker EMX10⁺ (DEN -UFPE)	Jeol JES-FA200 (DF-FFLCRP-USP)
Tipo de cavidade	Cilíndrica	Cilíndrica
Potência de microondas	5 mW	1 mW
Amplitude de modulação	0,2mT	0,1mT
Frequência de modulação	100 kHz	100 kHz

3.3.2. Determinação da taxa de dose anual

Os valores de taxa de dose anual (TD) foram obtidos através dos programas ROSY, versão 2.0 (BRENNAN et al., 1999) e DATA, versão 2008 (GRÜN, 2009b). Como mencionado anteriormente, no caso das amostras de dentes, a TD é resultante da contribuição de doses devido a radiação externa, D_{ext} (dentina, sedimento e raios cósmicos) e interna, D_{int} (esmalte). Com exceção da radiação cósmica, a contribuição de dose devido a radiação presente no esmalte, dentina e sedimento é estimada a partir dos teores de U, Th e K nessas amostras.

Neste trabalho, os teores desses radionuclídeos no esmalte e dentina foram determinados através de análise por ativação neutrônica (AAN), enquanto que nos sedimentos foi determinado por meio de espectrometria gama utilizando detector de germânio hiperpuro (GeHP), em condições laboratoriais de baixa radiação de fundo (*background*), conforme sugere a literatura (HOSSAIN et al., 2002; DE CORTE et al., 2004).

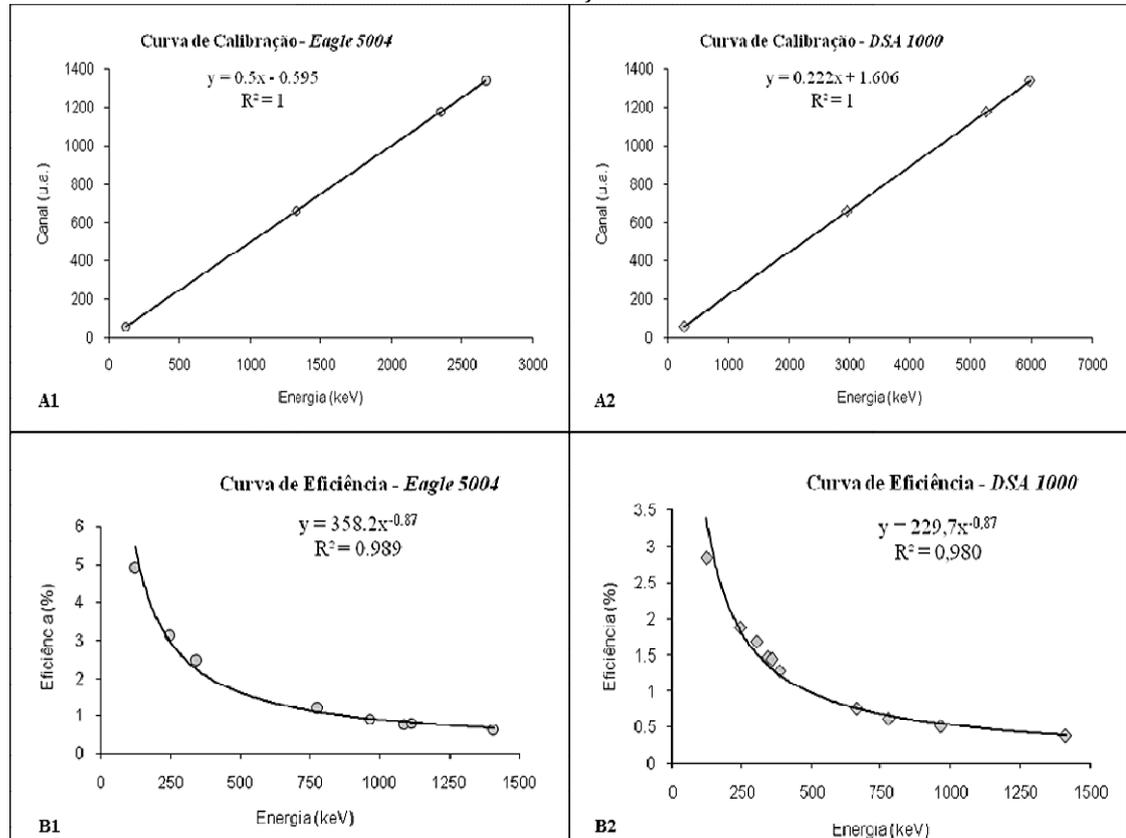
As análises por AAN foram realizadas no Laboratório de Química do *Williams College* (Williamstown, MA, USA), sob os cuidados da Profa. Dra. Anne Skinner. Para tanto, pequenos fragmentos do esmalte e dentina de cada amostra de dente foram separados e medidos.

As análises por espectroscopia gama GeHP foram realizadas no DEN-UFPE. Para tanto, as amostras de sedimentos coletadas junto com os dentes foram utilizadas. Inicialmente, a umidade foi removida deixando as amostras numa estufa a 50 °C durante 1 dia. Em seguida, foram trituradas (sem remover os cascalhos e raízes) e peneiradas. Aqui, utilizou-se um peneira comum, com malha de náilon. Em seguida, as amostras foram colocadas em recipientes plásticos de padrão circular com diâmetro de 5,1 cm e altura de 2,1 cm, onde foram pesadas. As massas variaram entre 30 e 42 gramas. Então, os recipientes foram vedados e armazenados por um período de no mínimo um mês antes das medidas, visando assim obter o equilíbrio secular entre o Ra-226 ($t_{1/2} = 1600$ anos) e o Rn-222 ($t_{1/2} = 3,82$ dias), o que permite a estimativa da atividade do urânio através das atividades dos radionuclídeos filhos (DULLER, 2008). Na prática, para se estabelecer o equilíbrio secular, deve-se esperar pelo menos 7 meias-vida ($t_{1/2}$) do elemento filho, nesse caso o Rn-222 (AITKEN, 1998).

As medidas foram realizadas com um detector de GeHP da *Canberra*, modelo *Eagle*, inicialmente acoplado a um analisador multicanal *Canberra Eagle 5004e* posteriormente, acoplado a um analisador multicanal *DSA*, modelo 1000. A Figura 37 apresentam as curvas de calibração desses dois sistemas de detecção e suas respectivas curvas de eficiência para a

geometria adotada. As medidas foram realizadas nas mesmas condições de geometria em que os sistemas de detecção foram calibrados. O tempo de medida variou de 5 a 7 dias.

Figura 37 – Curvas de calibração e eficiência para a geometria de medição adotada nos diferentes sistemas de detecção do GeHP *Canberra*.



Curvas de calibração (A1 e A2) e curvas de eficiência (B1 e B2) para o detector GeHP *Canberra* quando acoplado aos multicanais Eagle 5004 e DAS 1000, respectivamente. As curvas de calibração foram obtidas através das energias do Am-241 (59.5 keV), Cs-137 (661.7 keV) e Co-60 (1173.24 keV e 1332.50 keV).

Após as medidas, as áreas dos picos das energias de interesse para a determinação das concentrações de U-238, Th-232 e K-40 foram obtidas. As energias utilizadas encontram-se na Tabela 14.

Tabela 14 – Energias de emissão que são utilizadas para a determinação das concentrações de U-238, Th-232 e K-40 através da técnica da espectrometria gama.

	Nuclídeo	Energia (keV)	Probabilidade de emissão (Γ)
Série do U-238	Pb-214	295,1	0,187
	Pb-214	351,92	0,358
	Bi-214	609,32	0,450
	Bi-214	1129,3	0,149
Série do Th-232	Pb-212	238,63	0,435
	Ac-228	338,4	0,124
	Ac-228	911,2	0,277
	Ac-228	966,8	0,232
K-40	K-40	1460,8	0,1066

Fonte: IKEYA, 1993; HOSSAIN et al., 2002.

As concentrações de cada elemento de interesse, em Bq/g, foram obtidas utilizando a Equação (12), que relaciona as contagens por segundo (CPS) com a massa de cada amostra (m), a probabilidade de emissão (Γ) de cada nuclídeo e a eficiência do detector (E) para a geometria de medição utilizada. As contagens para cada energia é obtida dividindo-se cada área pelo tempo de medida, em segundos (IKEYA, 1993). A conversão de Bq/g para ppm foi obtida através da Equação (9), descrita anteriormente na Seção 2.3.3.2.

$$C \left(\frac{Bq}{g} \right) = \left(\frac{CPS}{E \cdot \Gamma} \right) \times \frac{1}{m} \quad (12)$$

Neste trabalho foi assumido o valor de 0,25 mGy/ano para a contribuição da radiação cósmica, que representa a média dos valores de radiação cósmica determinados experimentalmente e teoricamente para amostras coletadas no Brasil (SALLUN et al., 2007). Esse valor padrão foi então corrigido, para cada amostra de dente, segundo as recomendações de Prescott e Hutton (1994) para profundidade, conforme descrito anteriormente na Seção 2.2.3.2.

3.3.3. Determinação das idades

Para a estimativa das idades das amostras de dentes da megafauna foram utilizados os programas ROSY, versão 2.0 (BRENNAN et al., 1999) e DATA, versão 2008 (GRÜN, 2009b).

Uma vez que os isótopos da série do urânio nas amostras de dente não foram determinados, não foi possível determinarmos experimentalmente o parâmetro de captação p , e, conseqüentemente obtermos idades conforme o modelo recente de captação de urânio. Portanto, para a datação das amostras de dentes, foi assumido os parâmetros de captação p , que são modelados nesses dois programas (GRÜN, 2006): $p = -1$ (captação recente) e $p = 0$ (captação linear). Para cada amostra foram estimadas três idades no ROSY (precoce, linear e combinada) e duas no DATA (precoce e linear).

Os parâmetros de entrada (fixos e variáveis) utilizados nesses dois programas para a estimativa das idades dos dentes da megafauna do sítio arqueológico Lagoa Uri de Cima (PE) são resumidos na Tabela 15.

Tabela 15 – Parâmetros de entrada utilizados nos programas ROSY e DATA para a estimativa das idades dos dentes da megafauna do sítio arqueológico Lagoa Uri de Cima (PE).

Programa ROSY		Programa DATA	
Parâmetros fixos	Parâmetros variáveis	Parâmetros fixos	Parâmetros variáveis
Razão inicial U-234/U-238: assumimos $1,20 \pm 0,20$ (Cheng et al. 2000; Grün, 2009b; Kinoshita et al., 2011)	Dose acumulada (Gy) Radiação cósmica ($\mu\text{Gy}/\text{ano}$)	Razão inicial U-234/U-238: assumimos $1,20 \pm 0,20$ (Cheng et al. 2000; Grün, 2009b; Kinoshita et al., 2011)	Dose acumulada (Gy) Radiação cósmica ($\mu\text{Gy}/\text{ano}$)
Eficiência alfa desprezível devido ao ataque químico realizado nas amostras	Teores de U (ppm), Th (ppm) e K (%) do sedimento, esmalte e dentina.	Eficiência alfa desprezível devido ao ataque químico realizado nas amostras	Profundidade em que a amostra foi coletada (m) Teores de U (ppm) do sedimento, esmalte e dentina.
Densidades (g/cm^3): Sedimento: 2,00 Esmalte: 3,00 Dentina: 2,82 (Valores fornecidos pelo programa)	Teor de água (%) do esmalte, dentina e sedimento Espessuras iniciais (μm) do esmalte e dentina	Perda de radônio Sedimento: 100% Esmalte: entre 0 e 7% (Valores convencionalmente assumidos de acordo com Grün 2009b)	Teores de Th (ppm) e K (%) do sedimento Teor de água (%) da dentina e sedimento (razão umidade em meio molhado pelo meio seco)
Fração de radônio: Sedimento: 1 Esmalte: 0 Dentina: 0 (Valores fornecidos pelo programa)	Espessuras totais removidas no ataque químico do esmalte e dentina (μm) Espessuras removidas de cada lado (externo e interno) do esmalte (μm)	Densidades do esmalte: 2,95 (g/cm^3) (Valor fornecido pelo programa) Não considerando apenas irradiação beta	Espessuras iniciais do esmalte (μm) Espessuras totais removidas no ataque químico do esmalte (μm) Espessuras removidas de cada lado (externo e interno) do esmalte (μm)

3.4. Datação de sedimentos por LOE

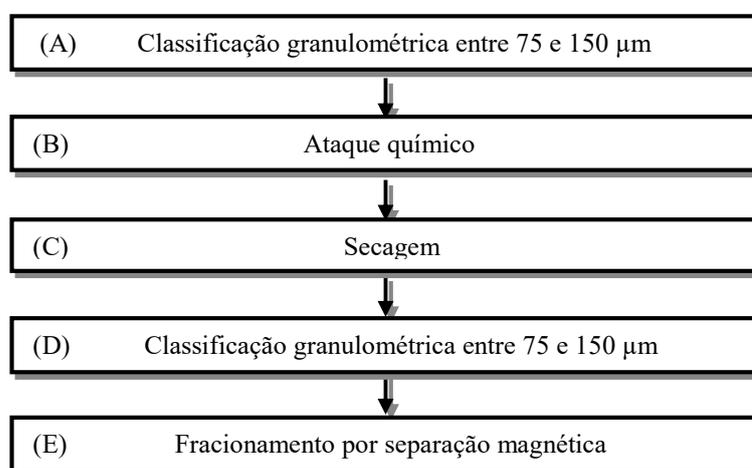
De forma análoga a datação de dentes por espectroscopia RPE, dois parâmetros são requeridos para a determinação das idades de amostras de sedimento através do método da Luminescência Opticamente Estimada (LOE): a dose acumulada, ou paleodose (P) e a taxa de dose anual (TD). A seguir, a metodologia utilizada para a determinação desses parâmetros é descrita.

3.4.1. Determinação da paleodose

3.4.1.1. Preparação das amostras

Para extrair o quartzo presente nas amostras de sedimento, foi adotado o procedimento esquematizado na Figura 38, baseado em diversos trabalhos anteriores (AITKEN, 1998; WINTLE, 1997; SALLUM et al., 2007; TATUMI et al., 2008; ASFORA, 2014). Todo o procedimento foi realizado em salas iluminadas com lâmpadas vermelhas, para evitar a perda do sinal LOE natural das amostras.

Figura 38 – Esquema do procedimento utilizado na preparação das amostras de sedimentos para datação por LOE segundo a técnica da inclusão do quartzo.

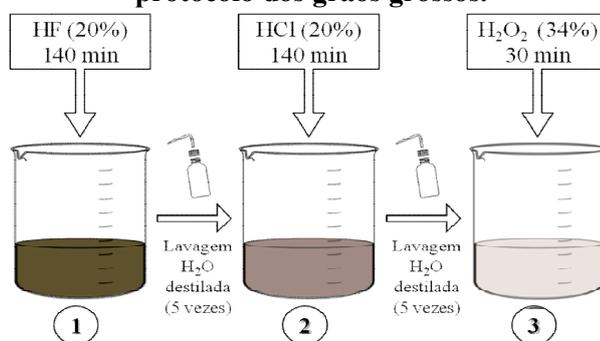


Inicialmente, as amostras coletadas em tubos de PVC foram abertas e selecionada a porção central, garantindo com isso que sedimentos localizados nas extremidades dos tubos, que podem ter sido expostos à luz durante a coleta, não fossem utilizados. Nos fragmentos de concreção, como mencionado anteriormente, as amostras foram obtidas em pontos internos das mesmas, evitando-se utilizar as porções mais superficiais que podem ter sido expostas à luz solar. Em seguida, de modo a potencializar o ataque químico, as amostras foram peneiradas com peneiras Tyler (Figura 38[etapa A]). Para a aplicação do protocolo de grãos grossos, a granulometria na faixa entre 75 e 150 µm foi utilizada. Após a peneiração, o tratamento químico, ilustrado na Figura 39, foi realizado (Figura 38[etapa B]). As amostras peneiradas foram lavadas com água destilada para em seguida receberem a solução contendo ácido fluorídrico (HF)¹⁰. Nesta etapa do tratamento químico, as camadas superficiais dos

¹⁰ Nota de segurança: O ácido fluorídrico é altamente tóxico e corrosivo e pode causar graves riscos à saúde. As normas administrativas relativas às atividades com este tipo de ácido podem ser encontradas na Portaria Nº 13 - D LOG, de 19 de julho de 2006, do Ministério da Defesa do Exército Brasileiro.

grãos de quartzo são removidas, o que permite desconsiderar a contribuição da radiação alfa nos mesmos, simplificando a estimativa da taxa de dose anual. Nessa granulometria (entre 75 e 150 μm), os grãos são suficientemente grandes para não dissolverem totalmente ao ataque químico com HF. O ataque químico com ácido clorídrico (HCl) visa eliminar outros materiais, como o feldspato, que estejam presentes na amostra. Além disso, elimina possíveis fluoretos formados durante o tratamento químico com HF. O peróxido de hidrogênio (H_2O_2) foi utilizado para garantir que toda a matéria orgânica foi eliminada das amostras durante o tratamento químico com HCl (WINTLE, 1997).

Figura 39 – Esquema do tratamento químico utilizado para obtenção de quartzo segundo o protocolo dos grãos grossos.



Fonte: Elaborado pelo Autor.

Após o ataque químico, as amostras foram lavadas com água destilada para remover qualquer vestígio dos ácidos utilizados. Por fim, as amostras foram lavadas com acetona para facilitar a secagem. Todo o procedimento químico foi realizado em uma sala de manuseio iluminada apenas com lâmpadas vermelhas, equipada com capela e exaustor. A secagem (Figura 38 [etapa C]) foi realizada em uma estufa com temperatura controlada a 55 $^{\circ}\text{C}$, por um período de aproximadamente 24h. Após a secagem, as amostras foram mais uma vez peneiradas (Figura 38 [etapa D]), para a obtenção de uma granulometria uniforme, com diâmetro de grãos entre 75 e 150 μm , garantindo, assim, uma maior uniformidade na resposta LOE.

Nesta etapa do processo de preparação das amostras, observou-se em todas as amostras, a presença de uma pequena quantidade de grãos escuros. Uma vez que utilizamos o método de múltiplas alíquotas, a presença desses grãos nas amostras pode vir a interferir na resposta LOE, causando flutuações entre leituras LOE de mesma alíquota. De modo a evitar essa interferência, foi realizada a remoção desses grãos escuros das amostras por meio de fracionamento por separação magnética (Figura 38 [etapa D]). Como mencionado anteriormente, a Lagoa Uri de Cima está inserida no contexto da suíte intrusiva Terra Nova,

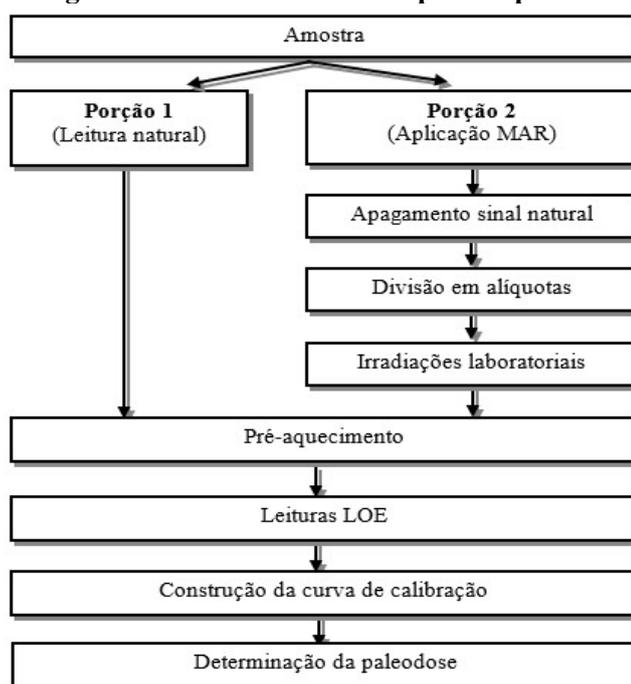
composta por rochas dioríticas (MÜTZENBERG et al., 2013). Essas rochas podem apresentar minerais máficos, a exemplo da biotita e micas, que são ricos em ferro (KLEIN; DUTROW, 2009).

Esse procedimento de separação já foi utilizado com sucesso por Porat (2006). As separações magnéticas foram realizadas no separador magnético isodinâmico Frantz do Laboratório de Tecnologia Mineral (LTM) da UFPE. Para tanto, o local onde encontra-se o separador magnético precisou ser previamente preparado, colocando-se lonas pretas nas janelas, e usando iluminação apenas com lâmpadas vermelhas. Como os grãos são fracamente magnéticos, foi utilizada um corrente de 2A, e repetido o processo de três a cinco vezes a depender da amostra.

3.4.1.2. Datação pelo método de doses regenerativas

Uma vez terminado o processo de preparação das amostras, as paleodoses dos sedimentos foram estimadas através do método de doses regenerativas utilizando múltiplas alíquotas (MAR). O procedimento utilizado para medida da paleodose através do método MAR encontra-se esquematizado na Figura 40. O mesmo foi realizado de tal forma que durante a sua execução as amostras não fossem expostas à luz.

Figura 40 – Fluxograma do procedimento para determinação da paleodose pelo método de doses regenerativas utilizando múltiplas alíquotas.



Uma alíquota de cada amostra, identificada como porção 1, foi separada para a realização da leitura LOE do sinal natural. Essa porção, foi posta em um envelope de alumínio para evitar exposição ao sol. Antes da leitura LOE, foi efetuado um pré-aquecimento em 200°C, com duração de 5 minutos (WINTLE; HUNTLEY, 1998). Para tanto, foi utilizado um forno *Linn High Therm GMBH Werk II*. Após o forno atingir a temperatura desejada, as amostras foram colocadas no forno, onde permaneceram por 5 minutos até serem retiradas do mesmo e resfriarem a temperatura ambiente.

Para a realização das medidas LOE foi utilizada uma leitora projetada e construída pelo grupo GDOIN-DEN/UFPE. Este equipamento consiste de uma fonte luminosa utilizada para a estimulação óptica da amostra, um sistema de detecção da luminescência emitida e conversão em sinal elétrico (fotomultiplicadora), e um sistema eletrônico para registro dos sinais elétricos.

A fonte de estimulação é constituída de 10 LEDs azuis ($\lambda = 470 \pm 40$ nm). Na janela da fotomultiplicadora EMI 9635B há um filtro óptico do tipo U 340. Este filtro possui maior eficiência de absorção em comprimentos de onda acima de 400 nm e possui máxima transmitância a 340 nm. Assim, este filtro bloqueia a luz de estimulação deixando passar apenas a luz emitida pela amostra. Além do filtro U 340, a leitora também possui filtros PB420 revestindo as laterais dos LEDs, colimando a luz emitida para a amostra, potencializando a estimulação. As medidas foram realizadas no modo contínuo de estimulação, com tempo de estimulação de 40 segundos, utilizando uma taxa de aquisição de 150 ms/canal. Para a leitura LOE da amostra 3354 foi necessário usar filtro para reduzir a intensidade LOE em 50%. Para cada amostra da porção 1, foram realizadas três medidas LOE com alíquotas de aproximadamente 15 mg cada, obtidas por meio de acrílico (dosador) que possui um orifício de 2 mm.

Para a obtenção da curva de calibração, que relaciona a leitura LOE com a dose de radiação fornecida em laboratório, através do método de doses regenerativas, o material da porção 2 (Figura 40) teve seu sinal luminescente natural apagado (zeramento). O zeramento do sinal LOE foi realizado expondo as amostras à luz solar. A porção 2 de cada amostra foi colocada em bandejas de alumínio, cobertas com filme permeável (para evitar a perda de massa e contaminação das amostras), e posteriormente deixada ao ar livre, em contato com a luz solar, por cerca de 7 dias. Após o zeramento, verificado através de leitura LOE, a Porção 2 foi dividida em alíquotas menores, e cada alíquota foi colocada em pequenos sacos de papel alumínio, para serem irradiadas com doses conhecidas.

As irradiações foram realizadas no irradiador *Gammacell* do laboratório Gamalab do DEN/UFPE que possui uma fonte de Co-60, emissora de radiação gama, com taxa de dose de 4,364 kGy/hora, em julho de 2013. Para obtenção do equilíbrio eletrônico, as amostras foram posicionadas entre duas placas de acrílico de 5 mm de espessura. As doses fornecidas para cada amostra, encontram-se na Tabela 16.

As medidas LOE das alíquotas das porções 2 foram realizadas nas mesmas condições descritas anteriormente para as alíquotas da porção 1. As curvas de calibração foram construídas a partir dos valores da área sob a curva de decaimento LOE considerando 50% da intensidade máxima da curva de decaimento líquida, obtida após subtração do *background*. O valor do *background* foi considerado como a área sob a curva de decaimento LOE referente aos últimos 5 segundos de estimulação. Para a construção das curvas de calibração, foi utilizado o programa *Microcal Origin*, versão 8.5.

Tabela 16 – Valores das doses fornecidas em laboratório através de fonte de Co-60 para irradiação das amostras de sedimento do sítio arqueológico Lagoa Uri de Cima (PE).

Nº Etiqueta	Doses (Gy)
3305	7,5; 15; 30; 60; 90
3399	7,5; 15; 30; 60; 90
3396	7,5; 15; 30; 60; 90
3378	7,5; 15; 30; 60; 90
3375	20; 40; 60; 80; 120
3371	20; 40; 80; 120; 150
3354	100; 200; 400; 600; 800
3302	100; 300; 400; 500; 650
7902 (P1, P2 e P3)	30; 60; 100; 150; 200
7905 (P1, P2 e P3)	30; 60; 100; 150; 200

3.4.2. Determinação da taxa de dose anual

Como mencionado anteriormente, no caso das amostras de sedimento, a taxa de dose anual (TD) é resultante da contribuição das radiações emitidas pelos radionuclídeos naturais: U, Th e K, presentes nos sedimentos e pela radiação cósmica. Os teores de U, Th e K foram determinados através de espectrometria gama com detector de germânio hiperpuro (GeHP), de forma análoga a realizada nos sedimentos associados as amostras de dentes da megafauna, cujo procedimento encontra-se descrito na Seção 3.3.2.

De forma semelhante à realizada na datação dos dentes da megafauna, assumimos para a estimativa da taxa de dose anual das amostras de sedimento, a radiação cósmica de 0,25 mGy/ano, valor este tido como padrão para amostras coletadas no Brasil (SALLUN et al., 2007).

Uma vez determinados os teores de U, Th e K nas amostras e a radiação cósmica, a Equação (13) foi aplicada para a estimativa das taxas de dose anual.

$$TD \text{ (Gy/ano)} = k_{\beta}[(C_{U-238} \times 0,14273) + (C_{Th-232} \times 0,02762) + (C_{K-40} \times 0,67805)] + (C_{U-238} \times 0,10207) + (C_{Th-232} \times 0,05092) + (C_{K-40} \times 0,20287) + D_c \quad (13)$$

Onde: C_{U-238} , C_{Th-232} e C_{K-40} são, respectivamente, as concentrações de U, Th e K determinadas por espectrometria gama; D_c a radiação cósmica; e K_{β} um fator de atenuação para radiação beta. Segundo a literatura, o valor de K_{β} nas condições adotadas neste estudo (grão de quartzo com diâmetro entre 75 e 150 μm que sofreram ataque químico com HF diluído a 20% por um período entre 60 e 150 min) é aproximadamente 0,90 (MEJDAHL, 1979). Os valores que multiplicam as concentrações são valores padrões de taxa de dose anual para radiações beta e gama (AITKEN, 1985; IKEYA, 1993), apresentados na Tabela 5, considerando a contribuição do gás radônio.

As taxas de dose anuais das amostras de sedimento também foram estimadas através do programa AGE (versão 1999).

3.4.3. Determinação das idades

Após a determinação das paleodoses e das taxas de doses anuais, as idades das amostras de sedimento foram obtidas segundo:

$$\text{Idade (anos)} = \frac{(P \pm Sd_P) \text{ Gy}}{(TD \pm Sd_{TD}) \frac{\text{Gy}}{\text{ano}}} \quad (14)$$

Onde: P e TD são, respectivamente, o valor médio obtido para a paleodose e a taxa de dose anual; e Sd_P e Sd_{TD} são, respectivamente, os desvios padrões da paleodose e taxa de dose anual.

A estimativa do desvio padrão combinado associado ao valor da idade da amostra de sedimento, foi obtido a partir da equação de propagação de erro, aplicada a Equação (14), obtendo-se:

$$U_{idade}(\text{anos}) = \sqrt{\left(\frac{1}{TD}\right)^2 Sd_P^2 + \left(-\frac{P}{TD^2}\right)^2 Sd_{TD}^2} \quad (15)$$

Onde: $\frac{1}{TD}$ e $-\frac{P}{TD^2}$ são, respectivamente, as derivadas parciais da Equação 18 em função da paleodose e taxa de dose anual; e Sd_P e Sd_{TD} os desvios padrão associados a paleodose e a taxa de dose anual, respectivamente.

As idades dos sedimentos do sítio arqueológico Lagoa do Uri de Cima (PE) também foram obtidas através do programa AGE (versão 1999). Para isso, os parâmetros de entrada (fixos e variáveis) apresentados na Tabela 17 foram utilizados.

Tabela 17 – Parâmetros de entrada utilizados no programas AGE para a estimativa das idades dos sedimentos da Megafauna do Sítio Arqueológico Lagoa do Uri de Cima (PE).

Parâmetros fixos	Parâmetros variáveis
Eficiência alfa: para grãos grossos é desprezível devido ao ataque químico realizado nas amostras; Para grãos finos: $0,10 \pm 0,02$ (Valor fornecido pelo programa)	Dose acumulada (Gy)
Considerando atenuação beta	Radiação cósmica ($\mu\text{Gy/ano}$)
Diâmetro dos grãos (μm): grãos grossos: 75 – 150; grãos finos: 20 – 38	Profundidade em que a amostra foi coletada (m)
Espessuras totais removidas no ataque químico dos grãos (μm): 30. Esse valor foi assumido, tomando como referência Aitken (1998) e Wintle (1997)	Teores de U (ppm), Th (ppm) e K (%) do sedimento.
Densidades do quartzo (g/cm^3): 2,55 (Valor fornecido pelo programa)	Teor de água (%) no sedimento (umidade saturada, ou razão umidade em meio molhado pelo meio seco).
Não considerando apenas irradiação alfa/beta	

4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1. Análises preliminares das amostras de sedimento

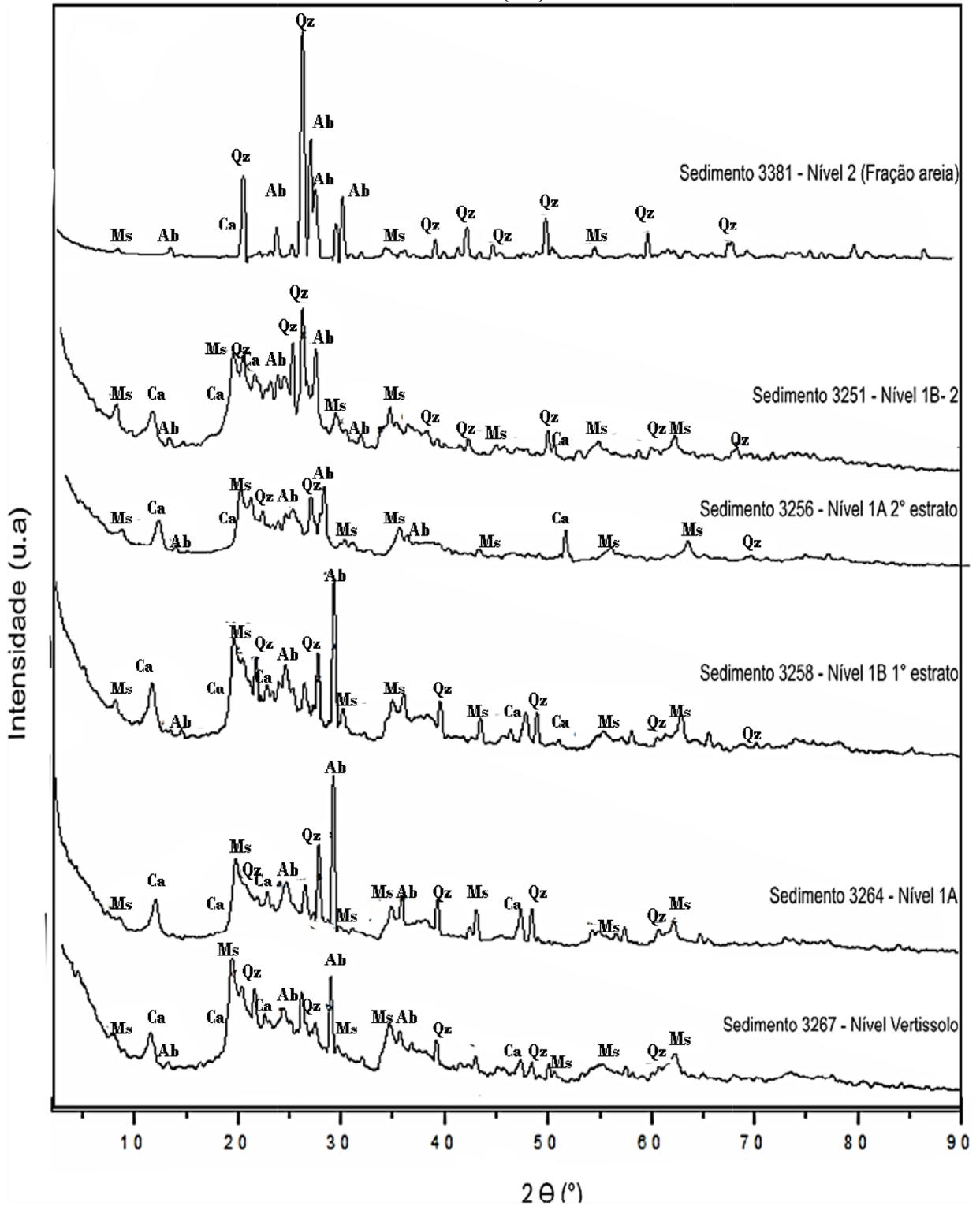
4.1.1. Análise por difração de raios X

A Figura 41 apresenta alguns dos difratogramas de raios X obtidos para as amostras de sedimento do Sítio Arqueológico Lagoa do Uri de Cima. Essas amostras são aquelas coletadas ao longo do perfil estratigráfico da área central: vertissolo (3267), nível 1A (3264), nível 1B 1º estrato (3258), nível 1B 2º estrato (3256), nível 1B-2 (3251), nível 2 (3381). Com exceção da amostra 3381 que foi medida em três frações granulométricas diferentes (areia, entre 2000 e 62 μm ; silte, entre 62 e 4 μm ; e argila, menor que 4 μm), as demais amostras foram medidas na fração granulométrica inferior a 75 μm (200 mesh). Para uma melhor visualização, os difratogramas dessas amostras foram deslocados ao longo do eixo y (intensidade). A partir dos difratogramas obtidos, foram identificadas as fases minerais com base nos padrões difratométricos da ICSD, PDF e COD.

As principais fases minerais identificadas em todas as amostras de sedimento foram a do quartzo alfa, cujos picos principais estão localizados nas posições 2Θ igual a 20,8°, 26,6° e 36,5° e a da albita (feldspato sódico) cujos picos principais estão localizados nas posições 2Θ próximo a 22° e 28°. Picos principais de outros minerais também foram observados nos difratogramas e correspondem aos seguintes minerais: microclínio (feldspato potássico), muscovita, biotita e caulinita. Nos difratogramas da amostra 3381 também foram observados os picos principais da fase mineral da illita, na fração textural silte, e ortoclásio (feldspato potássico), na fração textural argila. A Tabela 18 apresenta um resumo das fases minerais identificadas nos difratogramas dos sedimentos do sítio arqueológico Lagoa Uri de Cima.

De modo a verificar a eficiência do procedimento tratamento químico e separação magnética, realizados na preparação das amostras de sedimentos para datação por LOE realizada neste trabalho, foram realizadas medidas de DRX nas amostras antes e depois do processo de preparação descrito na Seção 3.4.1.1.

Figura 41 – Difratomogramas de raios X de amostras de sedimento do sítio arqueológico Lagoa Uri de Cima (PE).



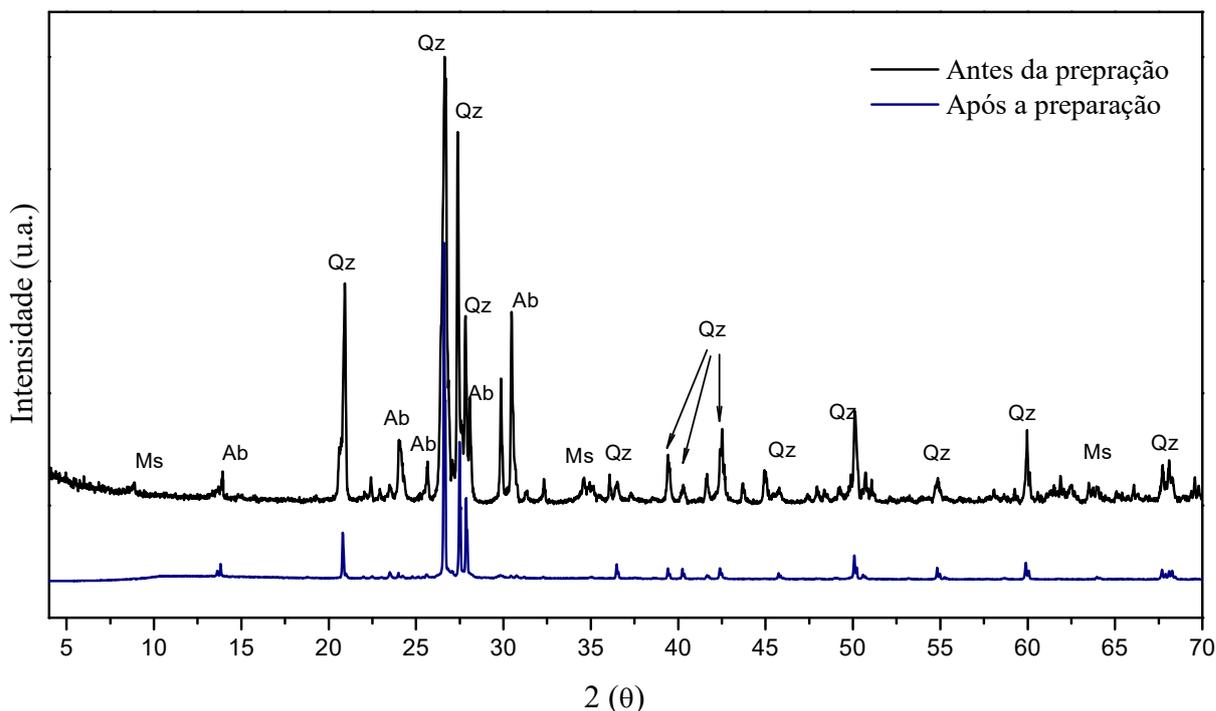
Fases minerais observadas: Qz – Quartzo ICSD#174; Ms - Muscovita ICSD#9650; Ab - Albite ICSD#16745; Ca - Caulinita ICSD#27713..

Tabela 18 – Resumo das principais fases minerais das amostras de sedimento do sítio arqueológico Lagoa Uri de Cima (PE).

Fase Mineral		Amostra de sedimento											
		3267	3264	3258	3256	3251	3381 (Areia)	3381 (Silte)	3381 (Argila)	3302	3354	7902	7905
Quartzo		x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x
Feldspatos	Albita	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x
	Microclíneo	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x
	Ortoclásio								x				x
Micas	Muscovita	x	x	x	x	x	x	x	x				x
	Biotita									x	x	x	
caulinita		x	x	x	x	x			x		x	x	x
Ilita								x					

A Figura 42 apresenta os difratogramas obtidos para a amostra de sedimento 3381, coletada no nível 2 da lagoa. Para uma melhor visualização dos dados, os difratogramas foram deslocados ao longo do eixo y, e normalizados pelos valores de intensidade máxima observados. Observa-se que o processo de preparação da amostra (tratamento químico + fracionamento por separação magnética) foi eficiente, resultando numa amostra constituída essencialmente de quartzo (96%), com a presença de pouca quantidade de albita (2%) e microclínio (2%), ambos feldspatos. Para as demais amostras de sedimentos, também foram observados percentuais de quartzo superiores a 94%, com exceção das amostras 3258 e 3264 que apresentaram percentuais de quartzo de 83% e 88%. Essa quantificação foi obtida através do programa TOPAS da *Bruker*, com indexação dos picos através da biblioteca COD. Apesar dos sedimentos apresentarem uma grande variedade de minerais, após terem sido submetidos ao procedimento de preparação de amostra para obtenção do quartzo decrito anteriormente na Seção 3.4.1.1, as amostras apresentaram um sinal LOE natural estável e de boa relação sinal ruído quando medidas na leitora LOE equipada com Leds azuis (para amostras de quartzo), permitindo o uso dessas amostra para datação por LOE usando cristais de quartzo.

Figura 42 – Difratomogramas da amostra de sedimento 3381 antes e após processo de preparação de amostra para datação através do quartzo.



Fases minerais observadas: Qz-Quartzo ICSD#174; Ms-Muscovita ICSD#9650; Ab-Albita ICSD#16745. Ambas as amostras foram medidas na granulometria inferior a 75 μ m, obtida após trituração e peneiramento.

4.1.2. Análise da umidade

A Tabela 19 apresenta os valores percentuais de umidade atual e saturada obtidos através da metodologia proposta por Aitken (1985) para as amostras de sedimento associadas aos dentes da megafauna, e selecionados para datação por LOE (coletadas em tubos e placas de concreção). Para o estudo da umidade as amostras não passaram por nenhum tratamento químico.

Observa-se, para todas as amostras, que os valores percentuais de umidade atual, são inferiores aos de umidade saturada, que representa a estimativa da umidade no passado. No caso mais extremo, observado para a amostra 3305 coletada no nível mais superficial da lagoa (vertissolo), a umidade atual (9,9%) foi cerca de quatro vezes menor que a umidade saturada (39,5%). Além disso, observa-se variações tanto da umidade atual, como da umidade saturada para um mesmo nível, a depender do local (trincheira) em que a amostra foi coletada. Por exemplo, as amostras 7154 (trincheira leste) e 3371 (trincheira 5), ambas coletadas no nível 2, apresentaram percentuais de umidade atual, respectivamente, de 2,6 e 3,3; enquanto que para umidade saturada esses percentuais foram, respectivamente, 29,0 e 19,1. Em relação a profundidade de coleta, observa-se a diminuição da umidade conforme a profundidade

umenta. Esse comportamento é mais nitidamente observado nos valores percentuais de umidade saturada. Essas variações também refletem o tipo da camada estratigráfica na qual a amostra foi coletada. Por exemplo, as umidades atuais e saturadas do nível 3 onde se encontra a cascalheira cimentada por concreção são bem menores que as umidades observadas no nível 1A onde há um fluxo de lama não canalizado.

Para a datação, tanto das amostras de dentes da megafauna, como das amostras de sedimentos, foram utilizados programas computacionais (ROSY, DATA e AGE) para a estimativa das idades. Nesses programas, é necessário informar a umidade do local onde a amostra foi coletada. Como normalmente a umidade atual não representa a umidade do passado, a exemplo do que foi observado para as amostras de sedimentos do sítio Lagoa Uri de Cima, nesses programas costuma-se utilizar a umidade saturada, ou a razão da umidade saturada pela umidade atual (AITKEN, 1985; GRÜN, 1994). Esses valores percentuais da razão da umidade saturada pela umidade atual são mostrados na Tabela 19. Para as datações realizadas neste trabalho, foi utilizado os valores percentuais da razão da umidade saturada pela umidade atual.

Tabela 19 – Valores percentuais de umidade dos sedimentos do sítio arqueológico Lagoa Uri de Cima (PE).

Tipo de sedimento	Nº etiqueta	Nível estratigráfico	Trincheira	Profundidade (m)	Umidade %		
					Atual	Saturada	Razão (Saturada/Atual)
Sedimentos associados aos dentes da megafauna	7154	2	Leste	1,95	2,6	29,0	11,2
	7793-15	1B-2 (final)	Sul	1,88	1,7	27,4	16,1
	8107	2B	Oeste	2,19	0,6	18,8	31,3
	7938	3 (início)	Norte	1,90	2,3	28,6	12,4
	18351	3	Oeste	2,19	0,5	11,1	22,2
Sedimentos (Coletados em tubos)	3305	Vertissolo	9	Entre 0,00 e 0,60	9,9	39,5	4,0
	3399	1A	9	Entre 0,60 e 1,00	8,7	33,5	3,9
	3396	1B 1º estrato	9	Entre 1,00 e 1,45	9,0	31,0	3,4
	3378	1B 2º estrato	9	Entre 1,45 e 1,70	11,1	30,6	2,8
	3375	1B-2	9	Entre 1,70 e 1,85	6,9	21,9	3,2
	3371	2	5	Entre 1,85 e 2,10	3,3	19,1	5,8
	3354	Rocha	5	Entre 2,30 e 2,45	0,7	9,6	13,7
Placas de concreção	3302	3 (final)	5	Entre 2,10 e 2,30	1,0	15,4	15,4
	7902	3	Leste	Entre 2,10 e 2,30	0,6	14,9	24,8
	7905	3	Leste	Entre 2,10 e 2,30	0,3	13,7	45,7

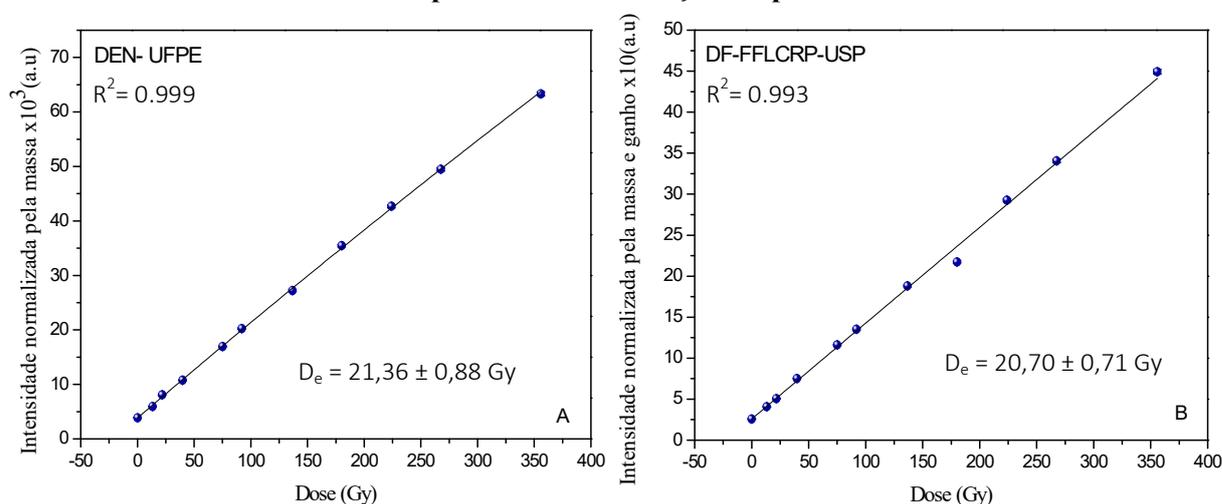
4.2. Datação de dentes da megafauna por espectroscopia RPE

4.2.1. Determinação da dose acumulada

4.2.1.1. Avaliação do procedimento de determinação da dose acumulada

A Figura 43 apresenta as curvas de calibração obtidas para as amostras de esmalte 7154 nos laboratórios do DEN-UFPE (Figura 43[A]) e do DF-FFLCRP-USP (Figura 43[B]). Em ambos os laboratórios, apenas a intensidade da amplitude pico-a-pico T1-B1 do sinal RPE do radical CO_2^- da hydroxyapatita foi utilizada para a construção das curvas de calibração.

Figura 43 – Curvas de calibração obtidas através do método de doses aditivas com ajuste exponencial de saturação simples.



Medidas realizadas nos espectrômetros Bruker EMX10⁺ (A) e Jeol JES-FA200 (B), para a amostra de esmalte do dente de Megafauna 7154 do sítio arqueológico Lagoa Uri de Cima (PE).

Para cada ponto das curvas de calibração apresentadas na Figura 43, foram realizadas três medições e o valor médio e o seu desvio padrão foram representados nos gráficos. Em ambos os laboratórios, as curvas de calibração foram obtidas com o programa *Microcal Origin 8.5* e a função exponencial de saturação simples, anteriormente descrita na Equação (11), foi utilizada para determinar a dose acumulada.

O valor da dose acumulada obtido através destas curvas, e seu desvio-padrão foi de 21,36 ± 0,88 Gy com o espectrômetro Bruker EMX10⁺ (DEN-UFPE), e 20,70 ± 0,71 Gy com o espectrômetro Jeol JES-FA200 (DF-FFLCRP-USP). As fontes de incerteza relacionadas aos valores de dose acumulada são compostas pelas incertezas na irradiação, nas medições de

RPE, flutuação na análise da resposta RPE, variação na massa das alíquota e no ajuste dos pontos a curva.

Os resultados obtidos mostram uma boa concordância na determinação da dose acumulada. Indicando, assim, que a metodologia adotada para a datação dos dentes da megafauna do sítio arqueológico Lagoa Uri de Cima está adequada.

4.2.1.2. Determinação das doses acumuladas das amostras de dente da megafauna do sítio arqueológico Lagoa Uri de Cima (PE)

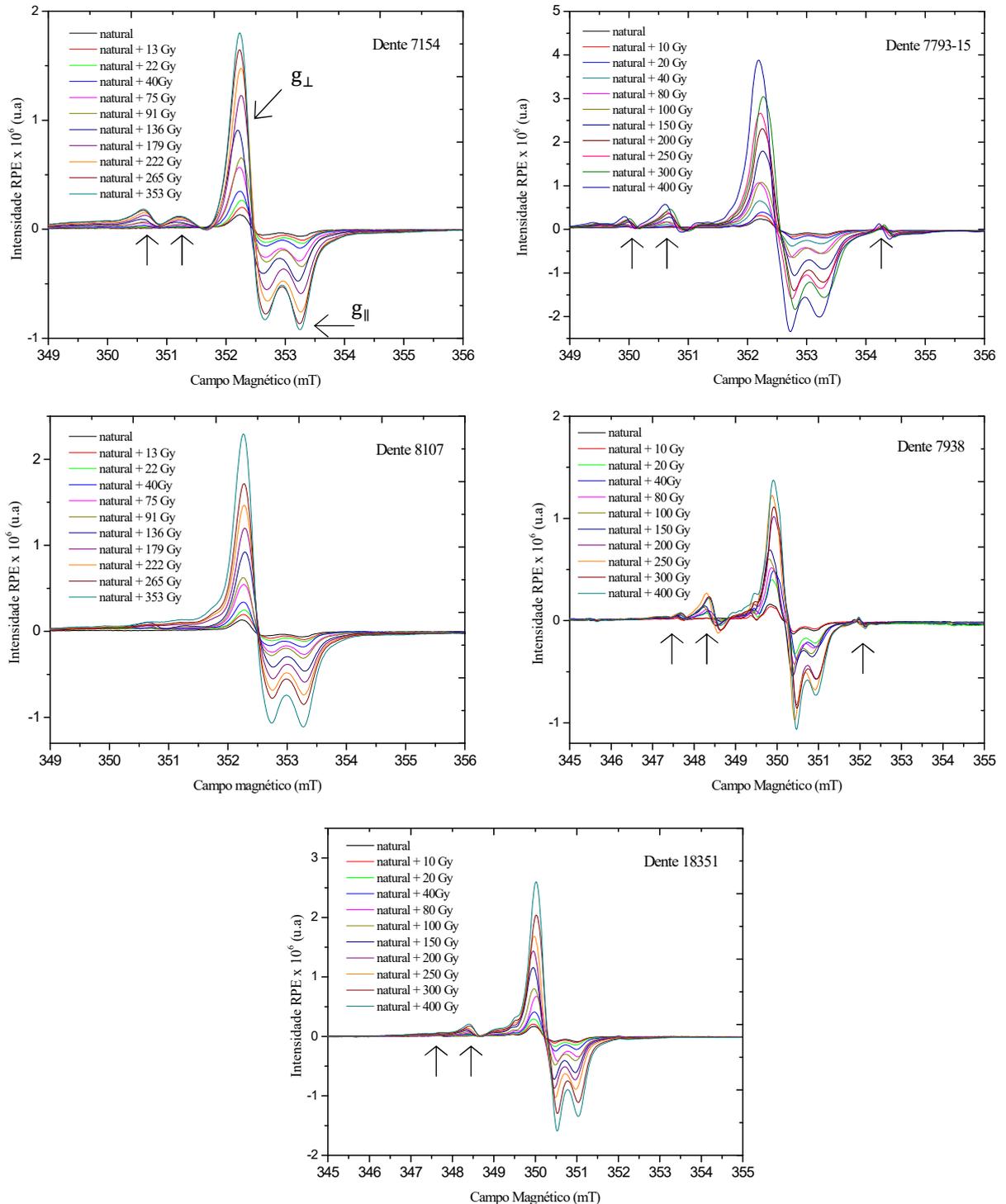
Após a validação da metodologia descrita na Seção 3.3.1.2 para a determinação da dose acumulada, esta metodologia foi aplicada para a determinação da dose acumulada das amostras de esmalte dentário da megafauna do sítio arqueológico Lagoa Uri de Cima, no laboratório do DEN-UFPE. Os espectros RPE em função da dose para cada amostra de esmalte são mostradas na Figura 44.

Em todos os espectros, observa-se o sinal RPE típico do radical CO_2^- formado na hydroxyapatita devido a irradiação. Em todas as amostras esse sinal mostrou-se intenso, com boa relação sinal-ruído, crescente em função da dose adicional de irradiação artificial fornecida com fonte de Co-60, apresentando simetria axial $g_{\perp} = 2,0017$ e $g_{\parallel} = 1.9971$, em concordância com a literatura (IKEYA,1993; JOANNES-BOYAU; GRÜN; 2011; GRÜN et al, 2006).

Nos espectros RPE das amostras 7154, 7793-15, 7938 e 18351, apresentados na Figura 44, também observa-se a presença de sinais de menor intensidade (indicado com setas nos gráficos da Figura 44). Estes sinais, que não interferem no sinal dosimétrico de interesse para datação, neste caso o do radical CO_2^- da HAp, já foram reportados na literatura e foram atribuídos a radicais orgânicos (RHODES;GRÜN, 1991; SKINNER et al., 2000), indicando que o ataque químico com HCl não foi suficiente para eliminar os componentes orgânicos que estavam presentes nas amostras de esmalte.

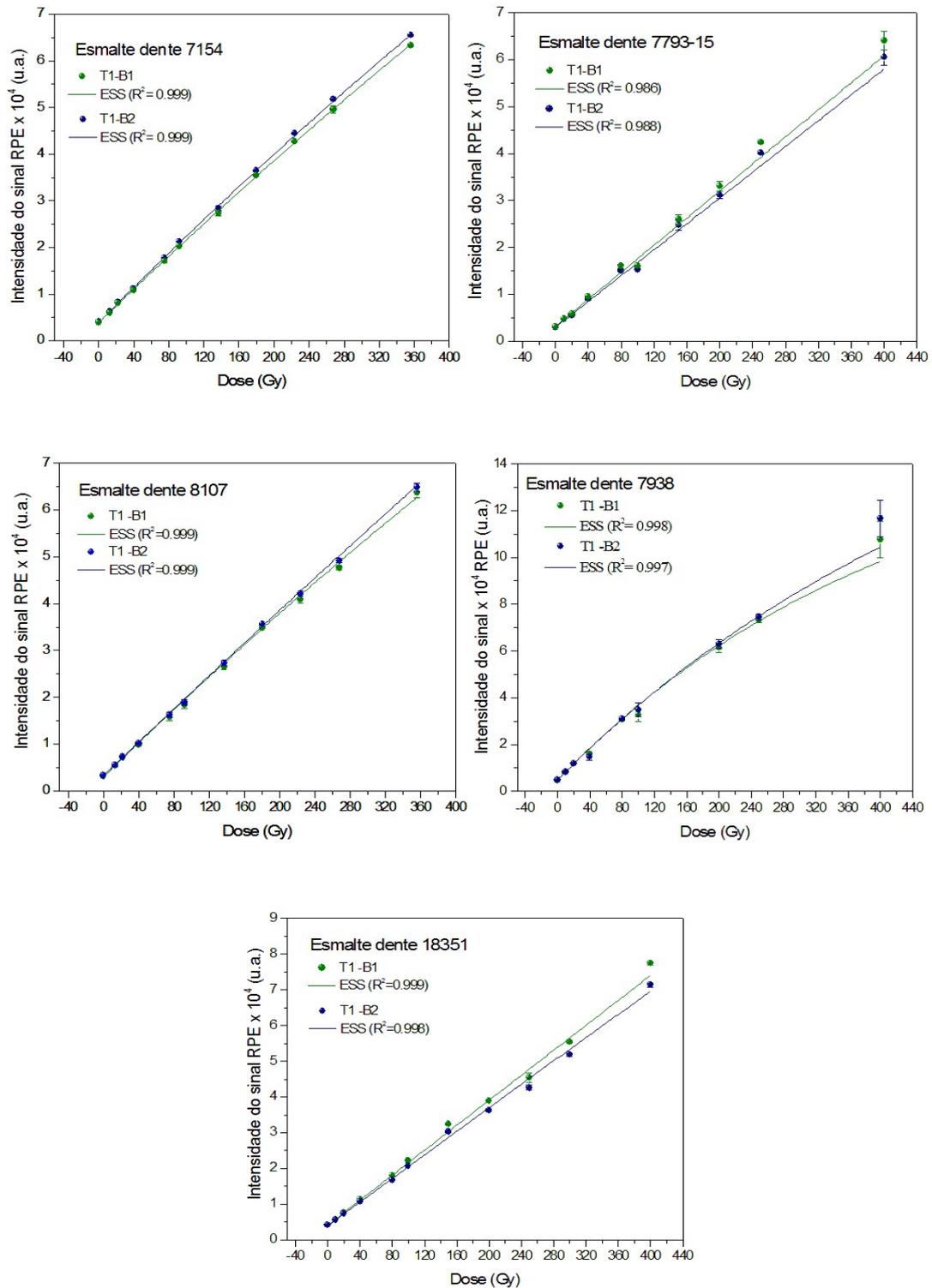
A partir destes espectros RPE foram construídas as curvas de calibração segundo o método de doses aditivas. Para tanto, foram utilizados os parâmetros de medidas de variação das intensidades das amplitudes pico-a-pico T1-B1 e T1-B2 do centro paramagnético CO_2^- da hydroxyapatita, conforme sugere a literatura (GRÜN, 2000; 2002). As curvas de calibração das amostras são mostradas na Figura 45.

Figura 44 – Espectros RPE em função da dose das amostras de esmalte dentário da megafauna do sítio arqueológico Lagoa Uri de Cima (PE).



Cada ponto das curvas de calibração mostradas na Figura 45 correspondem ao valor médio de três leituras RPE e seus respectivos desvios padrão. Estas curvas foram construídas utilizando o programa Origin 8.5. Os ajustes dos pontos das curvas de calibração foram obtidos através da função exponencial de saturação simples (ESS), anteriormente descrita na Equação (11).

Figura 45 – Curvas de calibração obtidas através do método de doses aditivas utilizando as amplitudes pico-a-pico T1-B1 e T1-B2 do sinal RPE do radical CO_2^- da hydroxyapatita para as amostras de esmalte dentário da megafauna do sítio arqueológico Lagoa Uri de Cima (PE).



Os valores de dose acumulada foram então obtidos extrapolando as curvas de calibração no eixo de doses (eixo x), na condição $y=0$ (IKEYA, 1993; GRÜN, 2009). Os valores de dose acumulada obtidos são mostrados na Tabela 20. Com exceção das amostras 8107 e 18351, os valores de dose acumulada obtidos através do sinal RPE T1-B1 são maiores que os obtidos com o sinal RPE T1-B2. As maiores diferenças entre os valores de dose acumulada foram obtidas para as amostras: 8107, cerca de 13%; e 7938, 11%. Mesmo assim, levando-se em consideração os desvios padrão das medidas, observa-se que os resultados obtidos para dose acumulada utilizando esses dois sinais RPE são semelhantes, tendo sido os menores valores de dose acumulada obtidos para a amostra 7938, enquanto que os maiores foram para a amostra 18351.

Tabela 20 – Valores de dose acumulada obtidos para as amostras de esmalte dentário da megafauna do sítio arqueológico Lagoa Uri de Cima (PE).

Nº Etiqueta	Trincheira	Nível	Profundidade (m)	Dose Acumulada (Gy)	
				Amplitude pico-a-pico T1-B1	Amplitude pico-a-pico T1-B2
7154	Leste	2	1,95	20,96 ± 0,54	20,53 ± 0,83
7793-15	Sul	Final 1B-2	1,88	22,18 ± 2,78	21,81 ± 2,21
8107	Oeste	2B	2,19	16,31 ± 1,28	18,54 ± 1,03
7938	Norte	Início 3	1,90	16,06 ± 0,74	14,25 ± 1,24
18351	Oeste	3	2,19	23,66 ± 1,86	23,97 ± 1,25

4.2.2. Determinação da taxa de dose anual

Na Tabela 21 são apresentadas as concentrações de U-238, Th-232 e K-40 dos sedimentos coletados junto com os dentes da megafauna, obtidos através da análise por espectrometria gama. Para todas as amostras, as concentrações de Th-232 são maiores do que as de K-40 e U-238. Entre os sedimentos, observa-se uma variação das concentrações de U-238, Th-232 e K-40 de, respectivamente: 17%, 27% e 26%. Isto mostra que existe uma heterogeneidade da disposição desses radionuclídeos no solo da Lagoa Uri de Cima.

Na Tabela 22 são apresentadas as concentrações de U-238, Th-232 e K-40 dos esmaltes e dentinas dos dentes da megafauna, obtidas através de análise por ativação neutrônica. Observa-se que os teores de urânio nas dentinas são maiores que os teores de urânio do esmalte. Provavelmente, isto ocorreu devido ao fato de que a dentina apresenta uma porosidade em sua estrutura, que não é encontrada no esmalte, por onde ocorre mais

facilmente a absorção e incorporação do urânio neste tecido (GRÜN, 2006; SKINNER; 2011). Teores de urânio na dentina maiores que os teores de urânio no esmalte são comumente reportados em trabalhos de datações de animais da megafauna (DUVAL et al., 2011; GRÜN et al., 2006; KINOSHITA et al., 2013;2014). Em relação aos teores de urânio, tanto no esmalte como na dentina, os teores de tório e potássio são menores, ou as concentrações estavam abaixo do limite de detecção da técnica de AAN.

Tabela 21 – Concentrações de U-238, Th-232 e K-40 determinadas através de espectrometria gama para as amostras de sedimento associadas aos dentes da megafauna do sítio arqueológico Lagoa Uri de Cima (PE)

Nº Etiqueta	Trincheira	Nível	Profundidade (m)	Sedimento		
				U-238 (ppm)	Th-232(ppm)	K-40 (%)
7154	Leste	2	1,95	0,754 ± 0,037	5,121 ± 0,200	1,860 ± 0,030
7793-15	Sul	Final 1B-2	1,88	0,990 ± 0,087	8,814 ± 0,701	2,108 ± 0,218
8107	Oeste	2B	2,19	0,699 ± 0,197	6,001 ± 0,285	2,258 ± 0,02
7938	Norte	Início 3	1,90	0,923 ± 0,087	5,061 ± 0,070	1,028 ± 0,018
18351	Oeste	3	2,19	1,062 ± 0,015	5,017 ± 0,050	1,807 ± 0,023

Tabela 22 – Concentrações de U-238, Th-232 e K-40 determinadas através de análise por ativação neutrônica para as amostras de esmalte e dentina dos dentes da megafauna do sítio arqueológico Lagoa Uri de Cima (PE).

Nº Etiqueta	Trincheira	Nível	Profundidade (m)	Esmalte			Dentina		
				U-238 (ppm)	Th-232 (ppm)	K-40 (%)	U-238 (ppm)	Th-232 (ppm)	K-40 (%)
7154	Leste	2	1,95	0,21	0,11	0,03	16,08	0,05	0,01
7793-15	Sul	Final 1B-2	1,88	0,97	n.d	n.d	45,12	0,03	0,03
8107	Oeste	2B	2,19	0,21	n.d	n.d	15,76	n.d	n.d
7938	Norte	Início 3	1,90	0,17	n.d	n.d	19,99	n.d	n.d
18351	Oeste	3	2,19	0,07	0,71	0,06	46,32	n.d	n.d

n.d. = não detectado. Concentração abaixo do limite de detecção da técnica.

Na Tabela 23 são apresentados os valores de radiação cósmica corrigidos pela profundidade, de acordo com Prescott e Hutton (1994), já anteriormente descrita na Seção 2.2.3.2. Foi assumido o valor de 250 µGy/ano, que representa a média entre os valores experimentais e teórico de radiação cósmica (na superfície, 0m de profundidade) medidos no Brasil (SALLUN et al., 2007). Observa-se que conforme a profundidade de coleta aumenta, a radiação cósmica diminui. Esta correção da radiação cósmica é essencial para a datação realizada através do programa ROSY, uma vez que neste programa, nenhum valor de

profundidade de coleta é fornecido. Ao contrário do programa DATA, onde a correção da radiação cósmica é realizada pelo próprio programa, ao informarmos a profundidade de coleta e o valor de radiação cósmica na superfície (0m de profundidade).

Tabela 23 – Taxas de dose anual obtidas através dos programas ROSY e DATA para as amostras de dentes da megafauna do sítio arqueológico Lagoa Uri de Cima (PE).

Nº Etiqueta	Trincheira	Nível	h (m)	Radiação Cósmica (µGy/ano)	Taxa de dose anual (µGy/ano)				
					Programa ROSY			Programa DATA	
					Captação Precoce (CP)	Captação Linear (CL)	Captação Combinada (CC)	Captação Precoce (CP)	Captação Linear (CL)
7154	Leste	2	1,95	134,26	1036± 33	961± 25	1031± 33	1060 ± 55	1015 ± 54
7793-15	Sul	Final 1B-2	1,88	135,35	1412± 99	1248± 82	1350± 101	1492 ± 76	1336 ± 68
8107	Oeste	2B	2,19	129,15	993± 36	952± 33	980± 35	1079 ± 54	1027 ± 54
7938	Norte	Início 3	1,90	135,35	1229 ± 116	1070 ± 100	1221 ± 116	1323 ± 57	1161 ± 54
18351	Oeste	3	2,19	129,15	1759 ± 211	1450 ± 145	1755 ± 211	1743 ± 139	1481 ± 98

h: profundidade.

Na Tabela 23 também são apresentados os valores de taxas de dose anual (TD) obtidos através desses dois programas, levando-se em consideração os diferentes modelos de captação do urânio. Observa-se para um mesmo modelo de captação de urânio, que apesar dos programas ROSY e DATA usarem metodologias diferentes para o cálculo da TD e estimativa das idades, valores semelhantes de TD são obtidos através desses dois programas. Em ambos os programas, observa-se que os valores de TD obtidos com o modelo de captação de urânio precoce, são sempre maiores que os obtidos para o modelo de captação linear. No caso do programa ROSY, os valores de TD obtidos através do modelo de captação combinado (considerando uma captação precoce para a dentina e linear para o esmalte) são próximos dos obtidos através do modelo precoce. Também observa-se que apesar das amostras 8107 e 18351 terem sido coletadas numa mesma profundidade da trincheira oeste, os valores de taxa de dose anual são bem diferentes, para todos os modelos de captação de urânio avaliados, em ambos os programas, refletindo a heterogeneidade da disposição dos radionuclídeos no solo da lagoa; em acordo com os resultados da Tabela 21.

4.2.3. Determinação das idades

Os resultados das datações das amostras de dentes da megafauna obtidos através dos programas ROSY e DATA, levando-se em consideração os modelos de captação de urânio precoce (CP), linear (CL) e combinado (CC), são apresentados na Tabela 24. Para cada modelo de captação de urânio considerado, em ambos os programas, foram estimadas duas idades, que foram obtidas a partir dos valores de dose acumulada determinados através dos parâmetros de amplitudes pico-a-pico T1-B1 e T1-B2 do sinal RPE das amostras, apresentados na Tabela 24.

Tabela 24 – Resultados das datações obtidas através dos programas ROSY e DATA para as amostras de dentes da megafauna do sítio arqueológico Lagoa Uri de Cima (PE).

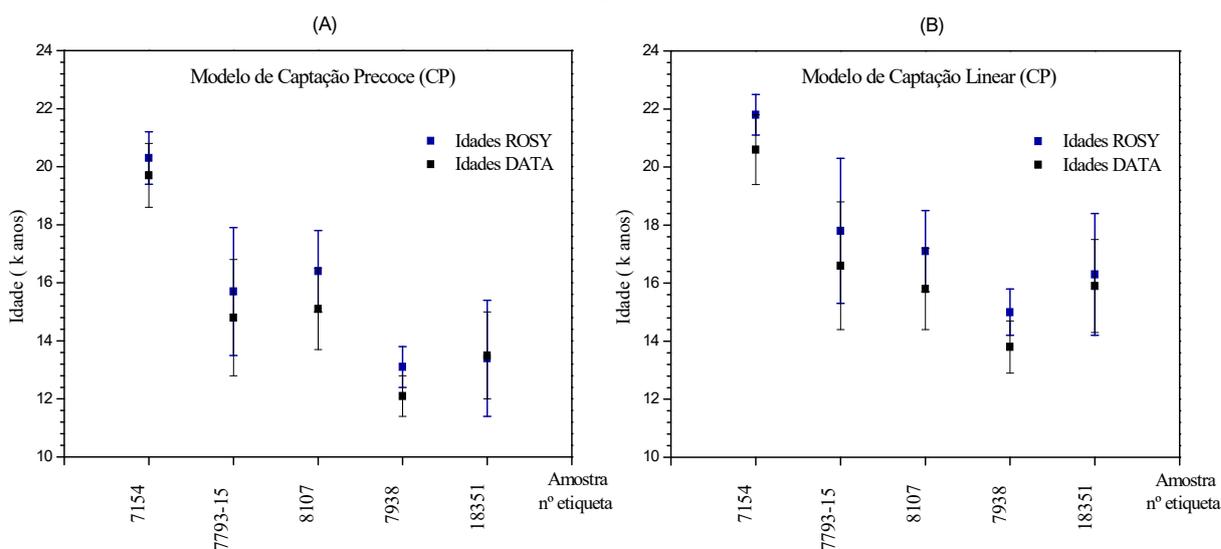
Nº Etiqueta e Espécie	Trincheira	Nível	Prof. (m)	IDADE (k anos)				
				Programa ROSY			Programa DATA	
				Captação Precoce (CP)	Captação Linear (CL)	Captação Combinada (CC)	Captação Precoce (CP)	Captação Linear (CL)
7154 <i>Hippidion bonaerensis</i> (Ameghino, 1907)	Leste	2	1,95	T1-B1: 20,3 ± 0,9	T1-B1: 21,8 ± 0,7	T1-B1: 20,3 ± 0,8	T1-B1: 19,7 ± 1,1	T1-B1: 20,6 ± 1,2
				T1-B2: 19,8 ± 1,0	T1-B2: 21,3 ± 0,9	T1-B2: 19,9 ± 1,0	T1-B2: 19,3 ± 1,2	T1-B2: 21,1 ± 1,3
7793-15 <i>Toxodontidae</i>	Sul	Final 1B-2	1,88	T1-B1: 15,7 ± 2,2	T1-B1: 17,8 ± 2,5	T1-B1: 16,4 ± 2,4	T1-B1: 14,8 ± 2,0	T1-B1: 16,6 ± 2,2
				T1-B2: 15,4 ± 1,8	T1-B2: 17,5 ± 2,1	T1-B2: 16,2 ± 1,9	T1-B2: 14,6 ± 1,6	T1-B2: 16,3 ± 1,8
8107 <i>Toxodontidae</i>	Oeste	2B	2,19	T1-B1: 16,4 ± 1,4	T1-B1: 17,1 ± 1,4	T1-B1: 16,4 ± 2,4	T1-B1: 15,1 ± 1,4	T1-B1: 15,8 ± 1,4
				T1-B2: 18,7 ± 1,2	T1-B2: 19,5 ± 1,2	T1-B2: 16,2 ± 1,9	T1-B2: 17,1 ± 1,2	T1-B2: 18,0 ± 1,3
7938 <i>Haplomastodon waringi</i> (Holland, 1920)	Norte	Início 3	1,90	T1-B1: 13,1 ± 0,7	T1-B1: 15,0 ± 0,8	T1-B1: 13,1 ± 0,8	T1-B1: 12,1 ± 0,7	T1-B1: 13,8 ± 0,9
				T1-B2: 11,6 ± 1,1	T1-B2: 13,3 ± 1,2	T1-B2: 11,7 ± 1,1	T1-B2: 10,8 ± 1,0	T1-B2: 12,2 ± 1,2
18351 <i>Haplomastodon waringi</i> (Holland, 1920)	Oeste	3	2,19	T1-B1: 13,4 ± 2,0	T1-B1: 16,3 ± 2,1	T1-B1: 13,5 ± 1,9	T1-B1: 13,5 ± 1,5	T1-B1: 15,9 ± 1,6
				T1-B2: 13,6 ± 1,8	T1-B2: 16,5 ± 1,9	T1-B2: 13,7 ± 1,8	T1-B2: 13,7 ± 1,3	T1-B2: 16,1 ± 1,3

Em relação as idades estimadas pelo programa ROSY, observa-se que as idades obtidas através do modelo CL são cerca de 7% maiores que as obtidas através dos modelos CP e CC. Esse comportamento também foi observado nas idades estimadas pelo programa DATA, onde as idades obtidas com o modelo CL são cerca de 4% maiores que as obtidas com o modelo CP. Com exceção da amostra 7793-15, os valores obtidos para as idades através dos modelos CP e CC são iguais ou próximos, a exemplo da amostra 7154. Essas diferenças observadas entre as idades, refletem as diferenças existentes na forma de calcular as idades

através desses modelos nos programas (BRENNAN et al., 1999; GRÜN, 2009b). Portanto, nas datações de dentes por RPE utilizando os programas ROSY e DATA, é comum idades obtidas através do modelo CL serem maiores que as idades obtidas através dos modelos CP e CC (GRÜN et al., 2006; KINOSHITA et al.; 2014).

A Figura 46 apresenta a comparação das idades, simuladas com os valores de dose acumulada T1-B1, obtidas através dos programas ROSY e DATA. Para as amostras 7154, 7793-15, 8107 e 7938, observa-se que as idades ROSY são sistematicamente maiores que as idades DATA, tanto para o modelo CP (Figura 46[A]), como para o modelo CL (Figura 46[B]), sendo a maior diferença encontrada para a amostra 8107, que é de cerca de 8%, em ambos os modelos. Para a amostra 18351, as idades ROSY são cerca de 1% menores que as idades DATA para o caso do modelo CP, e cerca de 2% maiores para o caso do modelo CL.

Figura 46 – Comparação das idades ROSY e DATA para as amostras para as amostras de dentes da megafauna do sítio arqueológico Lagoa Uri de Cima (PE).

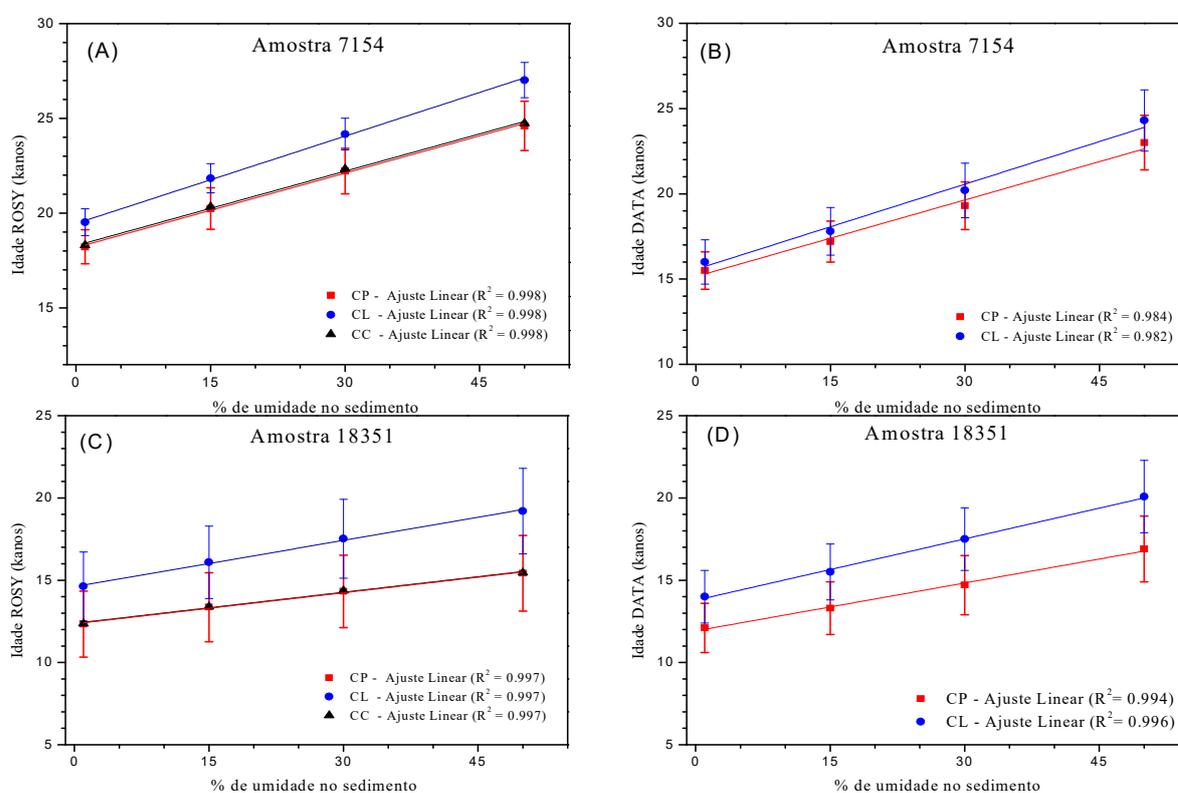


Uma vez que as amostras foram coletadas em profundidades muito próximas, diferença de 31 cm entre a maior e menor profundidade de coleta, e levando-se em consideração que as ossadas dos animais da megafauna são muito maiores que essa diferença, não se observa uma relação das idades com a profundidade em que as amostras foram coletadas. Por exemplo, a idade estimada para a amostra 7154, coletada numa profundidade de 1,95m, é maior que a da amostra 8107 e 18351, ambas coletadas numa profundidade de 2,19m.

Em relação a influência da umidade do solo para as idades das amostras de dentes da megafauna do sítio Lagoa Uri de Cima estimadas através desses programas, observa-se que

quando a amostra de dente possui esmalte com espessuras maiores, a exemplo das amostras 7154, 7793-15 e 8107, essa influência é significativa para a faixa de umidade abaixo de 20% (Figura 47[A] e [B]). Enquanto que para amostras com espessuras de esmalte menores, como as amostras 7938 e 18351, essa influência não é significativa, mesmo variando-se o percentual de umidade de 1 a 50 (Figura 47[C] e [D]), Comportamento esse, semelhante ao observado por Skinner (2011). Na Figura 47 são mostrados gráficos obtidos através da simulação de valores de umidade (variando de 1 a 50%, num caso mais extremo de saturação) em função da idade, em ambos os programas, para as amostras 7154 (espessura esmalte maior) e 18351 (espessura esmalte menor).

Figura 47 – Idade versus umidade do sedimento para as amostras de dentes da megafauna 7154 e 18351 do sítio arqueológico Lagoa Uri de Cima (PE).



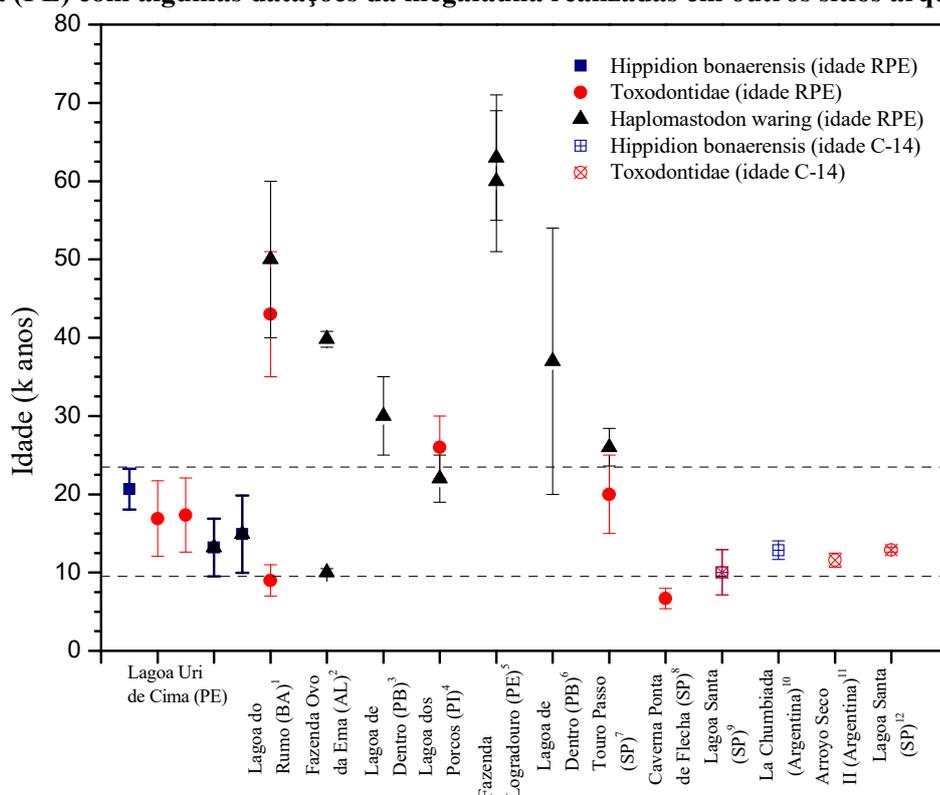
Em relação as espécies da megafauna, as idades encontradas neste trabalho estão dentro das aceitas para a época em que esses animais habitaram o planeta (OWEN-SMITH, 1999; FAURE; GUÉRIN, 2013), tendo sido as maiores e menores idades estimadas, respectivamente, para a espécie: *Hippidion bonaerensis*: $20,3 \pm 0,9$ kanos (CP), $21,8 \pm 0,7$ kanos (CL), $20,3 \pm 0,8$ kanos (CC); e *Haplomastodon waring*: $13,1 \pm 0,7$ kanos (CP), $15,0 \pm 0,8$ kanos (CL), $13,1 \pm 0,8$ kanos (CC). Em relação a espécie *Haplomastodon waring*, os dentes de megafauna datados neste trabalho, possivelmente, são pertencentes aos últimos

animais dessa espécie, que habitaram a região da Lagoa Uri de Cima na época de transição do Pleistoceno para o Holoceno, considerada como o momento em que a megafauna se extinguiu do planeta, seja por mudanças climáticas ou ação do homem (HAYNES, 2009; HUBBE et al., 2013).

Os resultados das datações obtidos neste trabalho representam as primeiras idades para a megafauna do sítio Lagoa do Uri de Cima, contribuindo para o melhor entendimento de como esses animais se deslocavam no território sul americano e interagem com o paleoambiente. Além disso, como os fósseis dos animais da megafauna foram encontrados em níveis estratigráficos onde também foram encontrados vestígios líticos de natureza antrópica, fornece um marco temporal para uma possível coexistência com grupos humanos pretéritos na região do semiárido do Nordeste, coexistência esta já observada anteriormente em outros sítios do Nordeste (GUERIN, 1991;1993).

A Figura 48 apresenta uma comparação dos resultados das datações do sítio Lagoa Uri de Cima com outros trabalhos de datação de dentes da megafauna realizados em outros sítios. Como pode ser observado, as idades encontradas para a megafauna do sítio Lagoa Uri de Cima estão dentro do alcance das idades reportadas nestes trabalhos. O espécime de *Hippidion bonaerensis* do sítio Lagoa Uri de Cima é mais antigo que o espécime datado no sítio argentino La Chumbiada, cuja idade obtida através da técnica do C-14 foi de 13 ± 1 mil anos (SCANFERLA et al., 2013). Em relação a espécie *Haplomastodon waring*, observa-se que as idades encontradas para os dois espécimes do sítio Lagoa Uri de Cima estão entre as idades mínimas ($10 \pm 0,5$ mil anos) e máximas (60 ± 9 e 63 ± 8 mil anos) reportadas nos sítios Fazenda Ovo da Ema (AL) e Fazenda Logradouro(PE), respectivamente (KINOSHITA et al., 2014). Em relação aos dois espécimes da família *Toxodontidae*, as idades encontradas são maiores que as observadas nos sítios Lagoa do Rumo(BA) (KINOSHITA et al., 2014) e Caverna Ponta da Flecha (SP) (BAFFA et al., 2000), que foram de 9 ± 2 mil anos e $6,7 \pm 1,3$ mil anos, respectivamente.

Figura 48 – Comparação das idades dos animais da megafauna do sítio arqueológico Lagoa Uri de Cima (PE) com algumas datações da megafauna realizadas em outros sítios arqueológicos.



Fonte: Elaborada pelo autor, baseada em: 1, 2, 3, 4 e 5 – KINOSHITA et al., 2014; 6 – KINOSHITA et al., 2005; 7 – KERBER et al., 2011; 8 – BAFFA et al., 2000; 9 – PEYRE et al., 1998; 10 – SCANFERLA et al., 2013; 11 – POLITIS et al., 1995; 12 – NEVES et al., 2007.

4.3. Datação de sedimentos por LOE

4.3.1. Determinação da paleodose

Inicialmente, foram realizadas as leituras LOE na condição natural para todas as amostras de sedimentos, tanto as que foram coletadas em tubos, como as provenientes das placas de concreção. Observou-se que todas as amostras apresentavam um sinal LOE natural do quartzo mensurável, com boa relação sinal ruído. A partir disso, foi possível realizar a datação dessas amostras através do protocolo de doses regenerativas, descrito anteriormente na Seção 3.4.1.2. As curvas de decaimento LOE, tanto para a condição natural, como para as alíquotas que foram irradiadas com doses artificiais, são mostradas na Figura 49, para as amostras de sedimentos coletadas em tubos, e na Figura 50, para alguns dos sedimentos coletados em pontos das placas de concreção. Como esperado, a intensidade LOE da amostra

3354 (Figura 49[G]), coletada no nível estratigráfico mais profundo (nível rocha), foi maior que as intensidades LOE das amostras coletadas em níveis mais superficiais, tendo sido necessário utilizar um filtro de 50% para reduzir a intensidade LOE dessa amostra.

Figura 49 – Curvas de decaimento LOE natural e em função da dose para as amostras de sedimento do Sítio Arqueológico Lagoa do Uri de Cima (PE).

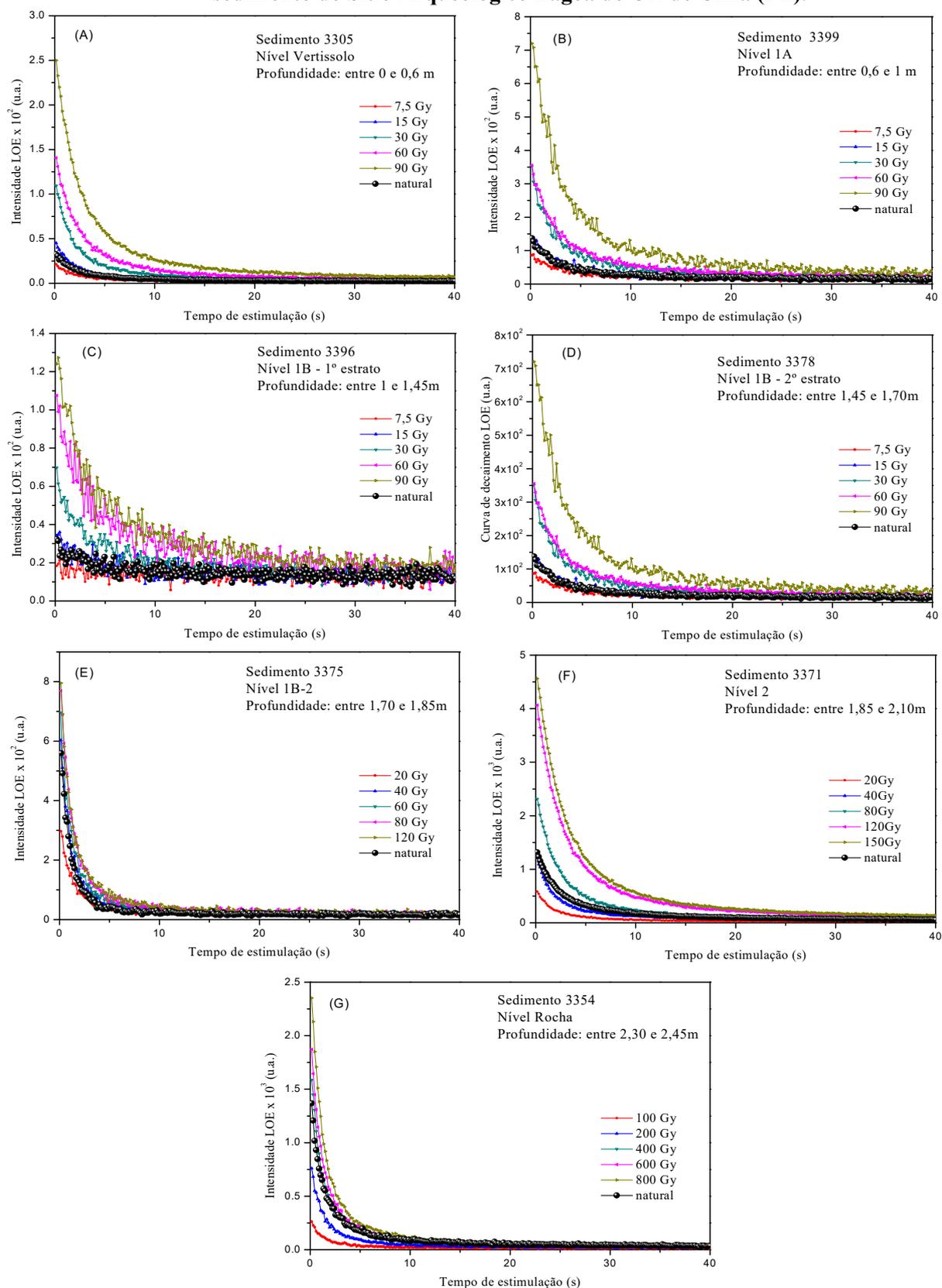
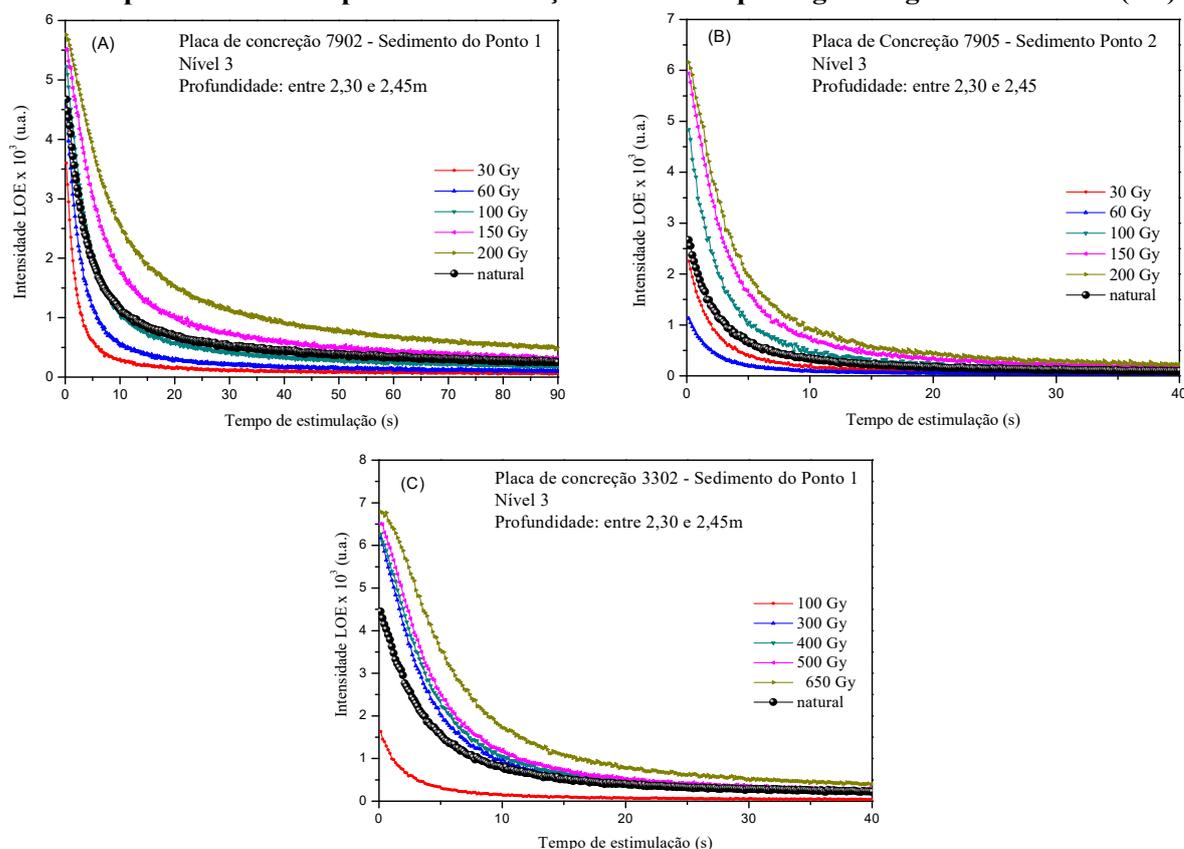


Figura 50 – Curvas de decaimento LOE natural e em função da dose para as amostras de sedimento provenientes das placas de concretção do Sítio arqueológico Lagoa Uri de Cima (PE).



A partir das curvas de decaimento LOE foram construídas as curvas de calibração segundo o método de doses regenerativas, conforme protocolo descrito na Seção 3.4.1.2. As curvas de calibração destas amostras são mostradas na Figura 51, para as amostras de sedimentos coletadas em tubos, e Figura 52, para as amostras de sedimento provenientes das placas de concretção. Os ajustes dos pontos das curvas de calibração foram obtidos através de funções exponenciais, com exceção das amostras 3371 e 3354, cujo ajuste foi obtido através de funções lineares. Após os ajustes dos pontos, o valor médio das leituras LOE natural das amostras foi interpolado nas curvas de calibração para a determinação da paleodose.

Conforme apresentado no item 3.4.1.2, a determinação da paleodose foi realizada utilizando-se o protocolo das múltiplas alíquotas, que apesar de serem provenientes de uma mesma amostra, diferem entre si, pois, os grãos de quartzo podem apresentar sensibilidades diferente ao serem estimulados opticamente. Além disso, devido a natureza mineralógica complexa dos sedimentos da Lagoa Uri de Cima, o que não permitiu a obtenção de amostras de quartzo puro após o procedimento de preparação das amostras, uma alíquota pode apresentar uma quantidade maior ou menor de quartzo mesmo possuindo a mesma massa.

Figura 51 – Curvas de calibração obtidas através do método de doses regenerativas para as amostras de sedimento do sítio arqueológico Lagoa Uri de Cima (PE).

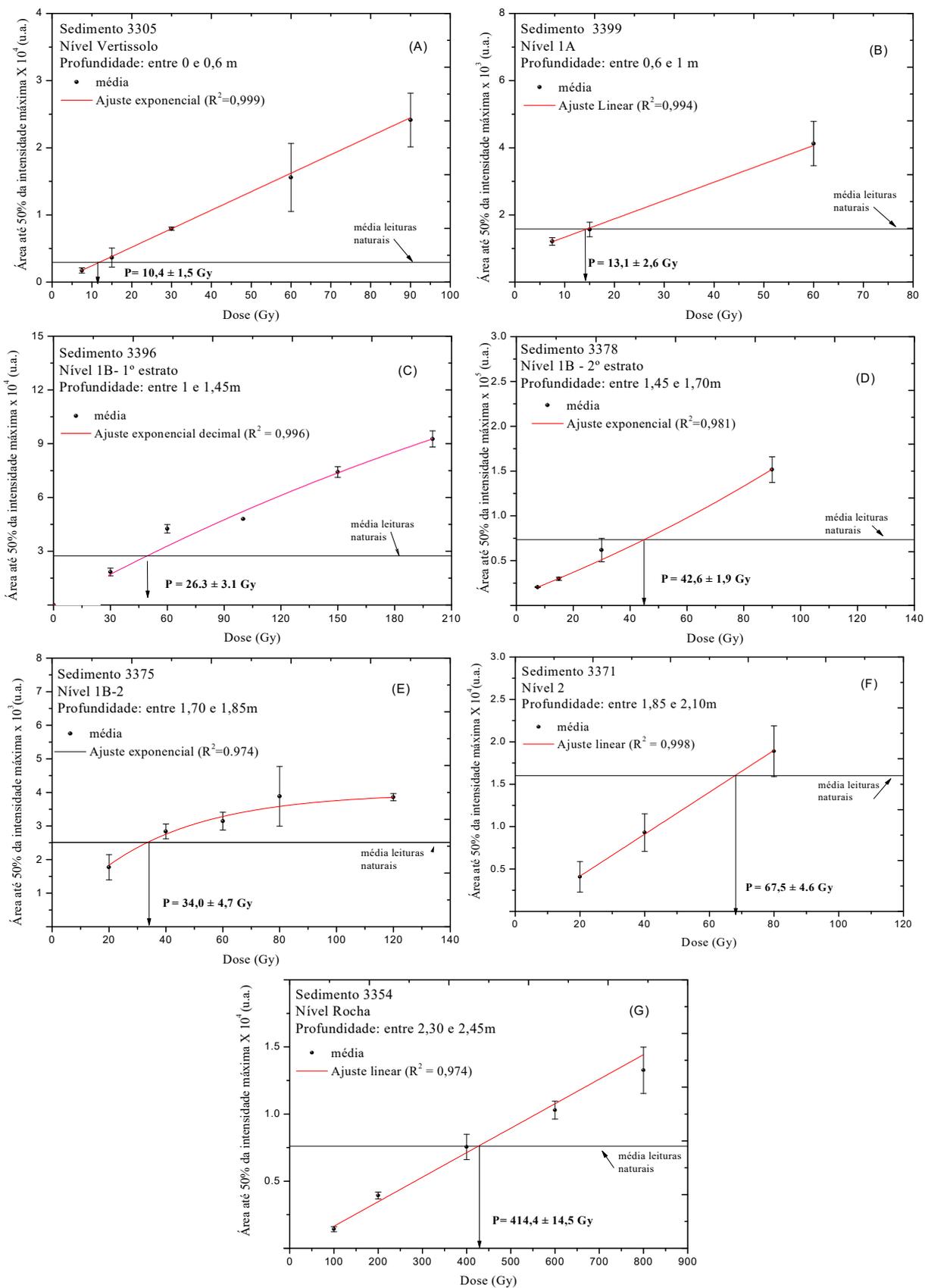
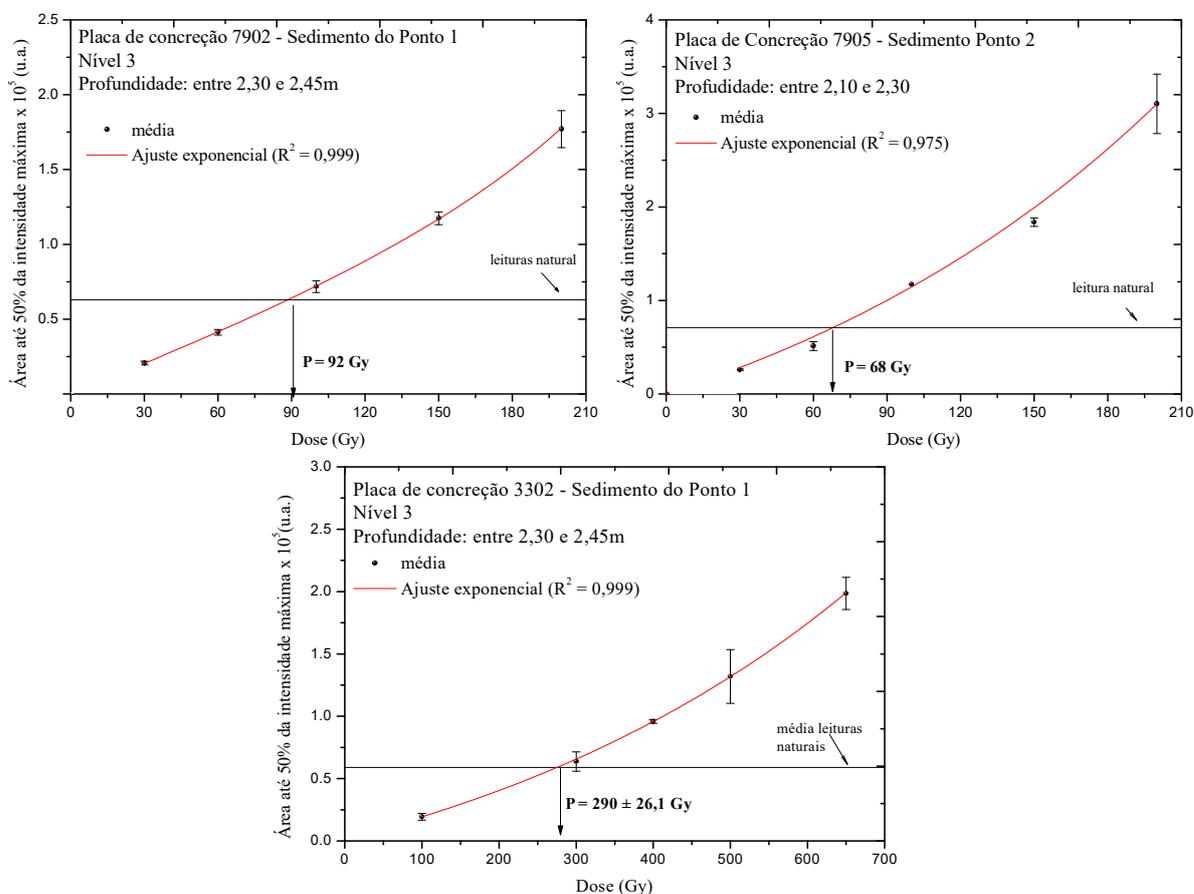


Figura 52 – Curvas de calibração obtidas através do método de doses regenerativas para as amostras de sedimento provenientes das placas de concreção do sítio arqueológico Lagoa Uri de Cima (PE).



Consequentemente, dispersões grandes entre as medidas foram observadas entre as medidas das alíquotas, a exemplo da amostra 3305 (Figura 51[A]).

A quantidade de amostra foi insuficiente para os sedimentos 3399, 3378 e 3371. Consequentemente, as curvas de calibração dessas amostras apresentam menos de cinco pontos.

Na Tabela 25 são mostrados os valores de paleodose e desvios padrão encontrados para as amostras de sedimentos coletados em tubos. Observa-se que o maior valor de dose encontrado ($414,4 \pm 14,5$ Gy) foi para a amostra coletada no nível mais profundo da lagoa (amostra 3354), enquanto que o menor valor de dose ($10,4 \pm 1,5$ Gy) foi encontrado para a amostra coletada no nível vertissolo, o mais superficial (amostra 3305).

Na Tabela 26 são mostrados os valores de paleodose e desvios padrão encontrados para as amostras de sedimentos provenientes das placas de concreção. Para as placas 7902 e 7905, também são apresentados os valores médios e desvio padrão dos valores de paleodose,

obtidos a partir dos valores das paleodose encontrados para os sedimentos coletados nos pontos P1, P2 e P3 dessas placas de concreção.

Tabela 25 – Valores das paleodoses determinadas para as amostras de sedimento do sítio arqueológico Lagoa Uri de Cima (PE).

Nº Etiqueta	Trincheira	Nível estratigráfico	Profundidade em relação à superfície (m)	Paleodose (Gy)
3305	9	Vertissolo	Entre 0,00 e 0,60	10,4 ± 1,5
3399	9	1A	Entre 0,60 e 1,00	13,1 ± 2,2
3396	9	1B-1º Estrato	Entre 1,00 e 1,45	26,3 ± 3,1
3378	9	1B-2º Estrato	Entre 1,45 e 1,70	42,6 ± 1,9
3375	9	1B-2	Entre 1,70 e 1,85	34,0 ± 4,7
3371	5	2	Entre 1,85 e 2,10	67,5 ± 4,6
3354	5	Rocha	Entre 2,30 e 2,45	414,4 ± 14,5

Tabela 26 – Valores das paleodoses determinadas para as amostras de sedimento provenientes das placas de concreção do sítio arqueológico Lagoa Uri de Cima (PE).

Nº Etiqueta	Trincheira	Nível	Profundidade em relação à superfície (m)	Paleodose (Gy)				
				P1	P2	P3	Média	Sd
7905	Leste	3	Entre 2,10 e 2,30	67	68	73	69,5	3,5
7902	Leste	3	Entre 2,10 e 2,30	92	81	83	85,3	6,6
3302	5	3	Entre 2,10 e 2,30	290,0	-			26,1

4.3.2. Determinação da taxa de dose anual

A Tabela 27 apresenta as concentrações de U-238, Th-232 e K-40 determinadas por espectrometria gama para as amostras de sedimentos do sítio arqueológico Lagoa Uri de Cima. Observa-se para os sedimentos coletados em tubo, uma variação das concentrações de U-238, Th-232 e K-40 de 37%, 41% e 31%, respectivamente. Comportamento semelhante foi observado anteriormente nos sedimentos associados ao dentes de megafauna, na Seção 4.2.2, reforçando a heterogeneidade da disposição destes radionuclídeos no solo da Lagoa Uri de Cima. Por outro lado, entre as placas de concreção, os valores dos teores dos radionuclídeos são bem próximos.

A partir destas concentrações foram estimadas as taxas de dose anual para as amostras usando a Equação (13) e o programa AGE, conforme a metodologia descrita na Seção 3.4.2.

Na Tabela 27, observa-se que para uma mesma amostra, independentemente da metodologia empregada para a estimativa da taxa de dose anual, considerando-se as flutuações estatísticas dos métodos, valores semelhantes foram obtidos. Isto indica que no caso das amostras de sedimento do sítio Lagoa Uri de Cima, as correções de profundidade da radiação cósmica e umidade do solo, realizadas no programa AGE, não são significativas para a datação através do quartzo.

Tabela 27 – Concentrações de U-238, Th-232 e K-40 determinadas por espectrometria gama e valores de taxas de dose anuais estimados para os sedimentos do sítio arqueológico Lagoa Uri de Cima (PE).

Tipo amostra	Nº Etiqueta	Trincheira/ Nível	h (m)	U (ppm)	Th (ppm)	K (%)	Taxa de Dose Anual (µGy/ano) (Equação 13)	Taxa de Dose Anual (µGy/ano) (AGE)
Sedimento coletado em tubos	3305	9/Vertissolo	0,30 ± 0,30	1,6 ± 0,4	14,8 ± 1,2	1,6 ± 0,01	2906 ± 290	2988 ± 122
	3399	9/1A	0,80 ± 0,20	1,3 ± 0,3	13,7 ± 0,6	1,4 ± 0,02	2858 ± 285	2858 ± 92
	3396	9/1B-1º Estrato	1,23 ± 0,23	0,5 ± 0,01	14,0 ± 1,0	1,5 ± 0,04	2487 ± 248	2805 ± 88
	3378	9/1B-2º Estrato	1,58 ± 0,13	0,8 ± 0,3	12,9 ± 1,7	2,8 ± 0,05	3474 ± 347	3629 ± 142
	3375	9/1B-2	1,78 ± 0,07	1,1 ± 0,05	12,3 ± 0,9	2,6 ± 0,08	3402 ± 340	3293 ± 94
	3371	5/2	1,97 ± 0,13	0,8 ± 0,2	8,9 ± 0,7	3,3 ± 0,1	3561 ± 356	3675 ± 112
	3354	5/Rocha	2,37 ± 0,07	1,5 ± 0,01	7,1 ± 1,01	2,2 ± 0,01	2731 ± 273	2889 ± 77
Placas de concreção	7902	Leste/3	2,20 ± 0,10	1,8 ± 0,8	5,3 ± 0,1	1,5 ± 0,01	2172 ± 217	2078 ± 155
	7905	Leste/3	2,20 ± 0,10	1,0 ± 0,2	5,0 ± 0,07	1,9 ± 0,09	2296 ± 229	2329 ± 98
	3302	5/3	2,20 ± 0,10	1,5 ± 0,2	5,1 ± 0,01	1,8 ± 0,03	2338 ± 233	2463 ± 66

h: profundidade.

4.3.3. Determinação das idades

Os resultados das datações das amostras de sedimentos e placas de concreção obtidos usando a Equação (13) e usando o programa AGE, são apresentados na Tabela 28.

Observa-se que as idades obtidas através dessas duas metodologias, levando-se em consideração as flutuações estatísticas, são semelhantes para uma mesma amostra. As idades obtidas estão coerentes com os níveis estratigráficos, tendo sido a idade mais antiga ($151,7 \pm 15,9$ mil anos) obtida para o nível estratigráfico mais profundo (nível rocha), e a mais recente ($3,6 \pm 0,6$ mil anos) obtida para o nível mais superficial (vertissolo), como pode ser observado

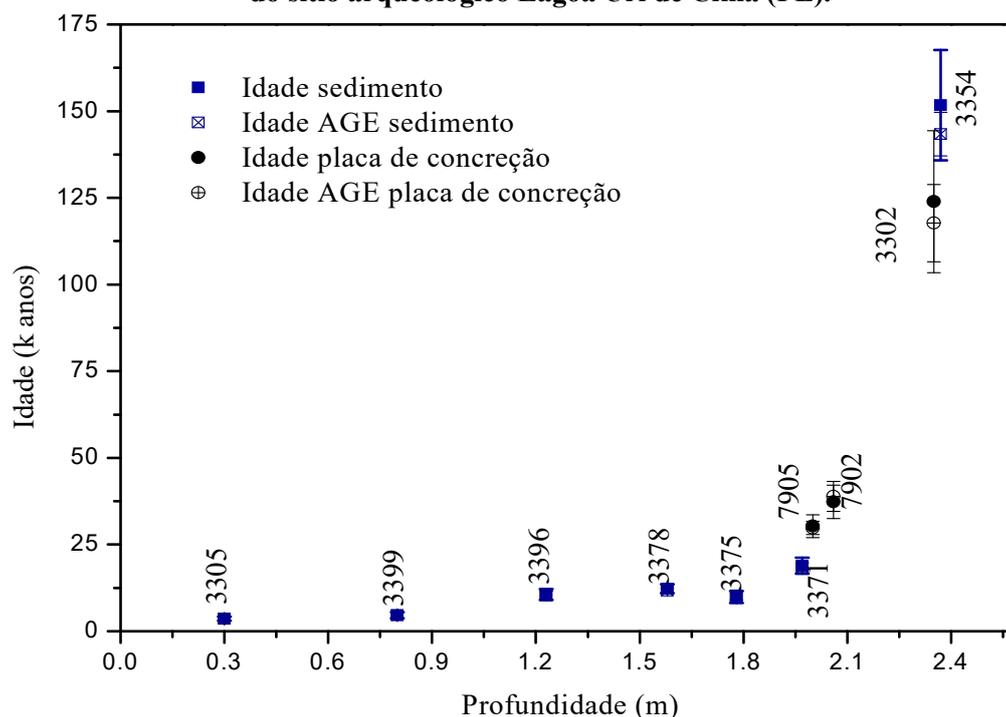
na Figura 53. Em relação as idades das amostras de placa de concreção, coletadas no nível 3 da lagoa, observa-se que a idade de $123,9 \pm 20,5$ mil anos, estimada para a amostra 3302, é cerca de quatro vezes maior que as idades estimadas para as amostras 7902 ($37,3 \pm 4,8$ mil anos) e 7905 ($30,3 \pm 3,3$ mil anos). Uma explicação possível é que o sinal LOE proveniente da formação geológica do quartzo não foi apagado completamente quando exposto à luz solar durante o processo de deposição dos sedimentos para a formação da lagoa. Além disso, ainda temos o fato desta amostra ter sido coletada numa região mais próxima da região do nível rocha, que é mais antiga, o que explicaria este valor de idade mais alto em relação aos obtidos para as amostras 7902 e 7905.

Em relação a idade de $9,9 \pm 1,7$ mil anos estimada para a amostra 3375, coletada no nível 1B-2, que deveria estar situada entre as idades de $12,3 \pm 1,3$ mil anos (nível 1B - 2º Estrato) e $18,9 \pm 2,3$ mil anos (nível 2), provavelmente é decorrência da bioperturbação observada no nível 1B-2 da lagoa (MÜTZENBERG et al., 2013).

Tabela 28 – Resultado das datação dos sedimentos e placas de concreção do sítio arqueológico Lagoa Uri de Cima (PE).

Tipo amostra	Nº Etiqueta	Trincheira/ Nível	Prof. (m)	Idade (k anos)	
				Usando Equação (13)	Usando Programa AGE
Sedimento coletado em tubos	3305	9/Vertissolo	$0,30 \pm 0,30$	$3,6 \pm 0,6$	$3,5 \pm 0,5$
	3399	9/1A	$0,80 \pm 0,20$	$4,6 \pm 0,9$	$4,6 \pm 0,8$
	3396	9/1B-1º Estrato	$1,23 \pm 0,23$	$10,6 \pm 1,6$	$10,3 \pm 1,3$
	3378	9/1B-2º Estrato	$1,58 \pm 0,13$	$12,3 \pm 1,3$	$11,7 \pm 0,7$
	3375	9/1B-2	$1,78 \pm 0,07$	$9,9 \pm 1,7$	$10,3 \pm 1,4$
	3371	5/2	$1,97 \pm 0,13$	$18,9 \pm 2,3$	$18,3 \pm 1,4$
	3354	5/Rocha	$2,37 \pm 0,07$	$151,7 \pm 15,9$	$143,4 \pm 6,3$
Placas de concreção	7902	Leste/3	$2,20 \pm 0,10$	$37,3 \pm 4,8$	$38,9 \pm 4,3$
	7905	Leste/3	$2,20 \pm 0,10$	$30,3 \pm 3,3$	$29,8 \pm 1,9$
	3302	5/3	$2,20 \pm 0,10$	$123,9 \pm 20,5$	$117,7 \pm 11,1$

Figura 53 – Idades versus profundidade para as amostras de sedimentos e placas de concreção do sítio arqueológico Lagoa Uri de Cima (PE).

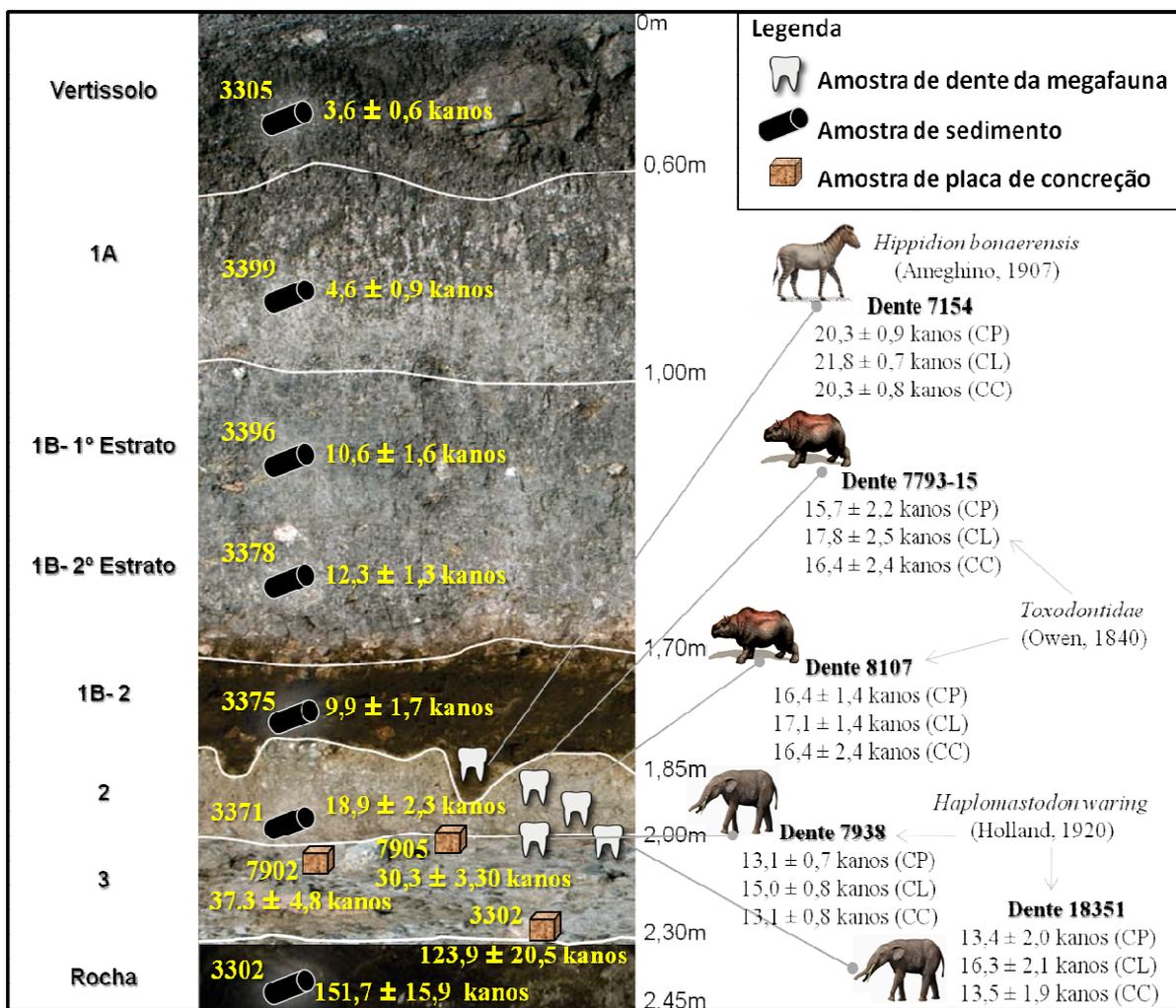


4.4. Comparação dos resultados das datações

Na Figura 54 é apresentado um esquema ilustrativo dos níveis estratigráficos da Lagoa Uri de Cima, exibindo o resumo das datações realizadas neste trabalho. Diante das limitações impostas pela complexidade mineralógica dos sedimentos da Lagoa Uri de Cima e da instrumentação utilizada para a datação por LOE, a datação das amostras de dentes por espectroscopia RPE, realizada através de uma metodologia atestada através de uma comparação interlaboratorial com um laboratório de referência, também serviu para fornecer uma maior confiabilidade aos resultados das datações por LOE dos sedimentos, uma vez não há divergências significativas entre as idades encontradas para os dentes da megafauna e as idades LOE dos respectivos níveis estratigráficos em que foram coletadas.

Diante dessa coerência entre os resultados das datações obtidos através de dois métodos independentes, foi possível se obter uma maior confiabilidade para as datações das amostras de sedimento do sítio arqueológico Lagoa Uri de Cima (PE) realizadas neste trabalho. Além disso, os resultados das datações realizadas neste trabalho irão contribuir para o melhor entendimento do paleoambiente do semiárido do Nordeste, bem como as interações dos animais da megafauna com os grupos humanos pré-históricos que habitaram a região da Lagoa Uri de Cima em diferentes períodos.

Figura 1– Comparação das datações das amostras de dentes da megafauna e sedimentos do sítio arqueológico Lagoa Uri de Cima (PE).



As localizações dos dentes apresentadas não são reais. Apenas ilustram o nível e profundidade em que as amostras foram coletadas. Fonte: Elaborada pelo autor, baseada em imagem cedida por Demétrio Mützenber e obtidas no site da “Prehistoric Wildlife”. Disponível em: <http://www.prehistoric-wildlife.com/>; Acessado em nov. 2014.

5. CONSIDERAÇÕES FINAIS

Os resultados deste trabalho permitem concluir que:

1 – O resultado da comparação interlaboratorial mostrou uma boa concordância entre os valores de dose acumulada obtidos: $21,36 \pm 0,88$ Gy com o espectrômetro Bruker EMX10⁺ (DEN-UFPE), e $20,70 \pm 0,71$ Gy com o espectrômetro Jeol JES-FA200 (DF-FFLCRP-USP). Através dessa comparação interlaboratorial com o laboratório DF-FFLCRP-USP, que já possui implementado o método de datação de dentes por espectroscopia RPE, pode-se concluir que a metodologia utilizada neste trabalho para a determinação das doses acumuladas nas amostras de esmalte dentário por espectroscopia RPE é adequada, o que permitiu a realização das datações de dentes da megafauna do sítio arqueológico Lagoa Uri de Cima (PE).

2 – Para as amostras de esmalte dentário do sítio arqueológico Lagoa Uri de Cima, valores semelhantes de dose acumulada foram obtidos através dos parâmetros de amplitude pico-a-pico T1-B1 e T1-B2 do sinal RPE do radical CO_2^- da Hydroxyapatita.

3 – Considerando as incertezas associadas aos programas ROSY e DATA, idades semelhantes foram obtidas. Em relação aos modelos de captação de urânio utilizados nesses programas, o modelo de captação linear (CL) fornece sempre valores de idade maiores que os modelos precoce (CP) e combinado (CC), cerca de 7% no programa ROSY e 4% no programa DATA.

4 – Quando as espessuras de esmalte (inicial e após-tratamento químico) e dentina são maiores ($>1000 \mu\text{m}$), a umidade do solo considerada nos programas ROSY e DATA torna-se significativa para a região de umidade abaixo de 20%.

5 – As idades estimadas para os animais da megafauna da Lagoa Uri de Cima (PE), levando-se em consideração todos os modelos de captação do urânio pelo esmalte e dentina, foram na faixa de 11,4 a 22,5k anos, tendo sido as maiores e menores idades estimadas, respectivamente, para a espécie: *Hippidion bonaerensis*: $20,3 \pm 0,9$ anos (CP), $21,8 \pm 0,7$ anos (CL), $20,3 \pm 0,8$ anos (CC); e *Haplomastodon waring*: $13,1 \pm 0,7$ anos (CP), $15,0 \pm 0,8$ anos (CL), $13,1 \pm 0,8$ anos (CC). Situando, assim, a megafauna da Lagoa Uri de Cima (PE) no período de transição da era Pleistocênica para a Holocênica (atual), o que está dentro das estimativas aceitas para a época em que esses animais habitaram o planeta. Além disso,

os resultados das datações obtidos neste trabalho estão coerentes com outros trabalhos de datação de dentes da megafauna realizados em outros trabalhos.

6 – As grandes variações dos teores de U-238, Th-232 e K-40 entre as amostras de sedimentos, superiores a 30%, obtidas por espectrometria gama, indicam que a disposição desses radionuclídeos no sítio arqueológico Lagoa Uri de Cima é heterogênia.

7 – Para os sedimentos (coletados em tubos e provenientes das placas de concreção) coletados na Lagoa Uri de Cima (PE), valores semelhantes de idade foram obtidos através da equação básica da datação por LOE e do programa AGE, indicando assim, que para amostras do tipo sedimentos os fatores umidade e correção da radiação cósmica pela profundidade, utilizados no programa AGE, não são significativos.

8 – Com exceção da amostra 3375 coletada no nível 1B-2 onde há bioperturbação do sedimento, as idades estimadas para os sedimentos e placas de concreção estão coerentes com o nível estratigráfico e profundidade em que foram coletados, tendo sido a idade mais recente estimada para o nível mais superficial (vertissolo: $3,6 \pm 0,6$ k anos), e a mais antiga para o nível mais profundo (rocha: $151,7 \pm 15,9$ k anos).

9– As limitações impostas pelo aparato instrumental e complexidade mineralógica dos sedimentos não inviabilizaram a datação por LOE dos sedimentos, fornecendo idades coerentes com as obtidas para os dentes da megafauna utilizando espectroscopia RPE. Diante dessa coerência entre os resultados das datações obtidos através de dois métodos independentes, foi possível se obter uma maior confiabilidade para as datações das amostras de sedimento.

10– Os resultados das datações apresentados neste trabalho estão dentro das expectativas paleontológicas e arqueológicas para a paleofauna e formação geológica do local onde situa-se o sítio arqueológico Lagoa Uri de Cima (PE).

REFERÊNCIAS

ADAMIEC, G.; AITKEN, M. J. Dose rate conversion factors: update. **Ancient TL**, v. 16, p. 37-49, 1998.

AITKEN, M. J. **Thermoluminescence Dating**. Londres: Academic Press, 1985. 359p., 21cm. Bibliografia: p. 331-351. ISBN: 0-12-046380-6.

_____. Alpha dose to a thin layer. **Ancient TL**. v.5, p.1-3, 1987.

_____. **An Introduction to Optical Dating – The dating of Quaternary Sediments by the use of Photon-Stimulated Luminescence**. Oxford: Oxford University Press, 1998. 267 p., 21 cm. Bibliografia: p. 243-262. ISBN: 0-19-85409-2.

_____. Archaeological dating using physical phenomena. **Reports on Progress in Physics**. Reino Unido, v. 62, p. 1333-1376, 1999.

APERS, D.; DEBUYST, R.; DECANNIERE, P.; DEJEHET, F.; LOMBARD, E. A criticism of the dating by electron paramagnetic resonance (ESR) of the stalagmitic floors of the Caune de l'Arago at Tautavel. In: DELUMLEY, H.; LABEYRIE, J. (Org.). **Absolute Dating and Isotope Analysis in Prehistory- Methods and Limits**. Proceedings, Pretirage, p. 533-550, 1981.

ARRUDA, E. M. **Caracterização dos ambientes deposicionais na Bacia do Ribeirão Entupido, Complexo Alcalino de Passa Quatro, Estado de São Paulo**. Dissertação de Mestrado. São Paulo: Instituto de Geociências e Ciências Exatas, Universidade Estadual Paulista, 2004.

ASFORA, V. K. **Contribuição metodológica para datação de seixos e sedimentos integrando termoluminescência, espectroscopia RPE e luminescência opticamente estimulada**. Tese de Doutorado. Recife: Universidade Federal de Pernambuco, 2014.

AVILLA, L. S., FIGUEIREDO, A. M. G.; KINOSHITA, A.; MACHADO, C. B.; MOTHE, D.; LIDIANE ASEVEDO, L.; BAFFA, O.; DOMINATO, V. H. D. Extinction of a gomphothere population from Southeastern Brazil: Taphonomic, paleoecological and chronological remarks. **Quaternary International**. v. 305, p. 85-90, 2013.

BAFFA, O.; BRUNETTI, A.; KARMANN, I.; DIAS NETO, C.M. ESR dating of a Toxodon tooth from a Brazilian karst cave. **Applied Radiation and Isotopes**. v.52, p.1345-1349, 2000.

BALESCU, S.; HUOT, S.; MEJRI, H.; BARRÉ, M.; BRISSON, L.F.; LAMOTHE, M.; OUESLATI, A. Luminescence dating of Middle Pleistocene (MIS 7) marine shoreline deposits along the eastern coast of Tunisia: A comparison of K-feldspar and Na-feldspar IRSL ages. **Quaternary Geochronology**. p. 1-6, 2015.

BAHAIN, J. J.; YOKOYAMA, J. Y.; FALGURES, C.; SARCIA, M. N. ESR dating of tooth enamel: a comparison with K-Ar dating. **Quaternary Science Reviews**. v. 11, p. 245-250, 1992.

BAHAIN, J.; FALGUÈRES, C.; LAURENT, M.; SHAO, Q.; DOLO, J.; GARCIA, T.; DOUVILLE, E.; FRANK, N.; MONNIER, J.; HALLÉGOUËT, B.; LAFORGE, M.; HUET, B.; AUGUSTE, P.; LIOUVILLE, M.; SERRE, F.; GAGNEPAIN, J. ESR and ESR/U-series dating study of several middle Palaeolithic sites of Pléneuf-Val-André (Brittany, France): Piégu, Les Vallées and Nantois. **Quaternary Geochronology**. v. 10, p. 424-429, 2012.

BARRETO, A. M. F.; BEZERRA, F. H. R.; SUGUIO, K.; TATUMI, S. H.; YEE, M.; PAIVA R. P.; MUNITA, C. S. Late Pleistocene marine terrace deposits in northeastern Brazil: sea-level change and tectonic implications. **Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology**. v. 179, p. 57-69, 2002.

BARRETO, A. M. F.; SUGUIO, K.; BEZERRA, F. H. R.; TATUMI, S. H.; YEE, M.; GIANNINI, P. C. Geologia e geomorfologia do Quaternário Costeiro do Estado do Rio Grande do Norte. **Geologia USP Série Científica**. v. 4, p. 1-12, 2004.

BELL, W. T. Alpha dose attenuation in quartz grains for thermoluminescence dating. **Ancient TL**. v. 12, p. 4-8, 1980.

BENSON, A.; KINSLEY, L.; WILLMES, M.; DEFLEUR, A.; KOKKONEN, H.; MUSSI, M.; GRÜN, R. Laser ablation depth profiling of U-series and Sr isotopes in human fossils. **Journal of Archaeological Science**. v. 40, p.2991-3000, 2013.

BENTZ, D. **Os cordões litorâneos da planície de Una- Juréia, municípios de Peruíbe e Iguape, SP**. Dissertação de Mestrado. São Paulo: Instituto de Geociências, Universidade de São Paulo, 2004.

BITENCOURT, J. F. S.; SILVA, D. M.; SILVA, P. H.; TATUMI, S. H.; KINOSHITA, A. Análise dos Centros Luminescentes de Aluminossilicatos pela Ressonância do Spin Eletrônico. **Boletim Técnico da Faculdade de Tecnologia de São Paulo**, v. 1, p. 52-56, 2005.

BLACKWELL, B. A. B.; LIANG, S.; GOLOVANOVA, L. V.; DORONICHEV, V. B.; SKINNER, A. R.; BLICKSTEIN, J. I. B. ESR at Treugol'naya Cave, Northern Caucasus Mt., Russia: Dating Russia's Oldest Archaeological Site and Paleoclimatic Change in Oxygen Isotope Stage 11. **Applied Radiation and Isotopes**. v. 62, p. 237-245, 2005.

BØTTER-JENSEN, L. **Development of optically stimulated luminescence techniques using natural minerals and ceramics, and their application to retrospective dosimetry**. Roskilde: Risø National Laboratory, Thesis, 2000.

_____. Luminescence techniques: instrumentation and methods. **Radiation Measurements**, v. 17, p. 749-768, 1997.

BØTTER-JENSEN, L.; MCKEEVER, S. W. S.; WINTLE A. G. **Optically Stimulated Luminescence Dosimetry**. Amsterdam: Elsevier, 2003.

BRENNAN, B.J.; RINK, W. J.; MCGUIRL, E.L.; SCHWARCZ, H.P.; PRESTWICH, W.V. Doses in tooth enamel by "One Group" theory and the Rosy ESR dating software. **Radiation Measurement**. v. 27, p. 307-314, 1997.

BRENNAN, B.J.; RINK, W. J.; RULE, E. M.; SCHWARTZ, H. P.; PRESTWICH, W. V. The ROSY ESR dating program. **Ancient TL**. vol. 17, p. 45, 1999.

BRIK, A.; HASKELL, E.; BRIK, V.; SCHERBINA, O.; ATAMANENKO, O. Anisotropy effects of EPR signals and mechanisms of mass transfer in tooth enamel and bones **Applied Radiation and Isotopes**. v.52, p. 1077–1083, 2000.

CALLENS, F.; VANHAELEWYN, G.; MATTHYS, P. Some recent multifrequency electron paramagnetic resonance results on systems relevant for dosimetry and dating. **Spectrochim Acta Part A**. v.58, p.1321–1328, 2002.

CARTELLE, C. Pleistocenemammals of the Cerrado and Caatinga of Brazil. In: EISENBERG, J.F.; Redford, K.H. (Orgs.). **Mammals of the Neotropics-The Central Neotropics**. Chicago: University of Chicago Press. p. 27-46, 1999.

CEVC, P.; SCHARA, M.; RAVNIK, C. Electron Paramagnetic Resonance Study of Irradiated Tooth Enamel. **Radiation Research**. v. 51, n. 3, p. 581 -589, 1972.

CHENG, H.; EDWARDS, R.L.; HOFF, J.; GALLUP, C.D.; RICHARDS, D.A.; ASMEROM, Y. The half-lives of uranium-234 and thorium-230. **Chemical Geology**. v.169, p.17–33, 2000.

CORRÊA, A. C. B.; BARRETO, A. M. F.; BEZERRA, F. H. R.; NEVES B. B. B., SUGUIO, K. Análise geomorfológica e sedimentológica do Graben de Cariatá, PB. In: **ABEQUA**, Cong. Bras. Ass. Bras. Est. Quat., 10, Boletim de Resumos, CD-ROM. 2005.

DA LUZ, A. B.; LINS, F. A. F.; COELHO, J. M. Feldspato. In: DA LUZ, A. B.; LINS, F. A. F. (Org). **Rochas & Minerais Industriais, usos e especificações**. Rio de Janeiro: Publicação do Centro de Tecnologia Mineral e Ministério da Ciência e Tecnologia (CETEM-MCT). 2ª Edição, 2008. p. 467-486. 990p. ISBN: 978-85-61121-37-2.

DANTAS, M. A. T.; PORPINO, K. O.; BAUERMAN, S. G.; PRATA, A. P. N.; COZZUOL, M. A.; KINOSHITA, A.; BARBOSA, J. H. O.; BAFFA, O. **Revista Brasileira de Paleontologia**. v. 14. n.3, p. 311-320, 2011.

DANTAS, M. A. T.; XAVIER, M. C. T.; FRANÇA, L. M.; COZZUOL, M. A.; RIBEIRO, A. S.; FIGUEIREDO, A. M. G.; KINOSHITA, A.; BAFFA, O. A review of the time scale and potential geographic distribution of *Notiomastodon platensis* (Ameghino, 1888) in the late Pleistocene of South America. **Quaternary International**. v. 317, p. 73-79, 2013.

DE CORTE, F.; VANDENBERGHE, HOSSAIN, M.; DE WISPELAERE, A.; VAN DEN HAUTE, P. The effect of different sample-calibrant composition in gamma-ray spectrometry for the assessment of the radiation dose rate in the luminescence dating of sediments. **Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry**. v. 262, n. 1, p. 261-267, 2004.

DEBUYST, R.; CALLENS, F.; FRECHEN, M.; DEJEHET, F. ESR Study of elephant tooth enamel from the Kärlich-Seeufer site in Germany. **Applied Radiation and Isotopes**. v. 52, p. 1327-1336, 2000.

DRIESENS, F. C. M. The mineral in bone, dentine and tooth enamel. **Jornal of Electroanalytical Chemistry on ScienceDirect**. v. 89, p. 663–689. 1980.

DULLER, G. A. T. Luminescence dating of Quaternary sediments: recent advances. **Journal of Quaternary Science**, v. 19, n.2, p. 183 - 192, 2004.

_____. **Luminescence Dating: guidelines on using luminescence dating in archaeology**. Swindon: English Heritage, Londres, 2008.

DUVAL, M.; GRÜN, R.; FALGUÈRES, C.; BAHAIN, J-J.; DOLO, J-M. ESR dating of Lower Pleistocene fossil teeth: Limits of the single Saturating exponential (SSE) function for the equivalent dose determination. **Radiation Measurements**. v. 44, n.5-6, p. 477-482, 2009.

DUVAL, M.; FALGUÈRES, C.; BAHAIN, J-J.; GRÜN, R.; SHAO, Q.; AUBERT, M.; HELLSTROM, J.; DOLO, J-M.; AGUSTI, J.; NAVARRO, B. M.; PALMQVIST, P.; TORO-MOYANO, I. The challenge of dating Early Pleistocene fossil teeth by the combined uranium series–electron spin resonance method: the Venta Micena palaeontological site (Orce, Spain). **Journal of Quaternary Science**, v. 26, n.6, p. 603 - 615, 2011.

FAURE, M.; GUÉRIN, C. Les grands mammifères du pléistocène supérieur de la Lagoa Uri de Cima à Salgueiro - PE. In: ARAÚJO, A. J. G. (Org). **Fundamentos– Edição Especial: Lagoa do Uri de Cima**. São Raimundo Nonato: Publicação da Fundação Museu do Homem Americano. v. X, 2013. p.164-193.

FEATHERS, J. K. Use of luminescence dating in archaeology. **Measurement Science and Technology**. v. 14, p. 1493-1509, 2003.

FROUIN, M.; LAHAYE, C.; HERNANDEZ, M.; MERCIER, N.; GUIBERT, P.; BRENET, M.; FOLGADO-LOPEZ, M.; BERTRAN, P. Chronology of the Middle Palaeolithic open-air site of Combe Brune 2 (Dordogne, France): a multi luminescence dating approach. **Journal of Archaeological Science**. v. 52, p.524-534, 2014.

GRÜN, R. Beta dose attenuation in thin layers. **Ancient TL**. v.4, p.1–8, 1986.

_____. Alfa dose attenuation in thin layers. **Ancient TL**.v.5, p.6–8, 1987.

_____. Electron spin resonance (ESR) dating. **Quaternary International**.v.1, p.65-109, 1989.

_____. A cautionary note: Use of “water content” and “depth for cosmic ray dose rate” in AGE and DATA programs. **Ancient TL**. v. 12, n. 2, p. 50-51, 1994.

_____. Methods of dose determination using ESR spectra of tooth enamel. **Radiation Measurements**. v. 32, p. 767-772, 2000.

_____. ESR dose estimation on fossil tooth enamel by fitting the natural spectrum into the irradiated spectra. **Radiation Measurements**. v. 35, p. 87-93, 2002.

_____. Direct Dating of Human Fossils. **Yearbook of Physical Anthropology**, v. 49, p. 2-48, 2006.

_____. The “AGE” program for the calculation of luminescence age estimates. **Ancient TL**. v. 27, n.2, p. 45-46, 2009(a).

_____. The DATA program for the calculation of ESR age estimates on tooth enamel. **Quaternary Geochronology**. v. 4, p. 231–232, 2009(b).

GRÜN, R.; EGGINS, S.; WELLS, R. T.; RHODES, E.; BESTLAND, E.; SPOONER, N.; AYLING, M.; FORBES, M.; McCULLOCH, M. A cautionary tale from down under: Dating the BlackCreek Swamp megafauna site on Kangaroo Island, South Australia. **Quaternary Geochronology**. v.1, p.142–150, 2006.

GRÜN, R.; JOANNES-BOYAU, R.; STRINGER, C. Two types of CO_2^- radicals threaten the fundamentals of ESR dating of tooth enamel. **Quaternary Geochronology**. v. 3, p.150-172, 2008.

GRÜN, R.; KATZENBERGER-APEL, O. An alpha irradiator for ESR dating. **Ancient TL**. v. 12, p. 35–38, 1994.

GRÜN, R.; EGGINS, S.; WELLS, R. T.; RHODES, E.; BESTLAND, E.; SPOONER, N.; AYLING, M.; FORBES, M.; MCCULLOCH, M. A cautionary tale from down under: Dating the BlackCreek Swamp megafauna site on Kangaroo Island, South Australia. **Quaternary Geochronology**. v. 1, p.142-150, 2006.

GRÜN, R.; SCHWARCZ, H.P. CHADAM, J. ESR dating of tooth enamel: coupled correction for U-uptake and U-series disequilibrium. **Nuclear Tracks and Radiation Measurements**. v. 14, n.1-2, p. 237-241, 1988.

GUERIN, C. La faune de vertébrés du Pléistocène supérieur de l’aire archéologique de São Raimundo Nonato (Piauí, Brésil). **Comptes Rendus de l’Académie des Sciences de Paris**, t. n.312, v.2, p. 567–572, 1991.

_____. La faune pléistocène de la Lagoa da Pedra à Conceição das Creoulas – Salgueiro, Pernambuco (Brésil). **CLIO – Arqueológica**. v.1, n.9, p. 15-20, 1993.

GUZZO, P. L. Quartz. In: DA LUZ, A. B.; LINS, F. A. F. (Org). **Rochas & Minerais Industriais, usos e especificações**. Rio de Janeiro: Publicação do Centro de Tecnologia Mineral e Ministério da Ciência e Tecnologia (CETEM-MCT). 2ª Edição, 2008. p. 681-721. 990p. ISBN: 978-85-61121-37-2.

HAGEN, W. R. **Biomolecular EPR Spectroscopy**. Boca Raton: CRC Press, 2009. 248p. ISBN:1420-0595-80.

HAYASHIDA, F. Bridging the gap between archaeology and the physical sciences. **Hyperfine Interactions**, Holanda, v.150, p.7-11, 2003.

HAYNES, G. American Megafauna Extinctions at the End of the Pleistocene. Reno: Springer Science + Business Media B. V., 2009. 201p. ISBN: 978-1-4020-8792-9.

HILGERS, A.; MURRAY, A. S.; SCHLAAK, N.; RADTKE, U. Comparison of quartz OSL protocols using Late glacial and Holocene dune sands from Brandenburg, Germany. **Quaternary Science Reviews**. v. 20, p. 731-736, 2001.

HOSSAIN, S. M.; DE CORTE, F.; VANDENBERGHEA, D.; VAN DEN HAUTE, P. Comparison of methods for the annual radiation dose determination in the luminescence dating of loess sediment. **Nuclear Instruments and Methods in Physics Research**. v. 490, p. 598-613, 2002.

HUBBE, A.; HUBBE, M.; NEVES, W. A. The Brazilian megamastofauna of the Pleistocene/Holocene transition and its relationship with the early human settlement of the continent. **Earth-Science Reviews**. v.118, p.1–10, 2013.

HUNTLEY, D. J.; GODFREY-SMITH D. I.; THERMALWALT, M. L. W. Optical dating of sediments. **Nature**. v. 313 pp. 105 – 107, 1985.

HUNTLEY, D. J.; GODFREY-SMITH, D. I.; THEWALT, M. L. W., BERGER G. W. Thermoluminescence spectra of some mineral samples relevant to thermoluminescence dating. **Journal of Luminescence**. v. 39, p. 123-136, 1988.

HUNTLEY, D. J.; JOHNSON H.P Thermoluminescence as a Potential Means of Dating Siliceous Ocean Sediments. **Journal of Earth Sciences**. v. 13, p. 593-596, 1976.

HUNTLEY, D.J.; LAMOTHE, M. Ubiquity of anomalous fading in K-feldspars and the measurement and correction for it in optical dating. **Canadian Journal of Earth Sciences**. v.38, p. 1093-1106, 2001.

HUTTON, J. T.; PRESCOTT, J. R. Field and laboratory measurements of low-level thorium, uranium and potassium. **Nuclear Tracks and Radiation Measurements**, v.20, p. 367-370. 1992.

HÜTT, G.; JAEK, I. TCHONKA, J. Optical dating: K-feldspars optical response stimulation spectra. **Quaternary Science Reviews**. v. 7, pp. 381- 385, 1988.

IAEA-TECDOC-1331. **Use of Electron Paramagnetic Resonance Dosimetry with Tooth Enamel for Retrospective Dose Assessment**. International Atomic Energy Agency, Vienna, Austria, 2002.

IKEYA, M. A model of linear uranium accumulation for ESR age of Heidelberg (Mauer) and Tautavel bones. *Japanese Journal of Applied Physics*. v. 21, p.690-692, 1982.

_____. **New application of ESR: Dating, dosimetry and microscopy**. Singapura: Scientific World, 1993.500 p., 21 cm. ISBN: 981-02-1199-6.

IKEYA, M.; MIKI, T. Electron spin resonance dating of animal and human bones. **Science**. v. 207, p. 977-979, 1980.

JOANNES-BOYAU, R.; BODIN, T.; GRÜN, R. Decomposition of the angular ESR spectra of fossil tooth enamel fragments. **Radiation Measurement**. v. 45, n. 8, p. 887-898, 2010.

JOANNES-BOYAU, R., GRÜN, R. Thermal behavior of orientated and non-orientated CO_2^- radicals in tooth enamel. *Radiation Measurements*. v.44, p.505–511, 2009.

_____. A comprehensive model for CO_2^- radicals in fossil tooth enamel: implications for ESR dating. *Quaternary Geochronology*. v.6, p.82-97, 2011.

KEMP, T. S. **The Origin and Evolution of Mammals**. Nova York: Oxford University Press, 2005. 342 p. ISBN: 01985-0760-7.

KERBER, L.; KINOSHITA, A.; JOSÉ, F. A.; FIGUEIREDO, A. M. G; OLIVEIRA, E. V.; BAFFA, O. Electron spin resonance dating of the southern Brazilian Pleistocene mammals from Touro Passo Formation, and remarks on the geochronology, fauna and paleoenvironments. *Quaternary International*. v. 245, n. 2, p. 201–208, 2011.

KINOSHITA, A.; BARRETO, A.; ALVES, R.; FIGUEIREDO, A. M.; SARKIS, J. E. S.; DIAS, M. L.; BAFFA, O. ESR dating of teeth from northeastern Brazilian megafauna. *Radiation Measurements*. v. 43, p. 809 – 812, 2008.

KINOSHITA, A.; FRANCA, A.M.; DE ALMEIDA, J.A.C.; FIGUEIREDO, A.M.; NICOLUCCI, P.; GRAEFF, C.F.O.; BAFFA, O. ESR dating at K and X band of northeastern Brazilian megafauna. *Applied Radiation and Isotopes*. v. 62, n. 2, p. 225-229, 2005.

KINOSHITA, A.; JOSE, F.A; SUNDARAM, D.; PAIXÃO, J. S.; SOARES, I. R. M.; FIGUEIREDO, A. M.; BAFFA, O. Electron spin resonance dating of teeth from Western Brazilian megafauna - preliminary results. *Radiation Measurement*, 2011.

KINOSHITA, A.; MAYER, E.; MENDES, V. R.; FIGUEIREDO, A. M. G.; BAFFA, O. Electron spin resonance dating of megafauna from Lagoa dos Porcos, Piauí, Brazil. *Radiation Protection Dosimetry*. v.159, n. (1–4), p. 212–219, 2014.

KLEIN, C.; DUTROW, B. **Manual de Ciência dos Minerais**. Bookman Editora, 2009. ISBN: 854.070.0859.

LAMOTHE, M. Optical dating of pottery, burnt stones, and sediments from selected Quebec archaeological sites. *Can. J. Earth Sci.* v. 41, p. 659-667, 2004.

LAMOTHE, M.; AUCLAIR, M.; HAMZAoui, C.; HUOT, S. Towards a prediction of longterm anomalous fading of feldspar IRSL. *Radiation Measurement*. v.37, p. 493-498, 2003.

LANG, A.; WAGNER, G. A. Infrared stimulated luminescence dating of archaeosediments. *Archaeometry*. v. 38, p.129–41, 1996.

LEONOR, S. J. **Estudos dosimétricos de tecidos duros e alimentos por ressonância paramagnética eletrônica**. Tese de Doutorado. Ribeirão Preto: Universidade de São Paulo, 2012.

LIAN, O. B.; ROBERTS, R. G. Dating the Quaternary: progress in luminescence dating of sediments. *Quaternary Science Reviews*. v. 25, p. 2449–2468, 2006.

LIU, C.; YIN, G. M.; GAO, L.; BAHAIN, J. J.; LI, J. P.; LIN, M.; CHEN, S. M. ESR dating of Pleistocene archaeological localities of the Nihewan Basin, North China—Preliminary results. **Quaternary Geochronology**. v. 5, p.385–390, 2010.

LOPES, R. P.; OLIVEIRA, L.C.; FIGUEIREDO, A. M. G.; KINOSHITA, A.; BAFFA, O.; BUCHMANN, F. S. ESR dating of pleistocene mammal teeth and its implications for the biostratigraphy and geological evolution of the coastal plain, Rio Grande do Sul, Southern Brazil. **Quaternary International**. v. 212, p. 213-222, 2010.

LOURDEAU, A.; PAGLI, M. Caracterização tecnológica da indústria lítica. In: Araújo, A. J. G. (Org). **Fundamentos– Edição Especial: Lagoa do Uri de Cima**. São Raimundo Nonato: Publicação da Fundação Museu do Homem Americano. v. X, 2013. p. 103-133.

MAIA, L. P.; GASTÃO, F. G. C.; TATUMI, S. H.; LACERDA, L. D.A Utilização do Método de Luminescência Opticamente Estimulada para a Datação de Sedimentos de Dunas Costeiras do Nordeste Setentrional do Brasil. **Revista Virtual de Química**. v.3 (2), p.103-115, 2011.

MAMANI, N. F. C. **Propriedades de termoluminescência, de ressonância paramagnética eletrônica e de centros de cor de diopsídio**. Tese de doutorado. São Paulo: Universidade de São Paulo, 2007.

MARSH, R. E. **Beta-gradient Isochrons Using Electron Paramagnetic Resonance: Towards a New Dating Method in Archaeology**. Dissertação de Mestrado. Hamilton: McMaster University, 1999.

MARTIN, G.; PESSIS, A. M. Breve panorama da pré-história do vale do São Francisco no nordeste do Brasil. In: ARAÚJO, A. J. G. (Org). **Fundamentos– Edição Especial: Lagoa do Uri de Cima**. São Raimundo Nonato: Publicação da Fundação Museu do Homem Americano. v. X, 2013. p.5-26.

McKEEVER, S. W. S. **Thermoluminescence of solids**. Cambridge: Cambridge University Press, 1985. 376p., 21cm. Bibliografia: p. 345-370. ISBN 0521-36811-1.

MEJDAHL, V. Thermoluminescence dating: beta-dose attenuation in quartz grains. **Archaeometry**. v. 21, p. 61-73, 1979.

MICHEL, V.; SHEN, G.; VALENSI, P.; DE LUMLEY, H. ESR dating of dental enamel from Middle Palaeolithic levels at Lazaret Cave, France. **Quaternary Geochronology**. v. 4, p. 233-240, 2009.

MILLARD, A. R. **Diagenesis of archaeological bone: The case of uranium uptake**. Tese de Doutorado. Oxford: Universidade de Oxford, 1993.

MURRAY, A. S.; ROBERTS, R. G.; WINTLE, A. G. Equivalent dose measurement using a single aliquot of quartz. **Radiation Measurements**, v. 27, n. 2 pp. 171 -184, 1997.

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

MÜTZENBERG, D.; CORRÊA, A. C. B.; CISNEIROS, D.; VIDAL, I. A.; FELICE, G. D.; DA SILVA, D. G.; KHOURY, H. J.; LIBONATI, R. Sítio arqueológico Lagoa Uri de Cima: cronoestratigrafia de eventos paleoambientais no semiárido nordestino. In: Araújo, A. J. G. (Org). **Fundamentos– Edição Especial: Lagoa do Uri de Cima**. São Raimundo Nonato: Publicação da Fundação Museu do Homem Americano. v. X, 2013. p.49-66.

NEVES, W.A.; HUBBE, A.; KARMANN, I. New accelerator mass spectrometry (AMS) ages suggest a revision of the electron spin resonance (ESR) Middle-Holocene dates obtained for a *Toxodon platensis* (Toxodontidae, Mammalia) from Southeast Brazil. **Radiocarbon**. v.49, n.3, p. 1411–1412, 2007.

OLIVEIRA, L. C.; KINOSHITA, A.; BARRETO, A. M. F.; FIGUEIREDO, A. M.; SILVA, J. L. L.; BAFFA, O. ESR dating of teeth from Brazilian megafauna. **International Conference on Defects in Insulating Materials. Journal of Physics: Conference Series**. V. 249, p. 1-6, 2010.

O'BRIEN, K.; SAMSON, A.; SANNA, R.; MCLAUGHLIN, J. E. The application of "one-group" transport theory to beta-ray dosimetry. **Nuclear Science and Engineering**. v. 18, p.90-96, 1964.

PESSIS, A. M.; MUTZENBERG, D.; VIDAL, I. A.; CISNEIROS, D.; FELICE, G. D.; PERAZZO, M.; LAVALLE, H. Estratégias e procedimentos de escavação e documentação arqueológica. In: ARAÚJO, A. J. G. (Org). **Fundamentos– Edição Especial: Lagoa do Uri de Cima**. São Raimundo Nonato: Publicação da Fundação Museu do Homem Americano. v. X, p.31-47.2013.

PEYRE, E.; GUÉRIN, C.; GUIDON, N.; COPPENS, Y.; Des restes humains pléistocènes dans la grotte du Garrincho, Piauí, Brésil. In: **Comptes rendus de l'Académie des Sciences, Sciences de la terre et des planètes**.v. 327, p. 335-360. 1998.

POLITIS, G.G.; PRADO, J.L.; BEUKENS, R.P. The human impact in Pleistocene e Holocene extinctions in South America. In: JOHNSON, E. (Org.) **Ancient Peoples and Landscapes**. Lubbock Museum of Texas Tech University. p.187-206, 1995.

PORAT, N. Use of magnetic separation for purifying quartz for luminescence dating. **Ancient TL**, v. 24, n. 2, p. 33–36, 2006.

PRESCOTT, J. R.; HUTTON, J. T. Cosmic ray and gamma ray dosimetry for TL and ESR. **Nuclear Tracks and Radiation Measurements**. v. 14, p. 223–227, 1988.

_____. Cosmic ray contributions to dose rates for luminescence and ESR dating: large depths and long-term time variations. **Radiation Measurements**. v. 23, p. 497–500, 1994.

PRESCOTT, J. R.; CLAY, R. W. Cosmic ray dose rates for luminescence and ESR dating: measured with a scintillation counter. **Ancient TL**, v. 18, n. 1, p. 11–14, 2000.

PRESTWICH, W. V.; NUNES, J. C.; KWOK, C. S. Beta interface Dosimetry in the “one-group approximation”. **Radiation Physics and Chemistry**. v. 49, p. 509-513, 1997.

RIBEIRO, R. C.; KINOSHITA, A.; FIGUEIREDO, A. M. G; CARVALHO, I. S.; BAFFA, O. Electron spin Resonance dating of the late Quaternary megafauna fossils from Baixa Grande, Bahia, Brazil. **Quaternary International**. v. 305, n.14, p. 91–96, 2013.

RICHTER, D.; WAIBLINGER, J.; RINK, W. J.; WAGNER, G. A. Thermoluminescence, Electron Spin Resonance and ¹⁴C-dating of the Late Middle and Early Upper Paleolithic Site of Geißenklösterle Cave in Southern Germany. **Journal of Archaeological Science**. v. 27, p. 71–89, 2000.

ROBERTS, R. G. Luminescence dating in archaeology: from origins to optical. **Radiation Measurement**. v. 27, n. 5/6, p.819 – 892, 1997.

ROLIM, J. L. **Paleontologia e Estratigrafia do Pleistoceno Continental do Nordeste Brasileiro “Formação Cacimbas”**. Dissertação de Mestrado: Universidade Federal do Rio Grande do Sul, 1974.

RUDKO, V.V.; ISHCENKO, S. S.; VORONA, I. P.; BARAN, N. P. Isotropic radical CO₂⁻ in biological apatites. **Radiation Measurements**. v. 42, p.1580 – 1582, 2007.

SANTANA, S. T. **Caracterização de feldspatos para aplicação na datação por técnicas luminescentes**. Tese de Doutorado. Recife: Universidade Federal de Pernambuco, 2011.

SANTOS, A. B. **Estudo Preliminar de EPR em banda – K de Esmalte Dental e Hidroxiapatita Sintética irradiados**. Dissertação de Mestrado. Ribeirão Preto: Faculdade de Filosofia, Ciências e Letras de Ribeirão Preto da Universidade de São Paulo, 2002.

SANTOS, J. C.; BARRETO, A. M. F.; SUGUIO, K. Caracterização geológica dos depósitos colúviais do Parque Nacional da Serra da Capivara, Piauí. In: **ABEQUA**, Cong. Bras. Ass. Bras. Est. Quat., 10, Boletim de Resumos, CDROM.2005.

SALLUN, A. E. M.; SUGUIO, K.; Datação absoluta da Aloformação Paranavaí (SP, PR e MS) por luminescência. **Revista do Instituto Geológico**. 2006.

SALLUN, A. E. M.; SUGUIO, K.; TATUMI, S. H.; SANTOS, J.; YEE, M.; BARRETO, A. M. F. Datação absoluta de depósitos quaternários brasileiros por luminescência. **Revista Brasileira de Geociência**. v. 37, n. 2, p. 402-413, 2007.

SCANFERLA, A.; BONINI, R.; POMI, L.; FUCKS, E.; MOLINARI, A. New Late Pleistocene megafaunal assemblage with well-supported chronology from the Pampas of southern South America. **Quaternary International**. v. 305, p.97-103, 2013.

SHELKOPLYAS, V. N. Dating of the Quaternary deposits by means of thermoluminescence. In: **Chronology of the Glacial Age Geographic Society of the USSR**, Pleistocene Commission, Leningrad, 1971.

SILVA, F. M.; ALVES, R. S.; BARRETO, A. M. F.; DE SÁ, F. B.; SILVA, A. C. B. L.A megafauna pleistocênica do estado de Pernambuco. **Estudos Geológicos**. v. 16, n.2, p. 55-66, 2006.

SKINNER, A. R. Current topics in ESR dating. **Radiation Measurements**, v. 46, p.749-753, 2011.

SOMMERVILLE, A. A.; HANSOM, J. D.; HOUSLEY, R. A.; SANDERSON, D. C. W. Optically stimulated luminescence (OSL) dating of coastal aeolian sand accumulation in Sanday, Orkney Islands, Scotland. **The Holocene**. v.17, p. 627–637, 2007.

STOKES, S. The timing of OSL sensitivity changes in a natural quartz. **Radiation Measurements**, v. 23, p. 601-605, 1994.

TATUMI, S. H. **Estudo das propriedades termoluminescentes e dos centros paramagnéticos da aragonita**. Tese de doutorado. São Paulo: Universidade de São Paulo, 1994.

TATUMI, S. H.; PEIXOTO, M. N.O.; MOURA, J. R. S.; MELLO, C. L.; CARMO, I. O.; KOWATA, E. A.; YEEA, M.; BRITO, S. L. M.; GOZZI, G.; KASSABA, L. R. P. Optical dating using feldspar from Quaternary alluvial and colluvial sediments from SE Brazilian Plateau, Brazil. **Journal of Luminescence**. v. 23, p. 566-570, 2003(a).

TATUMI, S. H.; GOZZI, G.; KOWATA, E. A.; KASSAB, L. R. P.; BRITO, S. L. M.; PEIXOTO, M. N. O.; MOURA, R. S., J.; MELLO, C.L.; CARMO, I.O. Optical dating using feldspar from quaternary alluvial and colluvial sediments from SE Brazilian Plateau, Brazil. **Journal of Luminescence**. v. 102, p. 566-570, 2003(b).

TATUMI, S. H.; GOZZI, G.; YEE, M.; OLIVEIRA, V. I.; SALLUN, A. E. M.; SUGUIO, K. Luminescence dating of quaternary deposits in geology in Brazil. **Radiation Protection Dosimetry**. v. 119, n.1-4, p. 462-469, 2006.

TATUMI, S. H.; KOWATA, E. A.; GOZZI, G.; KASSAB, L. R. P.; SUGUIO, K.; BARRETO, A. M. F.; BEZERRA, F. H. R. Optical dating results of beachrock, eolic dunes and sediments applied to sea-level changes study. **Journal of Luminescence**. v. 102, p. 562-565, 2003(c).

TATUMI, S. H.; SILVA, L. P.; MUNITA, C. S.; PIRES, E. L.; ROSSETTI, D. F.; GOES, A. M. Datação de Sedimentos Pós-Barreiras no Norte do Brasil: implicações paleogeográficas. **Revista de Geociência**. v. 38, n. 3, p. 514-524, 2008.

VANHAELEWYN, G.; CALLENS, F.; GRÜN, R. EPR spectrum deconvolution and dose assessment of fossil tooth enamel using maximum likelihood common factor analysis. **Applied Radiation and Isotopes**. v. 52, p. 317-326, 2000.

VUGMAN, N. V.; HERBST, M. H. **Introdução à ressonância paramagnética eletrônica de onda contínua aplicada ao estudo de complexos de metais de transição**. 1ª Edição. v.1. Rio de Janeiro: AUREMN, 2005. 154p.

WALKER, M. **Quaternary Dating Methods**. 1ª Edição. Inglaterra: John Wiley & Sons, 2005. 306p. ISBN0470-8692-75.

WANG, X. L.; WINTLE, A. G. Optically stimulated luminescence production in the single-aliquot regenerative dose protocol. **Radiation Measurements**, v. 47, p.121-129, 2012.

WIESER, A.; GÖKSU, H.Y.; REGULLA, D. F.; VOGENAUER, A. Dose rate assessment in tooth enamel. **Quaternary Science Reviews**, v.7, p. 491-495, 1988.

WINTLE, A. G. Luminescence dating: laboratory procedures and protocols. **Radiation Measurements**, v. 27. n.5,v.6, p.769–817, 1997.

_____. Luminescence dating: where it has been and where it is going. **Boreas**, v. 37, p. 471-482, nov. 2008(a). ISSN 0300-9483.

_____. Fifty years of luminescence dating. **Archaeometry**, v.50, n. 2, p. 276–312,2008(b).

WINTLE, A. G.; HUNTLEY, D. J. Thermoluminescence dating sediments. **Quaternary Science Reviews**, v.1, p. 31-53, 1982.

YOKOYAMA, Y.; OUAEGCBEUR, J.P.; BIBRON, R.; LEGER. C.; NGUYCN, H.V. AND POUPCAU. G. Datation du site de l'Homme de Tautavel par la resonance de spin electronique (ESR). **Comptes Rendus des Seances de l'Academie des Sciences**. Paris. Series II. v. 294, p.759-764,1982.

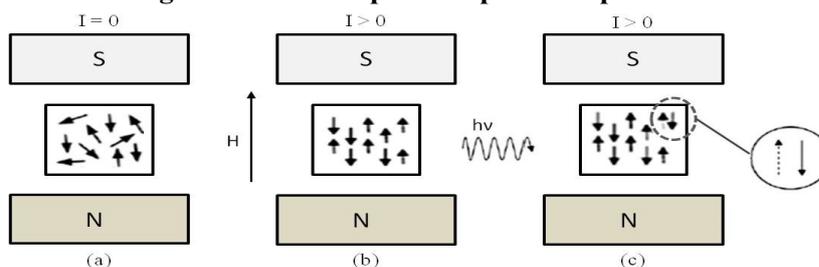
APÊNDICE A – FUNDAMENTOS DA ESPECTROSCOPIA POR RESSONÂNCIA PARAMAGNÉTICA ELETRÔNICA

A espectroscopia por ressonância paramagnética eletrônica (RPE) é um método físico baseado na absorção de energia ressonante de microondas de um elétron desemparelhado, colocado sob a presença de um campo magnético, empregada na identificação e medida de radicais e centros paramagnéticos presentes em vários materiais, a exemplo do esmalte dentário (IKEYA, 1993).

De um ponto de vista clássico, a rotação do elétron sobre seu próprio eixo (spin eletrônico) produz uma corrente circular em sentido oposto ao da sua rotação. Por sua vez, essa corrente produz na vizinhança do elétron um campo magnético, fazendo com que esse elétron atue como um pequeno ímã. Em átomos e moléculas que possuem mais de dois elétrons, existe uma tendência dos elétrons se emparelharem, ou seja, formarem pares magneticamente neutros (spins e momentos magnético opostos), que não são afetados por um campo magnético externo. Porém, em alguns casos, os átomos ou íons podem apresentar originalmente elétrons desemparelhados. Nesses casos, existe apenas um elétron no orbital (s, p, d ou f) ou dois ou mais elétrons com spins paralelos, a exemplo das terras raras e metais de transição, que proporciona um momento magnético resultante, tornando o íon ou molécula paramagnético (HAGEN, 2009).

O princípio da espectroscopia RPE é ilustrado na Figura A1. Normalmente, os momentos magnéticos dos spins eletrônicos possuem orientações aleatórias (Figura A1[a]). Quando os spins eletrônicos são colocados na presença de um campo magnético externo (H), a direção desses spins tende a se alinhar paralelamente ao campo, na mesma ou em direção oposta (Figura A1[b]). Essas duas situações são energeticamente diferentes. O que possibilita a mudança de um estado energético para o outro pela absorção ou perda de energia, quando uma microonda, de frequência ν , incide sobre esses spins (Figura A1[c]).

Figura A 1 - Princípio da espectroscopia RPE.



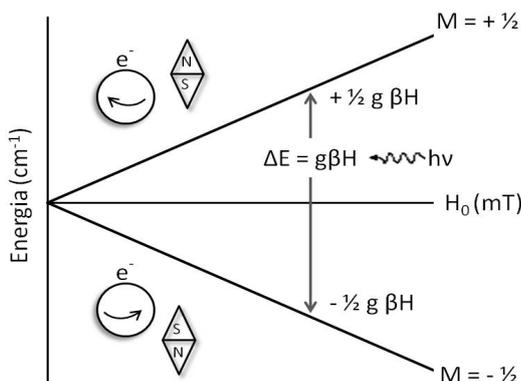
(a) Spins orientados aleatoriamente; (b) Spins orientados paralelamente ao campo magnético; (c) Inversão da orientação dos spins, após incidência de microondas. Fonte: Adaptado de IKEYA, 1993, p. 28.

Esse desdobramento energético dos spins, devido ao campo magnético externo H aplicado, é conhecido como efeito Zeeman, como ilustra a Figura A2. O desdobramento Zeeman depende do campo magnético externo e do momento magnético do elétron ($\mu_e = g\beta M$), sendo a energia do sistema, ou energia Zeeman (E_Z), descrita por (IKEYA, 1993):

$$E_Z = g\beta HM \quad (A1)$$

Em que, g é o fator espectroscópico, ou fator g (para o elétron livre, $g = 2,0023$); β é o magneton de Bohr, dado por $\beta = e\hbar/(4\pi m_e) = 9,27410 \times 10^{-24} \text{ JT}$, e é a carga do elétron ($1,62217646 \times 10^{-19} \text{ C}$), \hbar é a constante de Planck ($6,626 \times 10^{-34} \text{ J}$), m_e é a massa do elétron (aproximadamente $1,602 \times 10^{-19} \text{ C}$); H é o campo magnético externo, que pode ser expresso em Tesla (T; $T = 10^4 \text{ gauss}$) ou mT ($1 \text{ mT} = 10 \text{ gauss}$); e M o número quântico magnético.

Figura A 2 – Níveis energéticos de um spin eletrônico em função do campo magnético.



Fonte: Adaptado de IKEYA, 1993, p. 30.

A absorção de energia pelos elétrons desemparelhados ocorre quando a diferença de energia ($\Delta E = g\beta HM$) for igual a um quantum de energia ($\hbar\nu$). Essa condição é dita condição de ressonância, sendo representada por (IKEYA, 1993):

$$\hbar\nu = g\beta H \quad (A2)$$

O fator g desempenha um papel importante na espectroscopia RPE. Uma vez que seu valor muda a depender do estado energético em que o elétron se encontra na estrutura atômica do sólido, é possível diferenciar e identificar os diversos centros paramagnéticos. Ou seja, elétrons desemparelhados na estrutura dos sólidos possuem valores de g diferentes do g do elétron livre ($g = 2,0023$). A variação do valor do fator g é devida à interação magnética entre o momento magnético do spin e o momento magnético do orbital (interação spin-orbital). Radicais com excesso de elétrons apresentam valores de fator g menores que 2,0023, enquanto que os centros de buracos, ou seja, radicais com deficiência de elétrons, apresentam

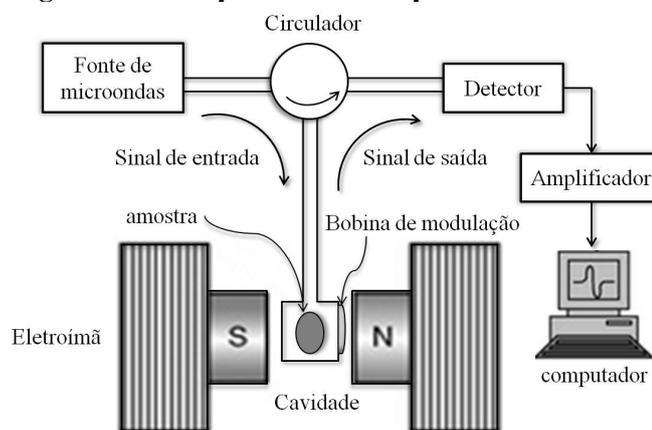
um fator g maior que o do elétron livre. O valor de g é obtido a partir da condição de ressonância:

$$g = \frac{\hbar\nu}{\beta H} = 71,455 \times \frac{\nu}{H} \quad (A3)$$

Os espectrômetros RPE são equipamentos desenvolvidos para medir essa absorção de energia. Nesses equipamentos, a absorção ressoante é medida variando-se o campo magnético (H), enquanto a frequência de microondas (ν) é mantida constante. Comercialmente, pode-se encontrar espectrômetros operando nas frequências de microondas de aproximadamente: 1,5 GHz (banda-L), 3,2 GHz (banda-S), 9,5 GHz (banda-X), 25 GHz (banda-K), 35 GHz (banda-Q) e 95 GHz (banda-W). A escolha da banda de operação do espectrômetro dependerá da finalidade do estudo. Por exemplo, frequências mais altas são utilizadas quando se deseja uma melhor resolução do fator g (HAGEN, 2009).

A Figura A3 mostra um desenho esquemático de um espectrômetro RPE. Basicamente, os espectrômetros podem ser divididos em três unidades principais. A primeira unidade é o eletroímã, onde o campo magnético é produzido. A segunda é fonte de microondas, que podem ser do tipo *Klystron* (em sistemas mais antigos) ou *Diodo Gunn* (em sistemas mais modernos). As microondas produzidas são transmitidas por meio de uma guia de onda até a cavidade ressonante, onde a amostra é posicionada. Na cavidade ressonante, além do campo magnético estático (produzido pelo eletroímã), existe um campo magnético de perturbação (bobina de modulação), que permite a modulação do sinal de absorção (normalmente utiliza-se valores de modulação em torno de 1/3 da largura de linha do sinal RPE). A terceira unidade consiste no sistema de detecção (diodo detector e amplificador do sinal de ressonância) e registro (computador) da energia de absorção das microondas pelos centros paramagnéticos presentes na amostra (HAGEN, 2009).

Figura A 3 – Esquema de um espectrômetro RPE.

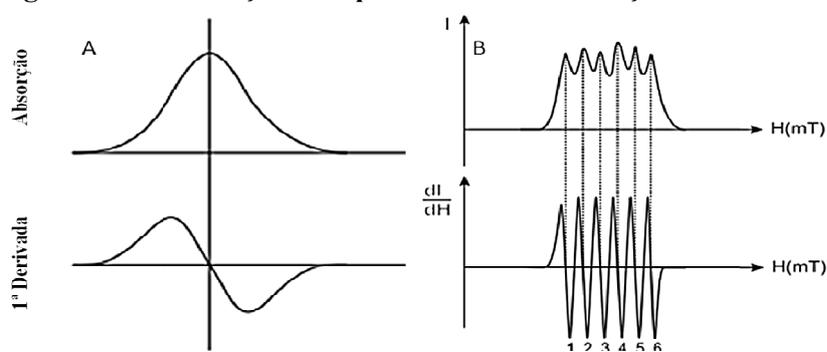


Fonte: Elaborada pelo autor, baseada em HAGEN, 2009, p. 16.

Os espectrômetros RPE registram os valores do campo magnético onde a absorção é observada, mas o que é apresentado como espectro RPE é a derivada do espectro de absorção. Isto é feito para melhorar a observação das linhas individuais num espectro complexo. A intersecção da derivada com a linha zero corresponde ao valor do campo magnético de ressonância. A Figura A4 apresenta espectros de absorção e suas derivadas constituídos por um único pico e por vários picos.

Como mencionado anteriormente, o sinal RPE é identificado pelo fator g . A depender da simetria em que a amostra é medida (por exemplo: pó, fragmento, pastilha), o formato dos espectros RPE de absorção e 1ª derivada muda, ou seja, a magnitude da orientação dos orbitais é anisotrópica. Para cada centro paramagnético existe um sistema de eixo principal, no qual os fatores g são medidos (g_x , g_y e g_z) (IKEYA, 1993). A Figura A5 ilustra os espectros RPE de absorção e 1ª derivada para três diferentes classes de anisotropia. Na primeira classe, denominada isotrópica, todos os fatores g principais são iguais. Na segunda classe, denominada axial, existe um único eixo que difere dos outros dois. A última classe, denominada ortorrômbica, ocorre quando todos os fatores g são diferentes (VUGMAN; HERBST, 2005).

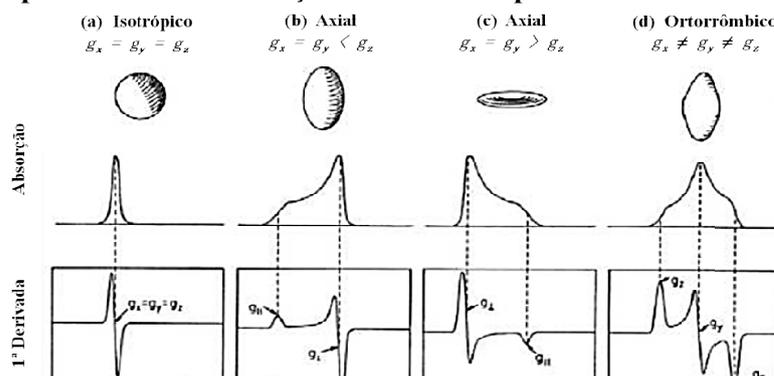
Figura A 4 - Ilustração de espectros RPE de absorção e 1ª derivada.



(a) Espectro RPE simples (1 pico) e (b) Espectro RPE complexo (6 picos).

Fonte: Adaptado de MAMANI, 2007 apud ASFORA, 2014, p. 148.

Figura A 5 – Espectros RPE de absorção e 1ª derivada para diferentes simetrias de medida.



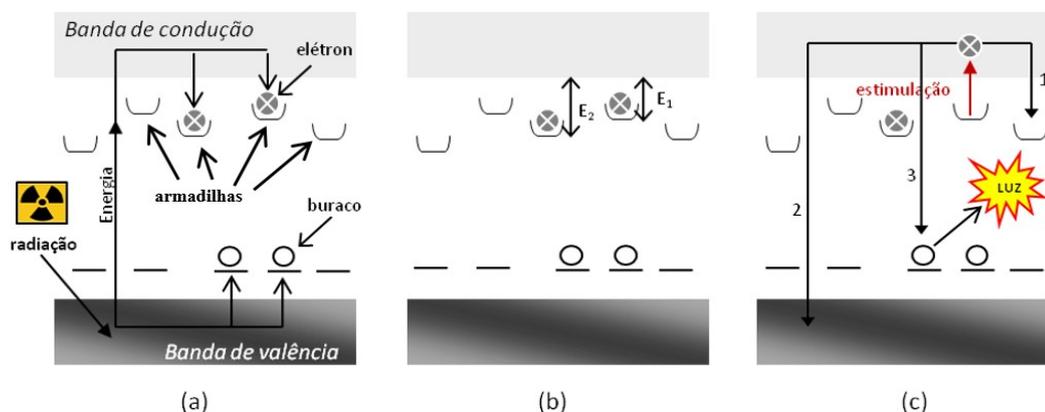
Caso válido para sistemas paramagnéticos com $S=1/2$.

Fonte: Adaptado de HAGEN, 2009 apud LEONOR, 2012 p.12.

APÊNDICE B – FUNDAMENTOS DA LUMINESCÊNCIA

O fenômeno da luminescência costuma ser explicado em termos da energia livre de um sistema, representado pelo modelo de bandas de energia. Nesse modelo, os portadores de carga (elétrons ou buracos) da rede cristalina podem ocupar determinados níveis (faixas ou bandas) de energia que estão separados por níveis energéticos proibidos denominado banda proibida. Os níveis de energia permitidos são denominados de banda de valência e banda de condução. A banda de valência representa a faixa de energia no qual os portadores de carga estão ligados aos átomos da rede cristalina. A banda de condução representa valores de energia no qual os portadores de carga se difundem pela rede cristalina do sólido. A presença de defeitos em um sólido cristalino permite a captura de íons negativos ou positivos em níveis de energia localizados na banda proibida do cristal (McKEEVER, 1985). O esquema do modelo de bandas de energia de um sólido cristalino isolante é mostrado na Figura B1.

Figura B 1 – Representação do fenômeno da luminescência pelo modelo de bandas de energia.



a) excitação devido à radiação ionizante, (b) equilíbrio metaestável, e (c) estimulação.

Fonte: Adaptado de AITKEN, 1998, p. 14.

Quando o cristal é exposto a algum tipo de radiação ionizante, os elétrons que se encontram na banda de valência adquirem energia e migram pelo cristal, possuindo energia na faixa da banda de condução, sendo esta etapa chamada de excitação. A ausência de um elétron da banda de valência irá representara formação de um buraco (lacuna). Os elétrons na banda de condução e os buracos na banda de valência se movem livremente até encontrarem os centros de defeitos (estado de energia metaestável), onde podem ser aprisionados, motivo pelo qual esses centros são chamados de armadilhas (Figura B1[a]). Caso o cristal não seja estimulado, os portadores de carga armadilhados não receberão energia suficiente para serem desarmadilhados e permanecerão nesse estado metaestável durante um determinado período,

como mostra a Figura B1[b]. Esse tempo de armadilhamento pode variar de poucos minutos a até milhões de anos (AITKEN, 1998). Quando o cristal é estimulado, os elétrons armadilhados adquirem energia suficiente para se desarmadilharem. Então, são excitados à banda de condução, podendo ser recapturados pelas armadilhas (Figura B1[C], transição 1), retornar a banda de valência (Figura B1[C], transição 2), ou então, vir a se recombinar com os buracos no chamado centro de recombinação, ocorrendo, neste momento, a emissão de luz (Figura B1[C], transição 3 (CHEN; MCKEEVER, 1997).

No caso da LOE, a probabilidade (p), por unidade de tempo, de um elétron escapar do nível metaestável (armadilha), depende da intensidade (ϕ) e da seção de choque de fotoionização (σ) do estímulo óptico (CHEN; MCKEEVER, 1997), segundo a Equação:

$$p(E_0) = \phi\sigma(E_0) \quad (B1)$$

Onde, E_0 é o limiar da energia de estimulação óptica necessário para que os portadores de carga sejam desarmadilhados e retornem ao estado de equilíbrio (banda de valência).

O sinal LOE está relacionado a taxa de esvaziamento das armadilhas, sendo, portanto, observado um decréscimo no sinal LOE durante a estimulação óptica. Conseqüentemente, a intensidade LOE pode ser obtida de acordo com a equação (CHEN; MCKEEVER, 1997):

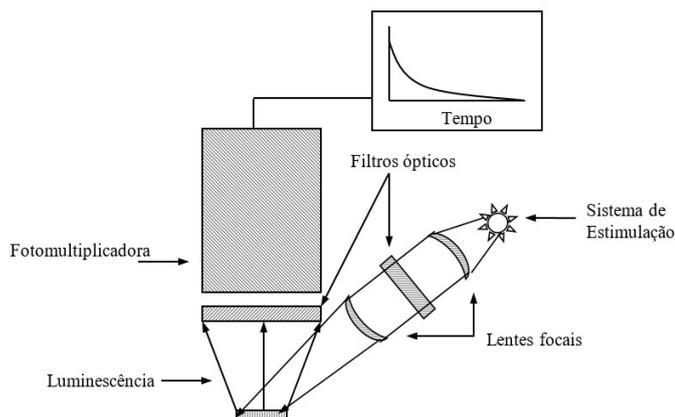
$$I_{LOE}(t) = n_0 p e^{-pt} \quad (B2)$$

Onde, n_0 é a quantidade inicial de elétrons armadilhados; p é a probabilidade de um elétron escapar da armadilha (nível metaestável); e t é o tempo.

As leitoras LOE, equipamentos utilizados para medir essa intensidade de luz emitida, consiste basicamente de uma fonte de estimulação óptica, filtros ópticos, uma fotomultiplicadora e um sistema de registro do sinal produzido, conforme ilustra o esquema apresentado na Figura B2. A escolha da fonte de estimulação dependerá da amostra a ser medida. Por exemplo, para estudos de amostras de quartzo a estimulação normalmente é realizada com LEDs que emitem no azul, enquanto que para amostras de feldspatos, são utilizados LEDs que emitem no infravermelho. Do ponto de vista instrumental, a medida da intensidade luminescente pode ser realizada de três modos: contínuo, pulsado e modulado linearmente (BØTTER-JENSEN et al., 2003).

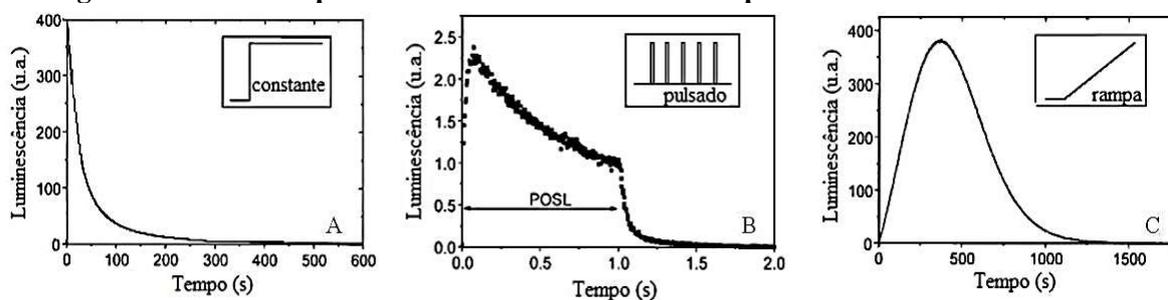
Na Figura B3 são apresentadas as curvas típicas de decaimento LOE nesses três modos, onde se observa a intensidade luminescente em função do tempo.

Figura B 2 – Diagrama esquemático de um sistema básico de leitura LOE.



Fonte: Adaptado de BØTTER-JENSEN, 2000, Apud SANTANA, 2011

Figura B 3 - Curva típicas de decaimento LOE obtidas para diferentes modos de medida.



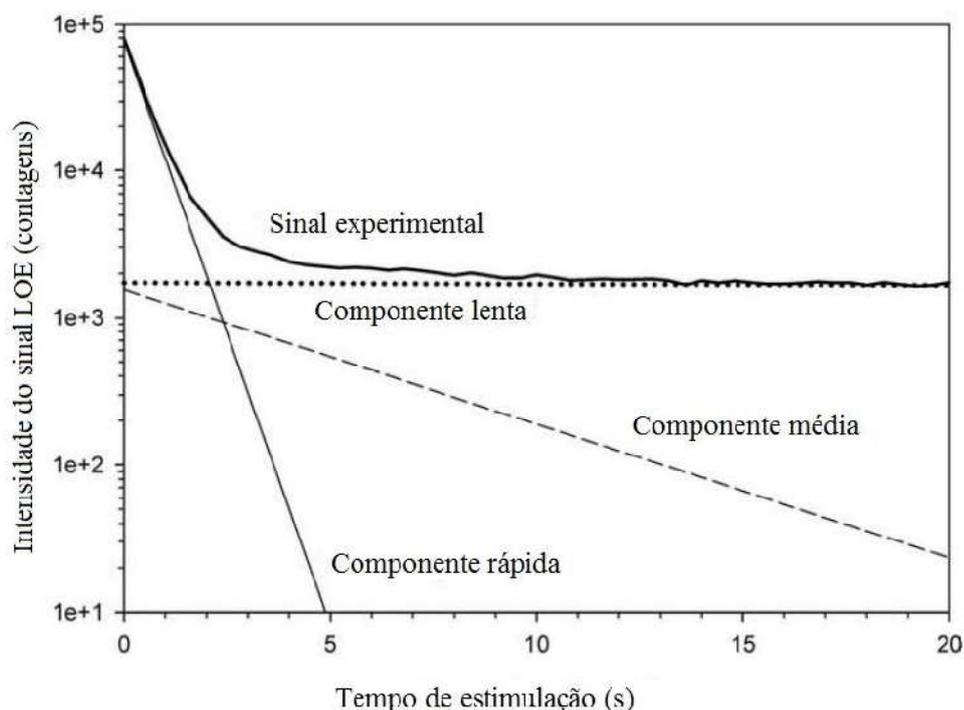
(a) modo contínuo; (b) modo pulsado; (c) modulação linear. Adaptado de BØTTER-JENSEN et al., 2003, p. 6.

No modo contínuo, a leitura da luminescência é realizada simultaneamente à estimulação da amostra com uma fonte de luz constante. Nesse modo, a luz utilizada para a estimulação da amostra tem comprimento de onda diferente da luz de emissão e filtros são utilizados para a discriminação entre essas duas luzes, evitando assim a interferência da luz de estimulação na resposta do detector. Com isso, é possível observar a diminuição exponencial do sinal LOE à medida que as armadilhas são esvaziadas, formando a curva de decaimento, a exemplo da apresentada na Figura B3[A]. No modo pulsado, a amostra é estimulada durante um pequeno intervalo de tempo, sendo a leitura realizada após o pulso de estimulação, obtendo-se um sinal como o apresentado na Figura B3[B]. Já no modo de modulação linear, a fonte de luz tem sua intensidade aumentada linearmente com o tempo, fornecendo um sinal como o mostrado na Figura B3[C] (BØTTER-JENSEN et al., 2003).

A curva de decaimento LOE obtida através do modo contínuo (Figura B3[A]) é a resultante de componentes de natureza lenta, média e rápida, como pode ser observado na Figura B4. A existência de mais de uma componente de decaimento no sinal LOE pode ser explicada por três fatores: (i) pode existir mais de uma armadilha contribuindo para o sinal LOE, e cada armadilha possui uma probabilidade de liberação do portador de carga,

resultando em diferentes taxas de decaimento; (ii) durante a estimulação pode ocorrer o rearmadilhamento dos elétrons antes da recombinação luminescente, resultando em uma componente de decaimento lenta; (iii) pode ocorrer uma diminuição na eficiência da luminescência devido à disponibilidade limitada dos centros luminescentes, resultando em um decaimento LOE inicialmente mais rápido. Estas três possibilidades podem ocorrer simultaneamente no mesmo sistema (BØTTER-JENSEN et al., 2003).

Figura B 4 - Curva de decaimento LOE do quartzo e suas componentes.



Quartzo proveniente de sedimento da Austrália. A leitura LOE foi realizada com estimulação óptica na faixa de comprimento de onda do azul de (470 ± 30) nm. Adaptado de BAILEY et. al., 1997, Apud ASFORA, 2014.

A escolha do modo mais adequado vai depender do material e da aplicação, o que requer muitas vezes um estudo comparativo entre esses três modos de leitura (BØTTER-JENSEN et al., 1999). Contudo, para aplicações em datação, o modo contínuo tem sido o mais indicado e comumente empregado (AITKEN, 1998; WANG; WINTLE, 2012).