



INSTITUTO DE FÍSICA

Universidade Federal Fluminense

Aplicação da Espectrometria de Massa com
Aceleradores na Biologia Marinha

Fabiana Monteiro de Oliveira

Orientadora: Prof. Dra. Kita Chaves Damasio Macario

Niterói

12 de setembro de 2012

048 Oliveira, Fabiana Monteiro de
Aplicação da espectrometria de massa com aceleradores na
Biologia Marinha / Fabiana Monteiro de Oliveira ; orientador:
Kita Chaves Damasio Macario. -- Niterói, 2012.
116 f. : il.

Dissertação (Mestrado) - Universidade Federal Fluminense.
Instituto de Física, 2012.
Bibliografia: f. 108-113.

1.ACELERADOR DE PARTÍCULAS. 2. SINGLE STAGE ACCELERATOR
MASS SPECTROMETRY SYSTEM. 3.ESPECTROMETRIA DE MASSA
COM ACELERADOR. 4.DATAÇÃO POR RADIOCARBONO. 5. TESTEMUNHOS DE
SEDIMENTOS. 6.MUDANÇA CLIMÁTICA. I.Macario, Kita Chaves
Damasio, Orientador. II.Universidade Federal Fluminense.
Instituto de Física, Instituição responsável. III.Título.

CDD 539.73

Aplicação da Espectrometria de Massa com Aceleradores na Biologia Marinha

Fabiana Monteiro de Oliveira

Tese apresentada ao Curso de Pós-Graduação em Física da Universidade Federal Fluminense, como requisito parcial para obtenção do Título de Mestre em Física.

Orientadora:

Prof. Dra. Kita Chaves Damasio Macario

Niterói

2012

*Aos meus pais: Maria Lopes e
Armando Rodrigues (em Memória).*

Agradecimentos

Agradeço primeiramente à Deus por ter me capacitado e me dado forças para chegar até aqui.

Ao Conselho Nacional de Ensino e Pesquisa (CNPQ) pelo apoio financeiro.

À minha orientadora, Kita Macario, por sua excelente orientação não só para a realização deste trabalho, mas também pelas palavras amigas em cada momento. Uma orientadora sempre presente e disposta a ajudar. Obrigada pelos ensinamentos, pela paciência e apoio ao longo deste trabalho.

Ao professor Aguinaldo Nepomuceno e o pessoal do grupo da Biologia Marinha.

Ao pessoal do grupo de Física Nuclear Aplicada: Paulo Gomes, Roberto Meigikos, Roberto Linares, Carla Carvalho, Eduardo Queiroz, Ingrid e Maikel. Especialmente ao Eduardo Queiroz por participar deste trabalho desde o início, a Carla e o Roberto Meigikos por toda a ajuda na reta final.

Aos Meninos do LARA: Renan e Marcelo e ao Felipe do Laboratório de óptica pela amizade.

Aos amigos que fiz no IF-UFF e os que estiveram ao meu lado durante esse trabalho.

À minha família: minha mãe Maria, por toda sua dedicação e carinho. Ao meu pai (em memória), mesmo eu não tendo sido juíza como ele queria acho que ele teria orgulho de mim.

À minha irmã, Luana, pelo apoio.

Ao Josemar Costa, meu namorado, por estar ao meu lado em todos os momentos, sempre me ouvindo e que divide comigo momentos de alegrias, tristezas, estresses e sonhos. Obrigada por todo amor e carinho que tem me dado desde o dia em que te conheci.

Sem essas pessoas e outras tantas, que não foram mencionadas, eu não teria forças pra chegar até aqui.

A todos vocês muito OBRIGADA!

Sumário

Resumo	12
Abstract	14
1 Introdução	15
1.1 A Datação e decaimento Radioativo	16
1.2 A Técnica Convencional	19
1.3 A Técnica de Espectrometria de Massa com Aceleradores - (AMS) . . .	21
1.4 AMS no Brasil	24
1.5 A aplicação de ^{14}C - AMS na biologia marinha	25
2 Materiais e Métodos	27
2.1 A Preparação das Amostras	27
2.1.1 Pré-tratamento	29
2.1.2 Amostras Orgânicas em Geral	30
2.1.3 Combustão de Amostras Orgânicas	32
2.1.4 Amostras Inorgânicas em Geral	36
2.1.5 Grafitação das Amostras de Carbono	38
2.1.6 Sedimento	42
2.1.7 Amostras do Pântano Sul	42
3 O acelerador	44
3.1 Diferenças entre o Acelerador do tipo Tandem e o Acelerador Single Stage (SSAMS)	44

3.2	O Funcionamento de um Acelerador	45
3.3	SSAMS	47
3.3.1	Fonte de íons	48
3.3.2	Imã analisador de Massa	50
3.3.3	Stripper	51
3.3.4	Imã Analisador de Energia	52
3.3.5	O Sequenciador	53
3.3.6	Sistema de Detecção	54
3.3.7	Análise de dados	55
4	Determinação das Idades por ^{14}C	57
4.1	Definições	57
4.2	O Fracionamento Isotópico	58
4.2.1	Cálculo da Variação de ^{14}C ($\Delta^{14}\text{C}$)	60
4.3	Calibração	61
4.3.1	Dendrocronologia	63
4.4	A curva de calibração	63
4.4.1	Calibração para amostras Atmosféricas	64
4.4.2	Calibração para amostras marinhas	67
4.5	O Programa OxCal	68
4.6	Controle de Qualidade	69
5	Aplicação de AMS na Biologia Marinha	73
5.1	Objetivo	74
5.2	A Ilha de Santa Catarina	74
5.3	Clima	76
5.4	O Reservatório Marinho	76
5.4.1	A Composição das Conchas	78
5.4.2	O Efeito Reservatório Marinho em Conchas	79
5.4.3	A Ressurgência	81
5.5	A pequena Idade do Gelo (LIA)	81

5.6	Materiais e Métodos	84
5.7	Datação das amostras	85
5.8	Gráficos e Tabelas	86
5.9	Resultados	92
6	Conclusões	95
	Apêndice	97
A	Fotos SSAMS	97
B	Variações da Concentração de ^{14}C	104
B.1	Processo de produção de ^{14}C e suas variações	104
B.1.1	Variações do ^{14}C na Atmosfera	104
B.1.2	Produção	105
B.1.3	O Holoceno	106
B.1.4	O degelo	107
	Referências Bibliográficas	109

Lista de Figuras

1.1	Esquema das diferenças entre cada técnica. Modificado de [5]	20
2.1	Tubo de grafitização	34
2.2	Sistema de vácuo do laboratório para preparação de amostras de radiocarbono da UFF [6].	39
2.3	Linha de grafitização do laboratório para preparação de amostras de radiocarbono da UFF [6].	40
3.1	Esquema de deflexão e de Detecção do feixe	46
3.2	Esquema geral do sistema SSAMS [23]	47
3.3	Esquema detalhado do sistema SSAMS [23] [25]	48
3.4	Representação esquemática da fonte de íons do tipo SNICS (Source of negative ions by cesium sputtering)	49
3.5	Foto da fonte de íons SNICS (Source of negative ions by cesium sputtering) do SSAMS da UFF	49
3.6	Injetor magnético que separa a massa. Íons moleculares ainda estão presentes nesse estágio.	50
3.7	Esquema de um stripper à gás. Modificado de [24].	52
3.8	Representação esquemática do espectro de ^{14}C [24].	55
3.9	Exemplo de um espectro obtido durante as medidas das amostras desse trabalho.	55
4.1	Curva de calibração atmosférica 2009.	65

4.2	Exemplo de uma calibração de radiocarbono. A curva de calibração em azul.	66
4.3	Curva de calibração para o Hemisfério Sul.	67
4.4	Curva de calibração para amostras marinhas do Hemisfério Sul. A Calibração para amostras marinhas está representada pela curva azul e a calibração para Hemisfério Sul pela curva verde.	68
4.5	Curva de controle de qualidade. As amostras C5 e C9 são madeiras, C2 é carbonato e C6 é sucrose.	72
5.1	Mapa da área de estudo. Imagens retiradas do Google Earth em 15/05/2012. 75	
5.2	Variações na Temperatura Global durante os últimos 1000 anos (modificada de [48])	82
5.3	D1	90
5.4	D3	90
5.5	D4	90
5.6	D5	90
5.7	D8	90
5.8	D9	90
5.9	D11	91
5.10	D12	91
5.11	D19	91
5.12	D20	91
5.13	D21	91
5.14	D28	91
5.15	D31	92
5.16	Profundidade relacionada com o Nitrogênio, Carbono, Fósforo, $\delta^{13}\text{C}$ e $\delta^{15}\text{N}$	94
A.1	SSAMS em construção na NEC.	97
A.2	SSAMS em construção na NEC.	97
A.3	1º dia de instalação do SSAMS - 29/02/12.	98

A.4	1° dia de instalação do SSAMS - 29/02/12.	98
A.5	1° dia de instalação do SSAMS - 29/02/12.	98
A.6	1° dia de instalação do SSAMS - 29/02/12.	98
A.7	Colocando os Imãs no lugar.	98
A.8	Colocando os Imãs no lugar.	98
A.9	Final do 1° dia de instalação do SSAMS - 29/02/12	99
A.10	Final do 1° dia de instalação do SSAMS - 29/02/12	99
A.11	2° dia de instalação do SSAMS - 01/03/12.	99
A.12	Colocando os copos de Faraday.	99
A.13	3° dia de instalação do SSAMS - 02/03/12.	99
A.14	Imãs já no lugar.	99
A.15	4° dia de instalação do SSAMS - 03/03/12.	100
A.16	Acelerador	100
A.17	5° dia de instalação do SSAMS - 05/03/12.	100
A.18	Colocando os fios no lugar.	100
A.19	6° dia de instalação do SSAMS - 06/03/12.	101
A.20	6° dia de instalação do SSAMS - 06/03/12.	101
A.21	Montagem da fonte de íons.	101
A.22	Montagem da Fonte de íons.	101
A.23	Imã.	101
A.24	Foto tirada de cima do acelerador.	101
A.25	Copos de Faraday.	102
A.26	Detector.	102
A.27	Final do 6° dia de instalação do SSAMS - 06/03/12.	102
A.28	7° dia de instalação do SSAMS - 07/03/12.	102
A.29	Fonte de Íons.	102
A.30	Fonte de Íons.	102
A.31	8° dia de instalação do SSAMS - 08/03/12.	103
A.32	8° dia de instalação do SSAMS - 08/03/12.	103
A.33	Primeiros Testes - 10/03/12.	103

A.34 Primeiros Testes - 10/03/12.	103
A.35 SSAMS	103
A.36 SSAMS	103

Lista de Tabelas

1.1	Exemplo de alguns radioisótopos que podem ser medidos com AMS. [3]	24
2.1	Quantidade de material necessário para obter cerca de 2 mg de grafite [15].	30
2.2	Quantidade de material necessário para ser colocado no tubo de combustão [15].	33
2.3	Concentração do ácido clorídrico necessária para cada quantidade de material [15].	37
4.1	Tabela retirada da IAEA com valores de referência para a datação de ^{14}C .	70
4.2	Tabela retirada da IAEA com valores de referência para a datação de $\delta^{13}\text{C}$ para a correção de ^{14}C	71
5.1	Resultados obtidos para as amostras de sedimento do Testemunho 1.	87
5.2	Resultados obtidos para as amostras de concha do testemunho 2 [12].	88
5.3	Resultados obtidos para o cálculo da Idade das Amostras.	89

Resumo

Durante os últimos 1000 anos ocorreram significativas mudanças climáticas em nosso planeta, que tem sido caracterizada como uma Pequena Idade do Gelo (LIA). Este foi um período de esfriamento global, que ocorreu após o Período Quente Medieval, estendendo-se entre os séculos XIV e XIX, aproximadamente de 1350 a 1850. A compreensão deste fenômeno, relacionado a mudanças globais, possui grande interesse científico. No Hemisfério Norte há vários trabalhos que relacionam os resultados encontrados com a Pequena Idade do Gelo e o Período Quente Medieval, já no Hemisfério Sul esses eventos são incertos devido à escassez de material datado dessa época. Isto tem provocado uma grande controvérsia, uma vez que embora alguns dos poucos trabalhos existentes tenham identificado que o mesmo período de resfriamento também tenha ocorrido na América do Sul, outros autores discordam que esse período frio possa ser aplicado globalmente. Desta forma, ainda há uma questão em aberto, onde trabalhos que exploram a reconstrução de encostas (superfície do mar), vazão de rios e a produtividade biológica sul americanas, podem contribuir na elucidação deste problema. Dentro deste contexto, esta dissertação propôs uma contribuição no estudo da formação de encostas brasileiras, mais especificamente, na Enseada do Pântano Sul, Ilha de Santa Catarina, SC, onde testemunhos sedimentares demonstraram uma variação significativa na composição de seus sedimentos, que podem estar associados a eventos de mudanças climáticas significativas. Para tanto, foi utilizada a técnica de AMS (Accelerator Mass Spectrometry), através da datação de radiocarbono de amostras de conchas e sedimentos oriundas destes testemunhos sedimentares, numa colaboração entre pesquisadores do Instituto de Física e Departamento de Biologia Marinha, ambos da Universidade Federal Fluminense (UFF). Em adição, esta dissertação apresenta um grande destaque

como marco tecnológico, pois é o primeiro trabalho aplicando a técnica de AMS, desenvolvida integralmente em um país Latino-Americano. Assim, são apresentados os primeiros resultados para a utilização de um acelerador do tipo SSAMS (Single Stage Accelerator Mass Spectrometry System) de 250kV, recém-instalado no Instituto de Física da UFF. Desta forma, a técnica de datação ^{14}C -AMS já pode ser totalmente realizada aqui no Brasil e na América Latina.

Abstract

During the last 1000 years significant climatic changes have occurred in our planet, which have been characterized as a Little Ice Age (LIA). This was a period of global coldness, after the Warm Medieval Period, between the XIV and XIX centuries, approximately from 1350 to 1850. The understanding of such phenomenon, related to global changes, is of great scientific interest. In the northern hemisphere there are many works relating its results to the little Ice Age and the Warm medieval Period. In the southern hemisphere however, these events are not clear due to the lack of datings. This has led to controversy since a few works have identified the same cold period in South America, other authors disagree that it was a global phenomenon. This way, there is still an open question, where studies that explore coastal reconstruction (ocean surface), river flow and the biological productivity in south America can contribute to solving the problem. In this sense, this work proposes a contribution to the study of Brazilian coastal formation, more specifically in the Pantano Sul Inlet, Santa Catarina Island, SC, where sediment cores have shown a significant variation in its sediment composition, which could be related to significant climatic changes. In this study, we used the Accelerator Mass Spectrometry (AMS) technique, for the radiocarbon dating of shells and sediment from the collected cores, in a collaborative work between researchers from the Physics Institute and the Department of Marine Biology, both from the fluminense federal University. In addition, this work is a technological mark since it is the first research integrally developed in a latin American Country, presenting the first results of the Single Stage Mass Spectrometry Accelerator System, recently installed in the Physics Institute of UFF. Therefore, the ^{14}C -AMS dating technique can now be thoroughly performed in Brazil and Latin America.

Capítulo 1

Introdução

Isótopos radioativos de origem natural são continuamente introduzidos no meio ambiente. Existem mais de 30 radionuclídeos naturais que são produzidos na atmosfera, com meia-vida variando desde menos de um segundo (^{214}Po) até 1.5×10^6 anos (^{10}Be). A distribuição desses radionuclídeos (e dos produtos de decaimento de alguns deles) em distintas partes da biosfera tem fornecido informações preciosas para a compreensão de processos atmosféricos, aquáticos e terrestres, evolução das espécies, investigações de padrões e frequência de perturbações naturais e seus efeitos sobre ecossistemas, modos de restauração e, mais recentemente, na compreensão de processos associados às mudanças globais.

Assim, necessita-se constantemente de determinações de composições, concentrações e de idades absolutas de radioisótopos presentes no ar, água, rochas, sedimentos e materiais orgânicos. Para tanto, são utilizados expressivos métodos nucleares, tais como AMS (Accelerator Mass Spectrometry).

O uso de radiocarbono (^{14}C , $T_{1/2} = 5730$ anos) como traçador ambiental e em seres vivos é de grande importância. Estudos ambientais por radiocarbono são baseados na taxa de decaimento do ^{14}C , formado na atmosfera pela reação entre nêutrons provenientes dos raios cósmicos e ^{14}N . Os átomos de ^{14}C resultantes são precipitados e absorvidos pelas plantas na forma de $^{14}\text{CO}_2$, em seguida, transferidos para os animais segundo a cadeia alimentar. Quando os animais e as plantas morrem, eles deixam de absorver ^{14}C , o qual decai em seus tecidos ao longo do tempo. Este fato permite

realizar a datação em diversos materiais orgânicos, tendo vasta aplicação em diversos campos de ciências ambientais.

1.1 A Datação e decaimento Radioativo

A partir do final da década de 40, o método de datação por ^{14}C foi desenvolvido, e tornou-se a principal ferramenta para a determinação da idade de amostras naturais com até 50 mil anos. Esse método foi proposto por W.F.Libby (1908-1980), pelo qual recebeu em 1960 o Prêmio Nobel em Química. O método tem por base a produção contínua do carbono radioativo (^{14}C) na atmosfera, pela interação de neutrons cósmicos com átomos de nitrogênio (^{14}N) através da reação [$^{14}\text{N}(n, p)^{14}\text{C}$]. O ^{14}C reage com o oxigênio, também presente na atmosfera, formando o gás carbônico $^{14}\text{CO}_2$ e assim, o ^{14}C entra no ciclo do carbono [1].

As plantas durante a fotossíntese absorvem ^{14}C e os animais por sua vez se alimentam das plantas. O $^{14}\text{CO}_2$ se dissolve nos oceanos e está disponível para plâncton, corais, moluscos e peixes. Assim, todos os seres vivos mantêm sua entrada contínua de ^{14}C durante a vida.

Na morte das plantas e dos animais a renovação do ^{14}C cessa. O instante da morte pode então ser estimado pela determinação do ^{14}C residual. A maior parte do carbono presente na Terra é composto de uma mistura dos dois isótopos estáveis: 98,9% de ^{12}C e 1,1% de ^{13}C . Contudo, amostras naturais de carbono sempre contêm o terceiro isótopo, o ^{14}C , que é radioativo e decai naturalmente emitindo radiação β^- . Seu tempo de meia vida é de 5.730 anos. O ^{14}C está presente na Terra numa proporção de 1 para cada 10^{12} átomos, sendo que 1 g de carbono apresenta aproximadamente 14 dpm (desintegrações por minuto), o que é considerado uma quantidade muito pequena de radiação, que, contudo, pode ser facilmente detectada utilizando-se técnicas modernas de alta sensibilidade [2].

A técnica de datação através do ^{14}C foi desenvolvida utilizando contadores Geiger muito sensíveis, com os quais media-se a radiação β^- emitida pela amostra. Entretanto, uma técnica alternativa foi desenvolvida na década de 70 com o objetivo de determi-

nar diretamente o número de isótopos em cada amostra utilizando um acelerador de partículas com espectrômetro de massa, onde os átomos de carbono são convertidos em um feixe de íons, mediante bombardeio da amostra com átomos de cézio. O número de átomos de carbono com as diversas massas pode ser determinado, obtendo-se a razão isotópica. Utilizando-se esta técnica, são necessários apenas poucos miligramas de amostra para efetuar uma análise.

A datação de radiocarbono tem como fundamento o decaimento radioativo dos átomos de ^{14}C contidos na amostra, trata-se de um processo estatístico.

Como já foi dito, existem duas técnicas para medir radiocarbono nas amostras. Uma é através da datação convencional e a outra por Espectrometria de Massa com Aceleradores (AMS). As duas técnicas são usadas principalmente na determinação do teor de ^{14}C nas amostras de artefatos arqueológicos e amostras geológicas, por exemplo. Embora ambos os métodos de datação por radiocarbono produzam resultados de alta qualidade, eles possuem diferenças fundamentais.

A técnica convencional e a espectrometria de massa com aceleradores (AMS) quanto a análise de ^{14}C são fundamentalmente diferentes uma vez que a primeira é realizado através da medição da radiação produzida pela decomposição dos átomos de ^{14}C , enquanto que a AMS mede o número de átomos de ^{14}C em relação ao número de ^{13}C ou ^{12}C [4].

O método de datação radioativa (técnica convencional) se baseia na detecção de partículas beta do decaimento de átomos do ^{14}C , enquanto a espectrometria de massa com aceleradores consiste em contar o número de átomos de ^{14}C presentes na amostra.

No caso do decaimento, ele é um processo estatístico, onde o decaimento de um núcleo em particular é um evento aleatório, o número de núcleos que decaem em um intervalo de tempo dt é proporcional a esse intervalo e ao número de núcleos presentes [3]. Se $N(t)$ é o número de núcleos radioativos no instante t e $-dN$ é o número de núcleos que decaem no intervalo dt , tem-se:

$$-dN = \lambda N dt \tag{1.1}$$

onde a constante de proporcionalidade, λ , é chamada de constante de decaimento e representa a probabilidade por unidade de tempo de que um dos núcleos decaia, sendo característica de cada radioisótopo. O sinal negativo é necessário porque N diminui.

A solução da equação 1.1 é:

$$N(t) = N_0 e^{-\lambda t} \quad (1.2)$$

onde N_0 é o número de núcleos no instante $t = 0$. A taxa de decaimento (conhecida como atividade) é dada por:

$$A = -\frac{dN}{dt} = \lambda N_0 e^{-\lambda t} = A_0 e^{-\lambda t} \quad ; \quad C(t) = C_0 e^{-\lambda t} \quad (1.3)$$

Tanto o número de núcleos como a atividade diminuem exponencialmente com o tempo. A concentração da amostra, $(C(t))$, após um determinado tempo também depende apenas do decaimento radioativo.

O tempo de meia vida ou tempo médio de vida do núcleo, pode ser calculado a partir da equação 1.2. O número de núcleos com tempo de vida entre t e $t + dt$ é o número de núcleos que decaem no intervalo de tempo dt , que é dado por $\lambda N dt$; assim, a fração de núcleos com tempo de vida entre t e $t + dt$ é dada por:

$$f(t)dt = \frac{\lambda N dt}{N_0} = \lambda e^{-\lambda t} dt \quad (1.4)$$

Usando essa distribuição para calcular o tempo médio de vida, obtém-se:

$$\tau = \int_0^{\infty} t f(t) dt = \int_0^{\infty} t \lambda e^{-\lambda t} dt = \frac{1}{\lambda} \quad (1.5)$$

que é o inverso da constante de decaimento λ . A meia-vida $t_{1/2}$ é definida como o tempo necessário para que o número de núcleos radioativos se reduza à metade do

valor inicial. De acordo com a equação 1.2, tem-se:

$$\frac{1}{2}N_0 = N_0 e^{-\lambda t_{1/2}} \quad \text{ou} \quad e^{\lambda t_{1/2}} = 2$$

$$t_{1/2} = \frac{\ln 2}{\lambda} = (\ln 2)\tau = \frac{0,693}{\lambda} = 0,693\tau \quad (1.6)$$

Depois de uma meia-vida, tanto o número de núcleos que resta na amostra como a atividade estão reduzidos à metade do valor inicial. Assim, por exemplo, se a atividade no instante inicial é A_0 , a atividade será $A_0/2$ após transcorrida uma meia-vida.

Assim, a idade da amostra pode ser determinada a partir de sua atividade residual ou de sua concentração isotópica:

$$t = -\tau \ln \left(\frac{A(t)}{A_0} \right) = -\tau \ln \left(\frac{C(t)}{C_0} \right) \quad (1.7)$$

1.2 A Técnica Convencional

A medida da atividade de uma amostra pode ser feita usando um detector de radiação como o contador Geiger, por exemplo. O detector Geiger, detecta a presença de radiação usando a capacidade que as partículas radioativas têm de ionizar certas moléculas. O aparelho consiste em um cilindro cheio de gás (normalmente argônio), submetido a uma tensão elétrica que mantém a parede do tubo negativa em relação a um fio positivo que corre ao longo do seu eixo. Quando as partículas radioativas entram em contato com os átomos de argônio, convertem alguns deles em íons positivos mais elétrons. Sob a ação do campo elétrico, os íons migram para a parede do cilindro e os elétrons para o fio. Essa dupla migração causa um pulso de corrente que é transmitida a um amplificador. Quanto mais partículas radioativas houver, maior será a corrente

elétrica. O primeiro modelo desse aparelho foi apresentado em 1912 pelo físico alemão Hans Wilhelm Geiger (1882-1945), daí seu nome.

Em geral é necessário, para atingir uma boa precisão, um tempo de medida muito grande e um tamanho considerável da amostra, por exemplo, no caso do ^{14}C , cuja a meia vida é 5730 anos, para uma amostra de 1g de material é necessário medir a atividade de uma amostra durante doze horas para obter a contagem de 10000 eventos e, com isso, alcançar 1% de precisão. Sendo assim, outros elementos de meia-vida superiores à do ^{14}C não poderiam ser medidos pela técnica convencional.

A análise radiométrica moderna de ^{14}C é realizada por cintilação líquida (LSC) ou detecção a gás (GPC), entretanto, quando a técnica de datação foi desenvolvida, era utilizado um contador de Geiger Muller e operadores anticoincidentes. Para o sistema original era necessário cerca de 8,5 g de carbono por amostra, espalhados por uma área de 400 cm². Embora o fundo pudesse ser reduzido a aceitáveis 4,5 contagens por minuto (cpm), a eficiência era baixa (cerca de 5%) por causa da elevada auto-absorção.

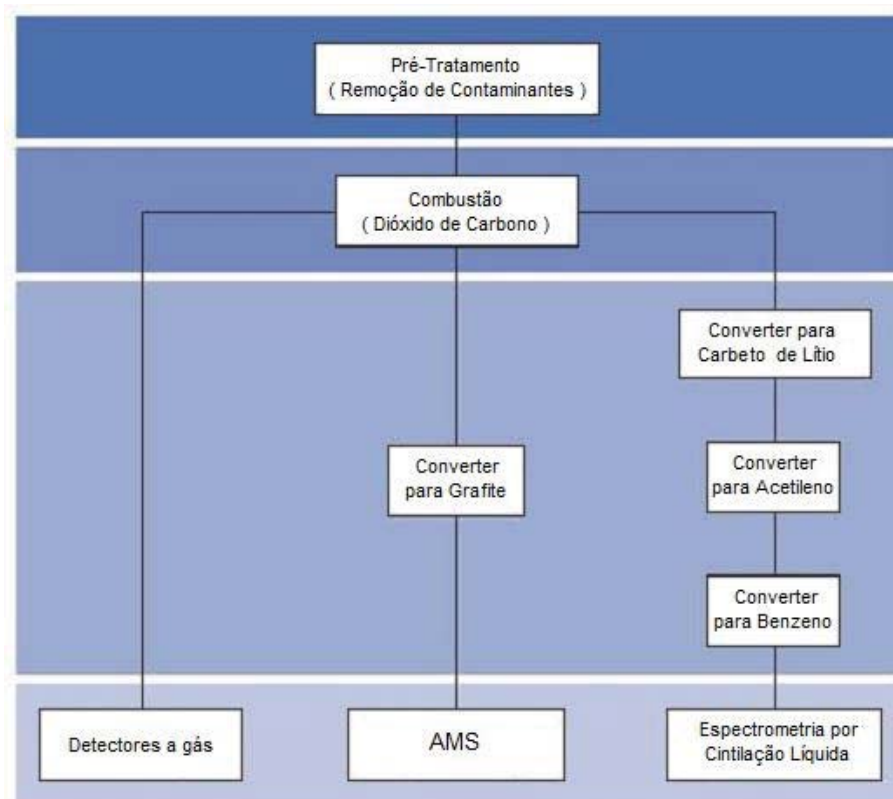


Figura 1.1: Esquema das diferenças entre cada técnica. Modificado de [5]

A Figura 1.1 ilustra a base das etapas de preparação de amostras para AMS, LSC, e GPC.

Independentemente do método utilizado, para a datação de ^{14}C , apenas o ^{14}C que fazia parte do organismo quando morreu devem ser medidos. Portanto, qualquer carbono estranho que tenha entrado na amostra posteriormente deve ser removido. Além disso, a fração que é mais adequada para a datação deve ser isolada, por exemplo, celulose de madeira, e colágeno a partir de amostras ósseas. Isto é conseguido por uma combinação química e física, assim chamado de pré-tratamento das amostras, como será visto, com mais detalhes, no capítulo 2.

Na detecção a gás, após o pré-tratamento químico, é feita a combustão das amostras para obter dióxido de carbono e, em seguida, é feita a contagem proporcional do gás. Já na espectrometria por cintilação líquida, após o pré-tratamento químico, e a combustão das amostras para obtenção de dióxido de carbono, as amostras são convertidas à carbeto de Lítio, depois convertidas em acetileno e benzeno e, por fim, as amostras são contadas através da cintilação líquida [5].

1.3 A Técnica de Espectrometria de Massa com Aceleradores - (AMS)

A espectrometria de massa, que mede os átomos de uma amostra, poderia ser uma opção para se datar uma amostra. Entretanto, os espectrômetros de massa convencionais não permitem medir razões entre concentrações de núclídeos como $^{14}\text{C}/^{12}\text{C}$ de forma confiável por causa da presença de isóbaros e moléculas com massa aproximadamente igual à do radioisótopo de interesse. No caso do ^{14}C , os principais problemas são o ^{14}N do ar residual no interior do espectrômetro de massa e as moléculas $^{12}\text{CH}_2$ e ^{13}CH , que podem estar presentes na própria amostra ou ser resultado de uma contaminação. A AMS utiliza o mesmo princípio que a espectrometria de massa convencional, mas aproveita as características operacionais dos aceleradores de partículas para reduzir consideravelmente o ruído de fundo causado por ambiguidades de massa.

Os espectrômetros de massa detectam átomos de elementos específicos de acordo

com sua massa atômica. Eles, no entanto, não têm sensibilidade para distinguir isóbaros (átomos ou moléculas que têm a mesma massa atômica) no caso do ^{14}C o seu isóbaro é o ^{14}N .

Há essencialmente duas partes no processo de datação por radiocarbono através de espectrometria de massa com aceleradores. A primeira parte envolve acelerar os íons a energias cinéticas suficientemente altas, e o passo seguinte envolve a análise de massa.

Após pré-tratamento, as amostras para datação por radiocarbono são convertidas em grafite sólido. Isto é feito através da conversão das amostras em monóxido de carbono através da combustão, e em seguida, a dióxido de carbono na presença do Zinco. Queimar as amostras para convertê-las em grafite, no entanto, também introduz outros elementos na amostra, como nitrogênio 14.

Quando as amostras estão finalmente convertidas em poucos miligramas de grafite, elas são prensadas em um catodo de metal. Materiais de referência também são prensados nos catodos de metal. Estes discos de metal são, então, montados em uma roda-alvo para que possam ser analisados em sequência.

Íons de césio são então disparados contra a roda-alvo, produzindo átomos de carbono negativamente ionizados. Este feixe de átomos passa através de dispositivos de foco, e de uma imã de injeção antes de alcançar o acelerador onde são acelerados ao terminal positivo por uma diferença de voltagem de 250kV, que é o caso do SSAMS, como será melhor descrito no capítulo 3.

Nesta fase, outros átomos carregados negativamente também instáveis não podem chegar ao detector. Os átomos de carbono com carga negativa, no entanto, atravessam o stripper (um gás ou uma folha de metal) onde eles perdem os elétrons e emergem carregados positivamente. Nesta fase, moléculas que podem estar presentes são eliminadas porque não podem existir neste estado de carga.

No caso de aceleradores do tipo Tandem, que possuem dois estágios de aceleração, os átomos de carbono com carga positiva aceleram ainda mais ao se distanciar do terminal positivo e passam através de outro conjunto de dispositivos onde ocorre análise de massa.

Na análise de massa, um campo magnético é aplicado a essas partículas carregadas

em movimento, que faz com que as partículas se desviem do caminho que estão viajando. Se as partículas carregadas têm a mesma velocidade, mas massas diferentes, como no caso dos isótopos de carbono, as partículas mais pesadas são menos desviadas. Detectores em diferentes ângulos de deflexão contam as partículas.

No final, os dados recolhidos não são somente o número de átomos de ^{14}C na amostra, mas também a quantidade de ^{12}C e ^{13}C . A partir destes dados, a razão dos isótopos estáveis conhecidos permitem a avaliação do nível de fracionamento isotópico.

A maior vantagem que a datação por radiocarbono através da técnica de AMS tem sobre o método da datação convencional é o pequeno tamanho da amostra. O tamanho necessário de uma amostra de carbono é reduzido por um fator de 10^4 e, além disso, o tempo de medida é também reduzido por um fator de 10^2 para a contagem direta dos átomos da amostra. Sendo assim, miligramas de material são suficientes para se preparar uma amostra de carbono para AMS. Podendo ser datados materiais como madeira, carvão vegetal, ossos e sedimentos.

A Datação de radiocarbono é um processo destrutivo. Assim, devido a sua capacidade de analisar amostras, mesmo em quantidades pequenas, AMS é o método de escolha para os arqueólogos com pequenos artefatos e objetos que não podem ser destruídos por serem materiais muito raros.

Devido a sensibilidade do AMS, a datação por carbono de pequenas partículas como partículas de sangue, um grão, ou uma semente, se tornaram possível.

Além do tamanho reduzido da amostra, a característica mais importante da técnica de AMS é a desassociação do tempo de meia-vida do elemento. AMS leva menos tempo para analisar o teor de ^{14}C em amostras quando comparado com os métodos de datação radioativa que podem levar um ou dois dias. AMS tem um tempo de execução de poucas horas por amostra.

A técnica de AMS também possui maior precisão que os métodos de datação pela técnica convencional.

Na tabela 1.1 estão exemplos de alguns átomos que podem ser datados pela técnica de AMS.

Nuclídeo	$t_{1/2}(\text{anos})$	Isóbaro estável
^{14}C	5730	^{14}N
^3H	12,3	^3He
^{10}Be	$1,5 \times 10^6$	^{10}B
^{26}Al	$7,4 \times 10^5$	^{26}Mg
^{36}Cl	$3,01 \times 10^5$	^{36}S
^{41}Ca	$1,0 \times 10^5$	^{41}K
^{129}I	$1,6 \times 10^7$	^{129}Xe

Tabela 1.1: Exemplo de alguns radioisótopos que podem ser medidos com AMS. [3]

1.4 AMS no Brasil

Recentemente foi instalado no instituto de Física da Universidade Federal Fluminense um acelerador com um único estágio de aceleração o SSAMS (Single Stage Accelerator Mass Spectrometry). Esse sistema consiste de um acelerador de partículas de pequeno porte com tensão de 250 kV específico para realizar medidas de amostras de carbono por AMS. Os átomos são arrancados das amostras e ganham energia através de uma diferença de potencial, a partir daí o feixe estável segue para o copo de Faraday onde terá sua corrente medida. Por sua vez, os átomos de ^{14}C são direcionados para um detector do tipo barreira de superfície que utiliza parâmetros como energia e perda de energia pra calcular a massa do isótopo. Campos magnéticos são utilizados ao longo do trajeto para direcionar e selecionar os feixes, além disso, um stripper contendo gás é usado para eliminar possíveis interferências moleculares. Esse sistema será descrito mais detalhadamente no capítulo 3. A instalação envolveu diversas etapas, desde a montagem de cada parte do equipamento, instalação das bombas de vácuo, instalação dos ímãs (fazendo uso de talha, já que cada um pesa cerca de uma tonelada), junção das partes através de flanges (que utilizam anéis de vedação em cobre para manter o alto vácuo do sistema) até os primeiros testes de extração do feixe das amostras de grafite. O acelerador juntamente com o laboratório de preparação de amostras, ambos instalados no Instituto de Física, permitem que o processo da datação de radiocarbono

seja realizado por completo no Brasil, desde o preparo das amostras até a medição no acelerador e análise dos dados [6].

1.5 A aplicação de ^{14}C - AMS na biologia marinha

O uso de ^{14}C na cronologia de eventos na faixa de centenas ou milhares de anos e como traçador ambiental tem sido amplamente empregado em projetos de pesquisa de diversas áreas científicas. Desta forma, este radionuclídeo pode ser usado na compreensão da evolução de nosso meio ambiente, onde durante os últimos 1000 anos este também apresentou significativas mudanças climáticas, que foram caracterizadas como uma Pequena Idade do Gelo (LIA). Alguns autores [7] [8] [9] sugerem que este foi um período de esfriamento, que ocorreu após o Período Quente Medieval, estendendo-se entre os séculos XIV e XIX, aproximadamente de 1350 a 1850.

A compreensão deste fenômeno, relacionado a mudanças globais, possui grande interesse científico. No Hemisfério Norte há vários trabalhos que relacionam os resultados encontrados com a Pequena Idade do Gelo e o Período Quente Medieval, já no Hemisfério Sul esses eventos são incertos devido à escassez de material datado dessa época. Isto tem provocado uma grande controvérsia, uma vez que embora alguns dos poucos trabalhos existentes tenham identificado que o mesmo período de resfriamento também tenha ocorrido na América do Sul [10], outros autores [11] discordam que esse período frio possa ser aplicado globalmente. Desta forma, ainda há uma questão em aberto, onde trabalhos que exploram a reconstrução de encostas (superfície do mar), vazão de rios e a produtividade biológica sul americanas, podem contribuir na elucidação deste problema.

Estudos anteriores sobre a evolução de ambientes costeiros da região sul do Brasil, realizados pelo Departamento de Biologia Marinha da UFF [12], têm revelado flutuações significativas na composição de seus sedimentos, quando localizados a uma dada profundidade em relação à superfície marinha. Isto tem indicando a ocorrência de variações na produtividade marinha e nas taxas de erosão continental, que podem estar associados a eventos recentes de grandes tempestades e mudanças climáticas, como as

ocorridas entre os séculos XVI e XIX. Contudo, informações cronológicas para este fenômeno ainda são inexistentes.

Pensando assim, esta dissertação propõe auxiliar no estudo deste fenômeno, aplicando a técnica de ^{14}C -AMS, numa colaboração científica entre pesquisadores do Instituto de Física e Departamento de Biologia Marinha, ambos da Universidade Federal Fluminense (UFF). Para tanto, serão apresentados resultados de análises cronológicas em amostras de conchas e sedimentos provenientes de testemunhos coletados na Enseada do Pântano Sul, Florianópolis, SC, onde estes eventos foram observados.

Além de realizar um trabalho científico interdisciplinar, esta dissertação também apresenta um grande destaque como marco histórico ou tecnológico, pois é o primeiro trabalho aplicando a técnica de AMS, desenvolvida integralmente em um país Latino-Americano. Esta dissertação apresenta os primeiros resultados para a utilização de um acelerador do tipo SSAMS (Single Stage Accelerator Mass Spectrometry System) de 250 kV, recém-instalado no Instituto de Física da UFF.

Os resultados deste trabalho serão apresentados nos próximos capítulos desta dissertação. O Capítulo 2 expõe os Materiais e Métodos envolvidos no preparo e medidas de amostras de conchas e sedimentos, através da técnica de ^{14}C -AMS. O Capítulo 3 expõe as características do acelerador SSAMS. O Capítulo 4 apresenta os principais conceitos para a determinação das idades por ^{14}C . O Capítulo 5 descreve as principais características do local de estudo e os resultados obtidos e, no Capítulo 6 são apresentadas as conclusões desse trabalho.

Capítulo 2

Materiais e Métodos

A fim de compreender os processos ambientais que levaram à ocorrência de flutuações nas taxas de composição de sedimentos durante a formação de ambientes costeiros da região sul do Brasil, este capítulo se propõe a apresentar e descrever o aparato experimental e os métodos de análise utilizados na preparação, aquisição e interpretação de dados provenientes de testemunhos sedimentares coletados a 14 m de profundidade da enseada do Pântano Sul, localizado na Ilha de Santa Catarina, SC, Brasil.

2.1 A Preparação das Amostras

Vários tipos de amostras podem ser usadas na análise de radiocarbono por AMS, como conchas, carvão, madeira, ossos, amostras de solo, sementes e etc, mas para serem levadas ao acelerador é preciso que sejam convertidas a grafite, de modo a produzir um feixe de íons. A produção de grafite de alta qualidade e uniforme é essencial para o melhor desempenho de qualquer sistema AMS. Antes do processo de grafitização, no entanto, a amostra deve passar por um tratamento químico para desprezar átomos de carbono que tenham aderido a amostra posteriormente e cuja idade não represente sua idade real, outros materiais que tenham aderido à amostra ao longo do tempo ou frações da própria amostra podem interferir no resultado [13].

Um dos pressupostos básicos na datação por ^{14}C é que a amostra analisada sofreu apenas decomposição radioativa e que manteve-se inalterada por qualquer outro pro-

cesso ao longo dos anos desde que cessou sua interação com o ambiente.

Esta suposição, no entanto, raramente é verdade. Os artefatos arqueológicos e amostras geológicas coletadas, são normalmente encontrados enterrados com outros materiais que podem ter afetado a quantidade de ^{14}C original. Qualquer material contendo carbono que entre em contato com uma dada amostra é portanto, um contaminante.

As fontes de contaminação podem ser naturais ou artificiais. A contaminação natural diz respeito a introdução de contaminantes na amostra por matérias. Por exemplo, amostras de ossos podem ser contaminadas pela presença de calcário ou ácidos orgânicos no solo (como ácidos húmicos ou fúlvicos) onde os ossos foram encontrados. Outro exemplo de um contaminante natural é a penetração de raízes de plantas em madeira, carvão vegetal, ou no solo [14].

As fontes de contaminação artificial referem-se a introdução de contaminantes pelo homem durante a coleta, conservação *in situ*, ou a forma como as amostras são guardadas. Rotulagem das amostras de ossos com cola animal é um exemplo de contaminação artificial, assim como outros contaminantes que podem ser introduzidos durante a coleta, embalagem das amostras e produtos químicos de conservação.

Os contaminantes afetam os resultados da datação por radiocarbono, as amostras contaminadas naturalmente, vão ter resultados imprecisos. O efeito específico do contaminante em resultados de datação por radiocarbono depende do tipo de contaminante, o grau de contaminação, e a idade relativa da amostra e do contaminante.

O calcário é de origem geológica e seria muito mais velho do que qualquer amostra arqueológica; a inclusão de calcário durante a datação por ^{14}C indicaria que a amostra é, aparentemente, mais velha que a sua verdadeira idade.

Ácidos húmicos e fúlvicos estão naturalmente presentes no solo onde a degradação de plantas e animais ocorreu. Os efeitos destes ácidos orgânicos sobre a amostra, farão a amostra mais velha ou mais jovem, dependendo da idade do seu organismo original.

Quando raízes de plantas penetram madeira, carvão vegetal, solo ou ossos, carbono moderno está introduzido a eles. Esta ocorrência pode fazer as amostras parecerem mais jovens do que a sua verdadeira idade.

O grau de contaminação afeta a acurácia dos resultados da datação por radiocarbono. Em geral, contaminação com um material mais antigo, pode fazer uma amostra parecer consideravelmente mais velha, enquanto a contaminação moderna pode fazer a amostra parecer significativamente mais jovem que a sua verdadeira idade.

Independentemente da metodologia de datação por carbono empregada, seja o método de datação convencional ou (AMS), a amostra deve passar por um pré-tratamento químico, como mencionado anteriormente, que deve ser feito antes da análise para se livrar de todos os possíveis contaminantes [14].

2.1.1 Pré-tratamento

Nem todas as partes de amostras coletadas podem ser usadas. Deve-se notar que a datação por radiocarbono só é aplicável a materiais que foram alguma vez parte de um organismo vivo. Ossos, conchas, madeira, carvão vegetal, turfa, linho, lã, e pergaminho são exemplos de materiais analisados com a técnica de AMS. Metal e pedras não podem ser diretamente datados a menos que tenham materiais orgânicos incorporados neles.

Não existe um método padrão para pré-tratamento aplicável a todas as amostras para datação por radiocarbono. O método de pré-tratamento empregado depende do tipo de amostra e dos possíveis contaminantes. Por isso devem ser conhecidas as condições ambientais e técnicas de preservação utilizadas na amostra antes da sua análise [14].

O pré-tratamento tem como objetivo remover os contaminantes que possam alterar os resultados das datações.

O pré-tratamento físico de amostras para datação por radiocarbono é geralmente feito usando o microscópio para observação das amostras e extraíndo os contaminantes de forma manual utilizando-se ferramentas como pinça, lâmina, bisturi ou escova de aço. Este é um método simples para a maioria das amostras coletadas, exceto para as amostras de turfa que foram secas, onde as impurezas não podem ser facilmente distinguidas do resto da amostra.

Outro pré-tratamento físico feito em amostras para datação por radiocarbono envolve a remoção de contaminantes raspando as camadas exteriores usando equipamento

aplicável. Bisturis cirúrgicos são usados para raspar os contaminantes em carvão, enquanto brocas odontológicas são usadas em ossos grandes.

O pré-tratamento químico remove as impurezas que não podem ser removidas pelo pré-tratamento físico e é feita uma série de tratamentos com reagentes, afim de separar a fração a ser medida. De acordo com cada tipo de material estima-se a quantidade necessária a ser utilizada de modo a produzir grafite suficiente, conforme pode-se observar na tabela abaixo [15].

<i>Material</i>	<i>Quantidade(mg)</i>
sementes	5 a 20
madeira	10 a 25
carvão	20 a 30
plantas	80 a 150
Terra	150 a 300
carbonato	20 a 60

Tabela 2.1: Quantidade de material necessário para obter cerca de 2 mg de grafite [15].

O pré-tratamento químico tem objetivo de isolar o carbono original em cada material. As amostras orgânicas e inorgânicas são tratadas de forma diferentes.

2.1.2 Amostras Orgânicas em Geral

As amostras orgânicas, geralmente, extraídas de carvão vegetal, madeira, turfa, sedimentos, e tecidos, são submetidos ao método ácido-base-ácido (ABA) antes da datação por radiocarbono. O pré-tratamento ABA envolve lavar as amostras com ácido clorídrico (HCl) seguido de uma lavagem de hidróxido de sódio (NaOH). Antes do pré-tratamento químico as amostras são reduzidas em tamanho para aumentar a superfície de ação dos reagentes.

Em alguns casos o método (ABA) não é empregado, e são feitas apenas lavagens com ácido. Isto é aplicável a amostras com componentes ricos em radiocarbono que são solúveis em uma solução alcalina (base).

Os ossos são pré-tratados com HCl para extrair colágeno, que é a porção necessária para datação por radiocarbono. Depois segue para uma lavagem com base para assegurar a remoção de ácidos orgânicos secundários. A lavagem com base é ignorada quando a amostra não está bem preservada e lavagens adicionais removerão todas as substâncias orgânicas.

O procedimento (ABA) é usado para tratar as amostras ricas em carbono e remover os contaminantes antes de fazer a grafitização. Presume-se que a matéria orgânica original (isto é a madeira) é a fonte de carbono a ser datado. Outro carbono que possa ter entrado na amostra depois é considerado um contaminante. Desde o momento da coleta da amostra é comum a contaminação por carbonatos depositados no solo e ácidos húmicos. Esses contaminantes são removidos por este processo.

Ácidos húmicos são compostos orgânicos naturalmente encontrados em solos, sedimentos e na água e são resultantes da transformação de resíduos vegetais.

Este procedimento envolve reação com ácido para remover os carbonatos, extração com hidróxido de sódio para remover os ácidos húmicos, e reação com ácido para remover carbonatos introduzidos na amostra pelo hidróxido de sódio. O dióxido de carbono (CO_2) mais tarde é produzido a partir do material pela combustão com o óxido cúprico (CuO).

Depois de um pré-tratamento físico, as amostras são colocadas em um tubo de ensaio, sempre usando luvas para que não haja contaminação de carbono moderno. Para o primeiro tratamento com ácido, utiliza-se cerca de 3 ml de ácido clorídrico à concentração de 1M (molar). A amostra é levada ao vortex para misturar a amostra com o ácido e depois é mantida em um banho seco à 95°C por 2 horas. Periodicamente as amostras são levadas ao vortex. No final do tratamento, as amostras são levadas à centrifuga. Após o término do tratamento, o líquido é removido com uma pipeta e descartado. Esse processo é repetido até que o ácido permaneça límpido e nenhum gás se desprenda.

Removido o líquido, adiciona-se água ultra-pura até a metade do tubo de ensaio, agita-se no vortex para que a amostra se misture à água. Centrifuga-se e coloca-se a amostra em um banho seco novamente e após um tempo retira-se o líquido. Esse

processo é repetido por mais duas vezes.

Em seguida, é realizado o tratamento com base, adiciona-se cerca de 3ml de (NaOH), cuja concentração pode variar de 1M a diluições maiores para materiais muito delicados. O tubo de ensaio é mantido a 95°C por 1 hora. Periodicamente a amostra é agitada no vortex e levada à centrífuga e colocada novamente no banho seco. No final, o sobrenadante é retirado com uma pipeta e descartado. Os tratamentos com base devem ser realizados até que o líquido atinja uma coloração quase transparente.

Em alguns casos esse tratamento ABA, pode demorar, sendo necessário mais do que um dia de tratamento com base. Neste caso, deve-se realizar duas lavagens com água ultra-pura e deve ser mantida no ácido clorídrico 0.1M durante a noite. No dia seguinte, pode-se continuar o tratamento após duas lavagens. Isso é feito para minimizar o tempo em que a amostra é exposta à base, diminuindo assim a absorção de contaminantes do ar.

O último tratamento com ácido é semelhante ao primeiro. Por fim, coloca-se água ultra-pura no tubo de ensaio e retira-se o líquido com a pipeta repetindo o processo 3 vezes, em seguida acrescenta-se água deionizada novamente mantendo o tubo por 15 minutos à 95°C e centrifuga-se antes de retirar o líquido com a pipeta, repetindo este último processo por mais duas vezes.

O tratamento ABA pode sofrer variações. O procedimento completo assume que todo o ácido húmico e fúlvico sejam removidos. Algumas vezes a massa orgânica medida do solo ou sedimento é requisitada. Neste caso, após o primeiro tratamento com ácido, o tratamento com base e o segundo tratamento com ácido são pulados e a amostra passa direto para a fase final. Pode ser desejado também conhecer a fração do ácido húmico na amostra e neste caso, é realizado o primeiro tratamento com ácido e o tratamento com base, neste último o sobrenadante que seria descartado é salvo e exposto ao ácido, precipitando a fração desejada [15].

2.1.3 Combustão de Amostras Orgânicas

Depois do pré-tratamento físico e químico, as amostras orgânicas depois de secas, são colocadas em tubos de combustão previamente preparados com o auxílio de um

papel de pesagem. Cada tipo de amostra tem uma quantidade certa a ser colocada no tubo de combustão, de modo, a obter grafite, as quantidades de cada tipo de amostra podem ser observadas na tabela 2.2. O processo de combustão é utilizado para extrair dióxido de carbono de amostras orgânicas.

<i>Material</i>	<i>Quantidade(mg)</i>
grafite de reator	1 a 2
carbono	2
hidrocarbonetos	2 a 3
carvão	3 a 5
madeira	5 a 6
hidratos de carbono	5 a 6
ácido oxálico	7 a 10
macro de plantas	12 a 25
turfa	12 a 25
algas marinhas	250

Tabela 2.2: Quantidade de material necessário para ser colocado no tubo de combustão [15].

O tubo de combustão é um tubo de quartzo onde são colocados de 50 a 70 miligramas de óxido cúprico e cerca de 5 miligramas de prata. Depois de preparado, o tubo de combustão é aquecido a 900°C por 3 horas para eliminar qualquer contaminante orgânico, depois de aquecido, o tubo de combustão é colocado na câmara climática até que seja usado.

Depois que a amostra é inserida no tubo de combustão, é acrescentada lã de vidro no topo do tubo e, em seguida, o tubo de combustão é levado à linha de grafitização para fazer vácuo e ser selado com o uso do maçarico (acetileno e oxigênio), o tubo de combustão é selado abaixo da lã de vidro, que nesse caso, é utilizada para impedir a saída da amostra do tubo de combustão no momento em que se faz o vácuo. O óxido cúprico é usado como agente oxidante e a prata para remover compostos liberados durante o processo de oxidação.

O tubo de combustão, agora com a amostra, é aquecido novamente a 900°C durante 3h, para que seja liberado CO_2 . Cada tubo de combustão contendo CO_2 é levado à linha de grafitação num componente da linha que permite o movimento de quebra do tubo, esse componente é uma sanfona de aço inox. Assim, o tubo é quebrado e o gás purificado é transferido para o tubo de grafitação que é previamente preparado. O gás é transferido usando armadilhas de temperatura.

O tubo de grafitação é um tubo de pirex onde são colocados de 30 a 35 miligramas de Zinco (Zn), 10 a 15 miligramas de hidreto de titânio (TiH_2) e cerca de 3 a 5 miligramas de ferro (Fe) são inseridos em um tubo interno pequeno que são colocados dentro do tubo de pirex. No tubo de grafitação é feito uma bolha para dentro do tubo para que, quando o tubo interno, contendo Ferro, for inserido, não encoste no Zinco e no hidreto de Titânio, previamente colocados no tubo de pirex, conforme a figura 2.1. A presença de zinco no grafite diminui o sputtering e o rendimento na fonte de íons [16].

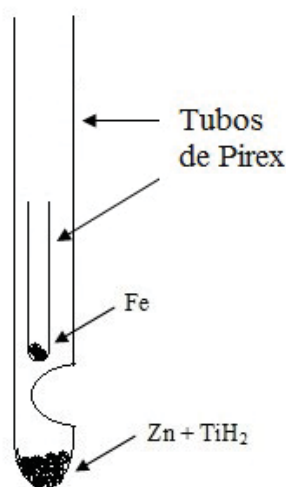


Figura 2.1: Tubo de grafitação

O Ferro é usado como catalisador. O cobalto poderia ser usado como catalisador também, mas estudos mostraram que o Ferro produz um grafite melhor. Uma ótima catalisação é caracterizada pela grafitação rápida, homogeneidade e contém quantidades mínimas de carbono morto e moderno [17]. Nesse estudo, grafite produzido,

utilizando o ferro como catalisador, obteve uma melhor corrente do que o grafite produzido utilizando o cobalto como catalisador.

Recentemente verificou-se que o Fe é melhor catalisador que o Co, pois o grafite feito com Co como catalisador normalmente produzia uma corrente de $40 \mu A$ $^{12}C^+$ no copo de Faraday de alta energia no sistema AMS. Trocando o catalisador de Co para Fe a corrente melhorou significativamente para $50 - 60 \mu A$, compatível com o grafite H_2/Fe executados no mesmo sistema [16]. O Grafite feito a partir de pequenas amostras de 0,1 - 0,2 mg C também produziu uma corrente estável e de longa duração, mas geralmente apenas cerca de 70 - 80% da saída a partir de uma grande amostra. O "burn-in time" (tempo para a corrente chegar a um nível estável) é geralmente mais longo para reduzir grafite Zn do que reduzido grafite a H_2 . Usando Fe como catalisador encurtou este "burn-in time". As correntes a partir do grafite usando Zn / Fe chegam cerca de 50% mais rápido do que o grafite usando Zn / Co. Uma vantagem em usar o baixo consumo de energia AMS é a ausência de problemas de di-lítio (7Li_2), que às vezes é um problema quando o Zn é reduzido.

O fracionamento isotópico de carbono pode ocorrer durante o processo de grafitação na redução do zinco dependendo da quantidade de reagentes utilizados e outras condições [18], como será melhor descrito no capítulo 4.

O rendimento de grafitação é calculada conforme a equação abaixo:

$$\begin{aligned} \text{Rendimento de grafitação}(\%) &= \\ [C\%.Grafite - mistura catalisada (mg)] / C_{adicionado} (mg) & \quad (2.1) \end{aligned}$$

Onde % C é a porcentagem de C na mistura do grafite-catalisador, a massa dessa mistura de grafite / catalisador em miligramas é determinada por pesagem antes de pressionar a amostra e $C_{adicionado}$, a quantidade de C (Relatada como mg C) em CO_2 originalmente selado na redução do tubo, foi determinada utilizando a pressão de CO_2 num volume conhecido na linha de vácuo. Erros envolvidos no cálculo do rendimento da grafitação vêm de três fontes: a calibração do volume medido de CO_2 , a eventual perda física durante a transferência da mistura do grafite-catalisador para a pesagem

e a % C medida.

Como esperado, o fracionamento geral ($\delta^{13}\text{C}$ a diferença entre grafite e o CO_2 inicial) é minimizado quando o rendimento da grafitização é mais elevada. O fracionamento diminui quando a proporção do Zn/TiH_2 aumenta. Uma quantidade grande de Zn/TiH_2 aumentará a fração, provavelmente porque CH_4 podem se formar quando o excesso H_2 está presente. Uma maior quantidade de Zn que 50 mg / mg C) pode aumentar o fracionamento. O efeito de uma quantidade de catalisador no fracionamento ($\delta^{13}\text{C}$) não é muito significativo [16].

2.1.4 Amostras Inorgânicas em Geral

Para as amostras inorgânicas não há necessidade de combustão. No caso de amostras inorgânicas, como as conchas, por exemplo, supõe-se que elas sejam compostas de 100% de carbonato de cálcio, mas durante o tempo de vida das conchas, é possível ter havido trocas de carbono entre o carbonato da superfície do material e do meio ambiente.

O pré-tratamento químico para essas amostras inorgânicas resume-se a um tratamento com ácido para remover a parte superficial da amostra, já que esta pode estar contaminada devido ao ambiente em que ela se encontrava. Para esse tratamento com ácido é usado ácido clorídrico (HCl) nas concentrações 0.1 M e 0.5 M, a concentração e quantidade do ácido que devem ser usados em cada amostra são determinados a partir da massa da amostra como pode ser visto na tabela 2.3 [14].

<i>Quantidade(mg)</i>	% Remoção			Solução de Ácido Clorídrico	
	75	50	25	Concentração	Volume
60 - 70	x			0.5M	1.8 ml
55 - 60		x		0.5M	1.1 ml
50 - 55		x		0.5M	1.0 ml
45 - 50		x		0.5M	0.9 ml
40 - 45		x		0.5M	0.8 ml
35 - 40		x		0.1M	3.4 ml
33 - 35		x		0.1M	3.2 ml
31 - 33		x		0.1M	3.1 ml
29 - 31		x		0.1M	2.9 ml
27 - 29		x		0.1M	2.7 ml
25 - 27		x		0.1M	2.5 ml
23 - 25		x		0.1M	2.3 ml
21 - 23		x		0.1M	2.1 ml
19 - 21		x		0.1M	1.9 ml
17 - 19		x		0.1M	1.7 ml
15 - 17			x	0.1M	0.7 ml
13 - 15			x	0.1M	0.6 ml
10 - 13			x	0.1M	0.5 ml
8 - 10				0.1M	0.4 ml

Tabela 2.3: Concentração do ácido clorídrico necessária para cada quantidade de material [15].

Depois que as amostras são coletadas e levadas ao laboratório, coloca-se pequenas quantidades da amostra em um tubo de ensaio, tomando o cuidado de identificar cada amostra. Em seguida, coloca-se água no tubo, contendo a amostra, levando o tubo à centrífuga por 2 vezes, para retirar qualquer contaminante. Em seguida, coloca-se ácido clorídrico (HCl) conforme a tabela das concentrações do ácido.

Em seguida as amostras são levadas à centrífuga, feito isso é retirado o sobrenadante

com o auxílio de uma pipeta. Para não haver contaminação de uma amostra para outra, utiliza-se uma pipeta para cada amostra. Lava-se a amostra com água ultra-pura por 2 ou 3 vezes e coloca-se as amostras na estufa à 95°C para secar. Os tubos de ensaio são então fechados com uma rolha de borracha e conectados à agulha da linha de grafitização para ser feito o vácuo em cada amostra. O vácuo é considerado bom, para a realização de toda a preparação de amostras, quando ele está abaixo de 1 mil Torr.

Depois que os tubos estão em vácuo, retiram-se os tubos da agulha e com o auxílio de uma seringa de vidro, é injetado cerca de 1 ml de ácido fosfórico (H_3PO_4), que é o suficiente para liberar todo o CO_2 contido na amostra, não havendo necessidade de combustão. O tubo é novamente levado à linha de grafitização onde o CO_2 é separado e transferido para um tubo de grafitização e, assim, as amostras serão grafitizadas.

2.1.5 Grafitização das Amostras de Carbono

A razão dos Isótopos do carbono será medida no acelerador de partículas a partir do CO_2 extraído das amostras. O dióxido de carbono pode ser levado diretamente a uma fonte de íons apropriada, no entanto, o mais comum é a conversão em grafite por redução catalítica do gás.

Obtido o CO_2 , seja por combustão das amostras orgânicas ou pela dissolução em ácido de amostras de carbonato, o gás é injetado na linha de vácuo de forma que seja transferido para o tubo de grafitização.

As peças da linha são de aço inox e todas são previamente limpas e mantidas em vácuo permanente por uma bomba de vácuo turbomolecular.

Amostras de fundo são periodicamente grafitizadas para monitorar uma possível contaminação da linha. As amostras de fundo são amostras muito antigas e que não tem nenhum ^{14}C e, assim, pode-se obter o fundo da linha. Para isso, amostras de calcita são utilizadas. Amostras padrão, como madeira, por exemplo, são preparadas junto com as amostras para monitorar o processo de preparação das amostras. As amostras padrão são amostras que já têm a idade conhecida e servem como referência para os cálculos das amostras com idades desconhecidas.

A ordem em que as amostras serão passadas pela linha de vácuo deve ser estipulada

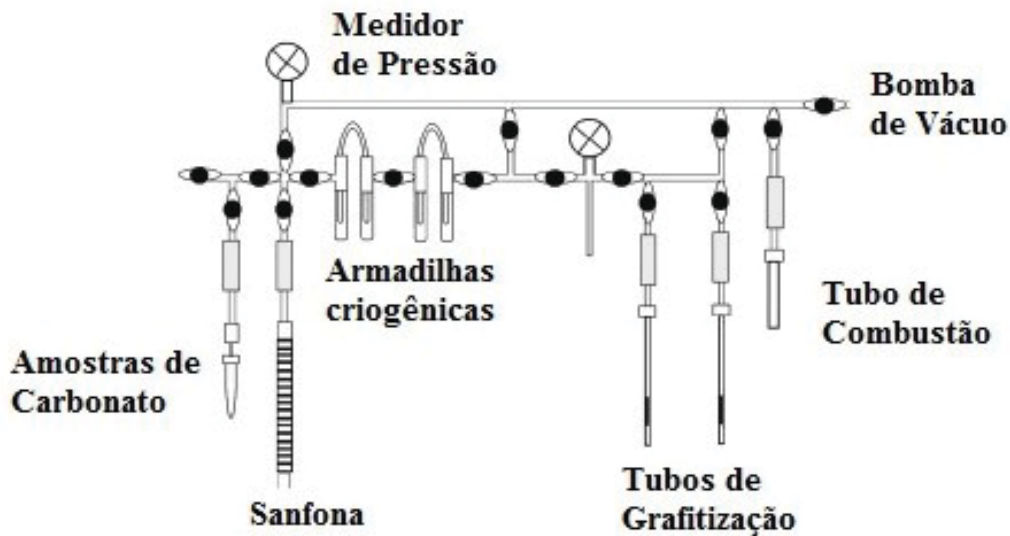


Figura 2.2: Sistema de vácuo do laboratório para preparação de amostras de radiocarbono da UFF [6].

visando minimizar a contaminação de uma amostra pra outra. De acordo com a idade estimada, ordena-se as amostras de menor para maior concentração isotópica.

Os tubos de ensaio com as amostras de carbonato são colocados na agulha para ser feito o vácuo e os tubos de combustão selados são colocados numa sanfona de aço inox, onde primeiro será feito o vácuo e, em seguida, o tubo de combustão será quebrado, liberando o CO₂ para que ele seja tranferido para o tubo de grafitização.

Para isso, utiliza-se armadilhas de temperatura. Uma mistura com gelo seco e álcool etílico a uma temperatura de -78°C é utilizada para reter a água presente na amostra, enquanto o CO₂ segue pela linha de grafitização, após a válvula que prende a amostra ser aberta. A outra armadilha de temperatura, o nitrogênio líquido a -196°C , congela o CO₂, enquanto os demais gases (cujos pontos de solidificação sejam mais elevados que a temperatura do nitrogênio líquido) presentes na amostra são descartados. Quaisquer gases não condensáveis, em sua maioria, são bombeados para fora. O CO₂ purificado é transferido para um volume conhecido do reservatório e quantificado através da medição

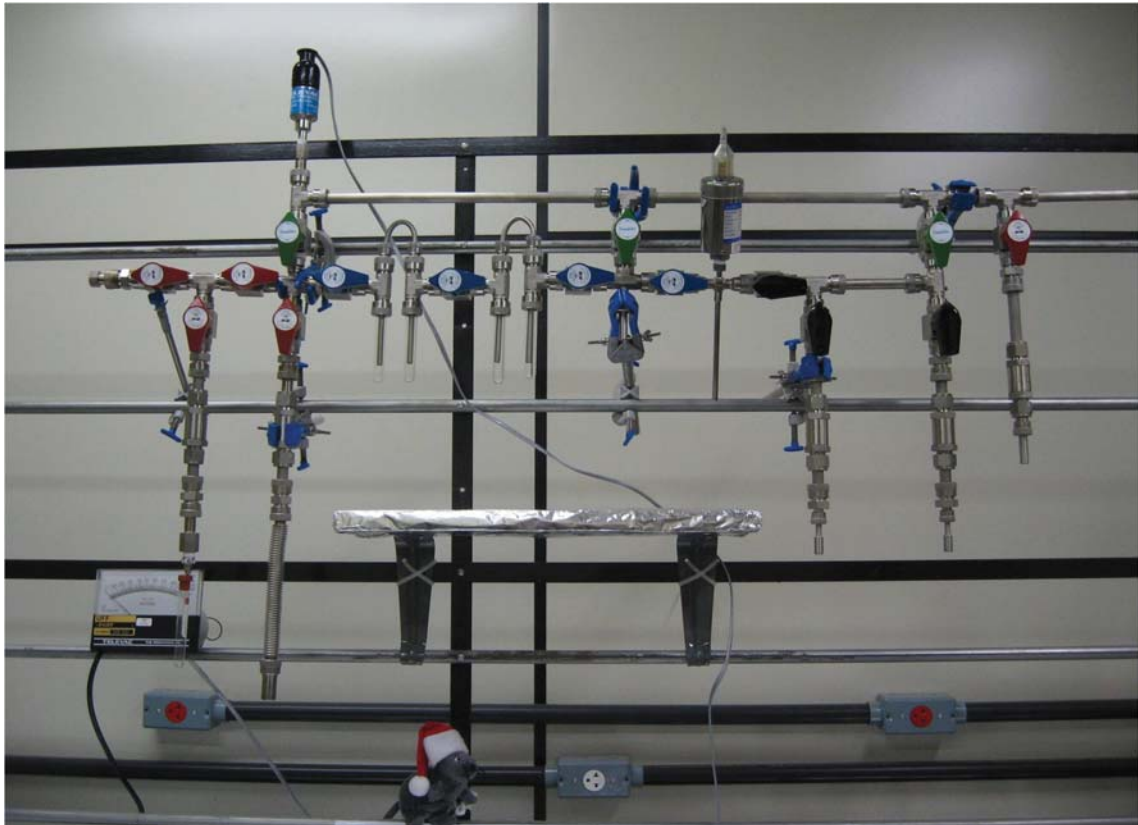


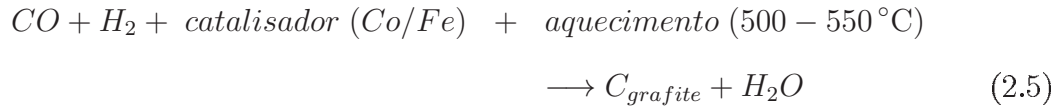
Figura 2.3: Linha de grafitação do laboratório para preparação de amostras de radiocarbono da UFF [6].

da pressão de CO_2 . Isto é usado para calcular o rendimento da amostra.

A armadilha de gelo seco é preparada colocando cerca de 300 ml de álcool etílico em um bequer de inox, em seguida coloca-se um pouco de nitrogênio líquido, até ser formada uma consistência líquida e fina, e por fim, é colocado o gelo seco triturado no liquidificador até que a mistura fique com uma consistência mais firme.

Após a amostra ter sido transferida para o tubo de grafitação e o tubo selado, com o auxílio de um maçarico, o tubo é levado para o forno a uma temperatura de 520°C . O comprimento total do tubo selado é 110 mm de comprimento, um tubo mais curto pode ajudar a grafitação de pequenas amostras [19]. Assim, a amostra é transformada em grafite de acordo com a reação abaixo [16]:





Estudos mostram que a presença de H_2 ajuda a aumentar a taxa de formação de grafite [18]. McNichol observou que a taxa de reação de CO para grafite é mais rápida na presença de H_2 (em comparação com a redução do Zn sozinho com Fe como catalisador). Como mostrado na reação (2.2), o TiH_2 é a fonte de H_2 . O método é uma combinação de ambos H_2 e redução do Zn. A função do Zn não é só reduzir o CO_2 para CO, mas o mais importante, é a reciclagem do H_2O para voltar para H_2 (Reação 2.8).

Entretanto, estudos demonstram que o excesso de TiH_2 aumenta o fracionamento, que apoia a teoria de formação de CH_4 quando um excesso de H_2 está presente. O menor fracionamento foi observado quando foi utilizado 5 mg de TiH_2 [16].

Depois de grafitizadas, as amostras estão prontas para serem levadas ao acelerador para que suas concentrações isotópicas sejam determinadas, para isso, o tubo de grafitização, é, cuidadosamente, quebrado para que não se misture vidro ao grafite e retira-se o tubo pequeno contendo Ferro e grafite. Essa quantidade retirada do tubo pequeno, é colocada num cadinho de alumínio que será levado para fonte de íons. Essa quantidade deve ser prensada no cadinho com o auxílio de uma prensa.

2.1.6 Sedimento

As amostras de sedimento são colocadas em um tubo de ensaio de plástico e tratadas com ácido clorídrico (HCl). Coloca-se cerca de 10ml de ácido clorídrico e aguarda-se reagir com o sedimento por 2 horas na estufa à 95 °C. Depois desse tempo o sobrenadante é retirado e o processo é repetido até que o líquido esteja transparente.

Em seguida, as amostras de sedimento são lavadas com água ultra pura por 3 vezes e colocadas na estufa à 95 °C para secar. Depois de secas, as amostras são colocadas em tubos de combustão e levadas à linha de grafitização para fazer vácuo e em seguida são levadas para o forno à 520 °C para a combustão.

Depois de retiradas do forno, as amostras são levadas à linha de grafitização novamente, para enfim, serem grafitizadas, conforme descrito neste capítulo.

2.1.7 Amostras do Pântano Sul

No presente trabalho foram preparadas e medidas 32 amostras de conchas e 6 amostras de sedimentos coletadas no Pântano Sul (Florianópolis - SC), em colaboração com pesquisadores da Biologia Marinha da Universidade Federal Fluminense [12]. As amostras foram coletadas *in situ* e levadas ao laboratório de radiocarbono para serem datadas. As amostras passaram pelos pré-tratamentos físicos e químicos descritos neste capítulo e o local de estudo será melhor descrito no capítulo 5.

Para datação por radiocarbono tanto carbonato e frações da matéria orgânica do solo foram analisadas. A matéria orgânica no perfil variou de 2,17% a 6,02% e a fração do carbonato variou de 15,54% a 49,23%. As amostras foram preparadas usando tratamento ácido, para eliminar a fração de carbonato. As conchas foram separadas individualmente com o auxílio de um microscópio.

O pré-tratamento de conchas envolve a remoção de todos os contaminantes visíveis das conchas, que levariam a resultados imprecisos bem como a redução do tamanho da amostra.

Qualquer substância contendo carbono, que possa alterar o conteúdo de ^{14}C de uma amostra de concha ao entrar em contato, é um contaminante. Isto significa que carbon-

ato de cálcio, materiais húmicos do solo, e dióxido de carbono do solo são contaminantes potenciais. Os contaminantes mais comuns de amostras de conchas para datação por radiocarbono são aqueles que são causados por troca isotópica e recristalização.

As conchas foram tratadas com ácido clorídrico, conforme foi apresentado no item 2.1.4, a fim de remover a camada mais externa, que poderia ter sofrido alguma contaminação por troca de carbono mais recente com o meio ambiente, incluindo componentes de calcita. Depois de lavadas em água ultra pura, as amostras foram secas e evacuadas em tubos de ensaio, onde foi injetado ácido fosfórico para dissolver o carbonato. O CO_2 extraído foi purificado na linha de vácuo e transferido para os tubos de grafitização. Depois de grafitizadas, as amostras foram pressionadas em cátodos de alumínio e levadas ao acelerador.

Capítulo 3

O acelerador

Existem vários tipos de aceleradores de partículas no mundo, a maioria deles é destinado ao estudo de estrutura e interação entre átomos, núcleos ou partículas subatômicas. Alguns desses aceleradores, com potenciais de alguns milhões de volts, foram posteriormente adaptados para exercerem o papel de espectrômetros de massa. Mais recentemente, novos sistemas vêm sendo desenvolvidos especificamente para AMS. O tipo mais utilizado para AMS é o Tandem, com 2 estágios de aceleração. Atualmente, o mais moderno sistema para análise de radiocarbono é o acelerador eletrostático com um único estágio de aceleração SSAMS [20].

3.1 Diferenças entre o Acelerador do tipo Tandem e o Acelerador Single Stage (SSAMS)

Os aceleradores eletrostáticos do tipo Tandem que operam com tensões de cerca de 0.5MV ou superiores aceleram os íons negativos a partir da fonte de íons a um terminal de carga positiva, na região central, onde os íons passam através de um "stripper"(geralmente um tubo longo e estreito preenchido com gás argônio, a uma pressão de poucos militorrs) que retira elétrons dos íons e dissocia moléculas. Os íons carregados positivamente a partir do stripper aceleram uma segunda vez para voltar ao potencial da Terra. Os aceleradores Tandem ficam em tanques de aço contendo gás

SF6 com uma pressão de 5 a 6 atm para isolamento elétrico [21] [22]. As características deste tipo de acelerador fazem dele muito conveniente para a técnica de AMS. No caso do carbono, o fato de utilizar íons negativos elimina a possibilidade da interferência do ^{14}N , que não forma íons negativos estáveis. A presença do stripper, arrancando elétrons do feixe e o tornando positivos, inviabiliza a contaminação por isóbaros moleculares.

Ao contrário dos aceleradores do tipo Tandem, os Single Stage AMS (SSAMS) possuem apenas um estágio de aceleração, com um potencial menor e utilizam ar como isolante no lugar da alta pressão SF6. O sistema de separação dos isótopos e as componentes de medição estão localizados após o stripper. Isso evita uma interferência vista em sistemas Tandem, onde fragmentos moleculares dissociados podem sofrer mudanças ao longo da segunda aceleração e serem desviados para o Detector de ^{14}C .

No Tandem, o terminal positivo de alta tensão está no meio do acelerador e as extremidades estão no potencial da Terra. No SSAMS a fonte de íons e a linha do feixe de injeção estão sobre o potencial da Terra, enquanto o stripper, o analisador magnético, os copos de Faraday, para medir a corrente do feixe do ^{12}C e ^{13}C , um analisador eletrostático esférico para filtrar o feixe de massa 14 e um detector de barreira de superfície são montados sobre um conjunto que está em 250kV [23].

3.2 O Funcionamento de um Acelerador

A espectrometria de massa convencional se baseia no fato de que uma partícula carregada sofre uma deflexão em sua trajetória, em função de sua massa, ao passar por um campo magnético [14].

Íons de carga q são extraídos de uma amostra, acelerados a uma energia E e então direcionados a um campo magnético uniforme \mathbf{B} , transversal ao seu movimento. O raio de curvatura r , do qual a partícula é desviada, é função desses parâmetros e de sua massa:

$$\vec{F} = q\vec{v} \times \vec{B} = \frac{mv^2}{R} \hat{r} = \vec{F}_{centrípeta} \quad (3.1)$$

Conforme pode-se observar no esquema abaixo:

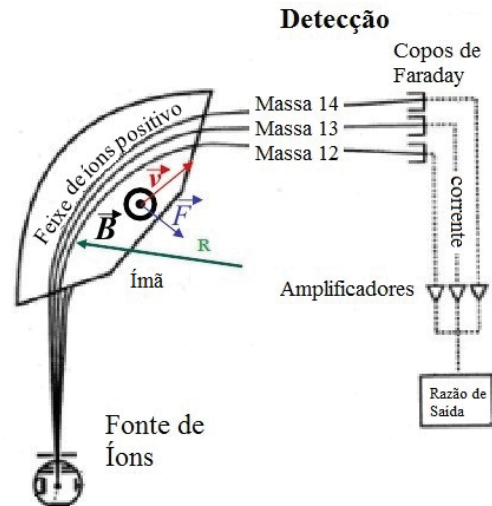


Figura 3.1: Esquema de deflexão e de Detecção do feixe

A energia dos íons em espectrômetros de massa tradicionais é da ordem de 10 keV e a sensibilidade de um sistema desses não ultrapassa 10^{11} , não sendo suficiente para discriminação do ^{14}C , já que a abundância do ^{14}C na natureza é da ordem de 10^{12} em relação ao carbono total. Para se ter resolução suficiente de forma a separar estes isótopos por suas massas, é preciso utilizar energias da ordem de milhões de elétron-volts (MeV). Energias dessa ordem são obtidas em aceleradores de partículas desenvolvidos para o estudo de reações nucleares [24] [25].

No acelerador, os átomos da amostra são convertidos em íons negativos na fonte de íons. Um ímã defletor faz os íons mudarem de trajetória de acordo com a massa que possuem, assim como no espectrômetro de massa. Os íons negativos são acelerados em direção ao terminal positivo, onde o *stripper* remove vários elétrons, formando íons positivos. Os íons são acelerados ainda mais antes de passarem por outro ímã defletor, que remove fragmentos das moléculas, cuja massa é, em geral, diferente da massa do íon de interesse. Depois de passar por outro ímã defletor que retira esses últimos fragmentos moleculares, o feixe de alta energia penetra em um detector de estado sólido, capaz de medir a energia dos átomos detectados.

3.3 SSAMS

O SSAMS pode ser dividido em vários subsistemas principais: o injetor, contendo a fonte de íons, o ímã que seleciona a energia que contém a análise de massa e sequenciamento de componentes, aceleração de alta tensão da linha de feixe, a linha de feixe de pós-aceleração (Removedor de canal), a linha de alta energia do feixe de análise contendo o ímã de análise (HE BM), a linha de feixe de isótopo contendo o analisador eletrostático esférico (HE ESA) e o detector, o AccelNET sistema de controle por computador, e a análise de dados do sistema [23]. Esquemas do sistema SSAMS podem ser observados nas figuras 3.2 e 3.3.

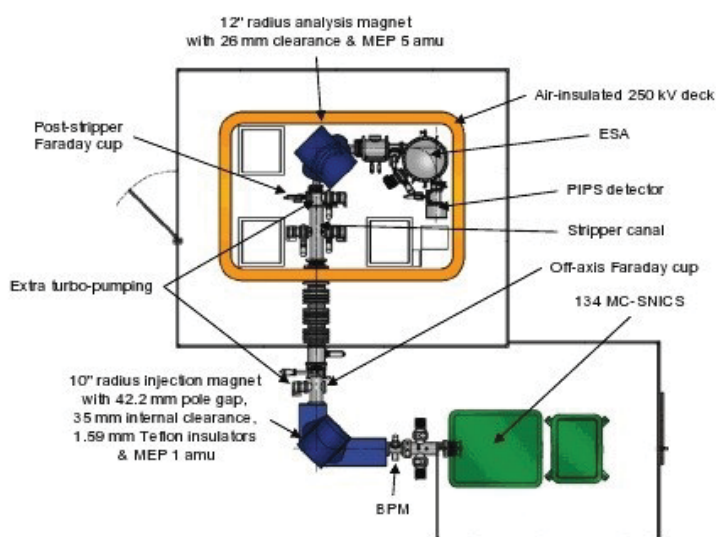


Figura 3.2: Esquema geral do sistema SSAMS [23]

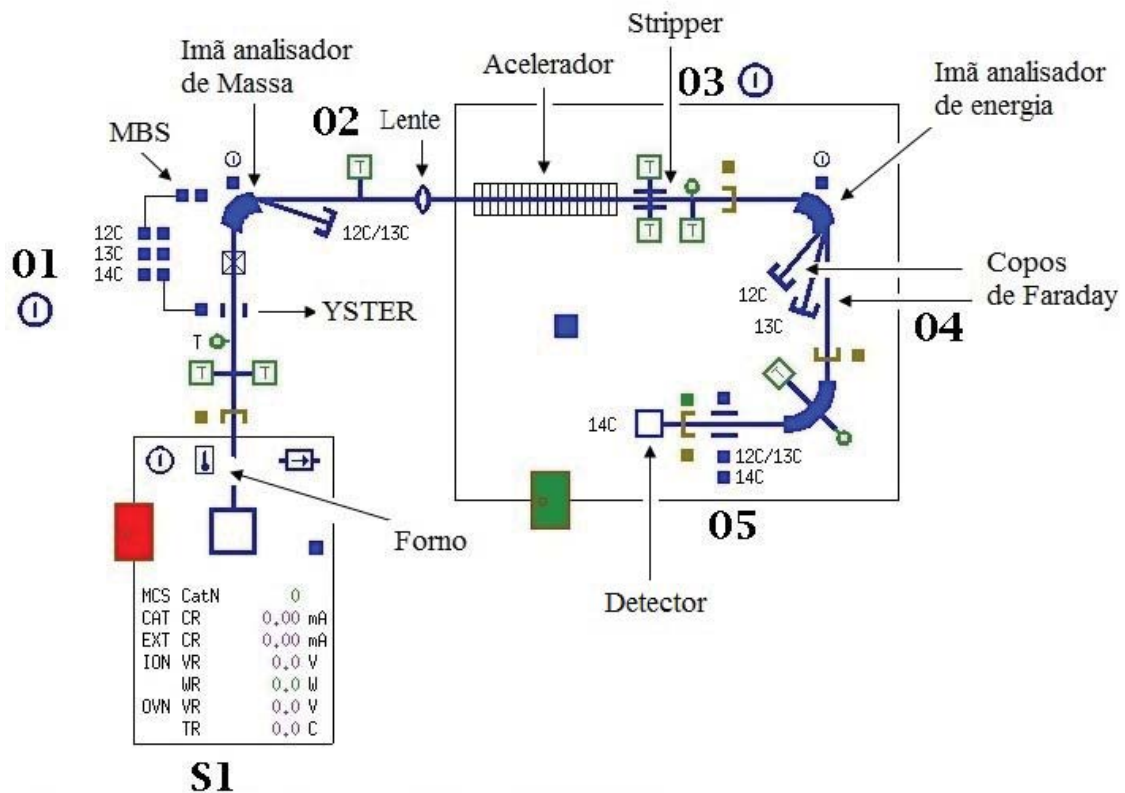


Figura 3.3: Esquema detalhado do sistema SSAMS [23] [25]

3.3.1 Fonte de íons

Na fonte de íons é produzido o feixe de íons negativos a partir da amostra prensada no catodo. Esta fonte é chamada de fonte de SNICS (Source of negative ions by cesium sputtering). Em seu interior, há um forno para aquecer o Césio que tem um papel fundamental na produção do feixe. O vapor de Césio originário de um forno é parcialmente ionizado por uma superfície quente do ionizador constituído por uma resistência de formato helicoidal encapsulada por uma superfície cônica metálica. Esta resistência é recoberta por uma cerâmica especial para isolamento elétrico, mas com isolamento térmico menos eficiente, permitindo o aquecimento da superfície metálica. O césio ionizado é acelerado em direção ao catodo, e arranca partículas deste por *sputtering*, através da camada de césio depositada no catodo. No processo de sputter-

ing, alguns materiais são arrancados neutros ou positivos, que por sua vez capturam elétrons quando atravessam a camada de césio, produzindo íons negativos. Sempre que a superfície de um material sólido é bombardeada por átomos ou íons com energias de alguns eV ou KeV ocorrerá erosão da mesma, através da remoção de alguns átomos superficiais [26]. Este fenômeno denomina-se pulverização (*sputtering*). A figura 3.4 mostra um esquema da fonte de íons deste tipo e a figura 3.5 mostra uma foto da fonte de íons do Single-Stage da UFF.

Geralmente o césio é utilizado por ser alcalino (fácil de produzir íons positivos) e pesado (alta seção de choque de sputtering).

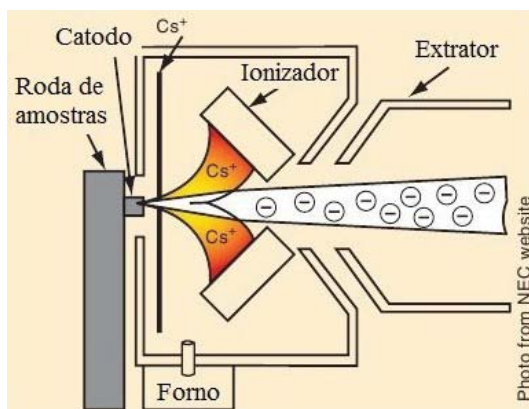


Figura 3.4: Representação esquemática da fonte de íons do tipo SNICS (Source of negative ions by cesium sputtering)



Figura 3.5: Foto da fonte de íons SNICS (Source of negative ions by cesium sputtering) do SSAMS da UFF

As amostras são prensadas em catodos dispostos em um tambor para serem convertidas em íons negativos em uma fonte negativa multi-catodo (MC-SNICS). A fonte de íons do SSAMS da UFF tem capacidade para 40 amostras. A corrente boa para medir as amostras é de $50-70\mu A$. Cada amostra é medida por cerca de 180 segundos e a roda alvo completa é rodada por dez vezes, dando um tempo de análise total em uma amostra de cerca de 30 minutos.

Na fonte de íons, os átomos de césio são aquecidos, ionizados e acelerados contra o catodo contendo grafite. Deste modo um feixe negativo de carbono é extraído e pré-acelerado até o primeiro analisador magnético, que causa a deflexão na trajetória do feixe em função de sua massa, assim o isótopo a ser injetado no sistema pode ser

selecionado.

3.3.2 Imã analisador de Massa

O imã de injeção executa a separação inicial dos íons negativos por massa. Neste ponto, os íons moleculares, tais como hidretos de carbono, CH^- também estão presentes. O N^- é instável e é removido por interferência.

Na figura abaixo pode-se observar a foto do ímã analisador de massa na fase de instalação.



Figura 3.6: Injetor magnético que separa a massa. Íons moleculares ainda estão presentes nesse estágio.

Átomos e moléculas neutras devem ser ionizados para que possam ser analisados por espectrometria de massa. Os analisadores dependem em geral da aceleração dos íons, por isso os separam de acordo com a relação massa-carga (m/z), e não apenas em função de suas massas.

Existem diversos dispositivos para a separação de íons com diferentes valores de massa-carga. O analisador deve permitir a passagem de um número de íons suficiente para fornecer uma corrente de íons facilmente mensurável.

Após ser acelerado, o feixe com energia cinética T será defletido por um imã seletor para uma das linhas do acelerador. O feixe sentirá uma força dada por:

$$q\vec{v} \times \vec{B} = \frac{mv^2}{R} \hat{r} \quad (3.2)$$

onde R é o raio da trajetória circular devido ao campo magnético. Como o campo magnético estático não realiza trabalho, a energia do feixe não será alterada.

3.3.3 Stripper

O stripper tem função de arrancar os elétrons e pode ser constituído por uma folha ou gás. O stripper do SSAMS da UFF é de gás Argônio [25].

Ao sair do tubo acelerador, o feixe de íons de alta energia colide com o gás do stripper. Além de tornar o feixe de átomos de carbono positivo, o stripper atua como dissociador molecular. Isóbaros moleculares como $^{13}\text{CH}^-$ e $^{12}\text{CH}_2^-$ não resistem à colisão.

Stripping de folha

Uma fina folha de carbono (cerca de 2 a 5 $\mu\text{g}/\text{cm}^2$), são montadas centenas de cada vez, em uma roda giratória para o íon do stripping. Cada folha deve ser grossa o suficiente para o feixe atingir o equilíbrio no estado de carga de interesse, mas qualquer espessura extra só contribui para a energia espalhada e espalhamento múltiplo. As folhas se degradam durante a irradiação de íons pesados. Tais efeitos introduzem instabilidade indesejável para a medição por AMS [23]. Devido à intensidade extremamente baixa do feixe de radioisótopo em AMS, o stripping de folha é adequado para íons com número atômico relativamente baixo como ^{10}Be e ^{14}C fornecidos em quantidades muito pequenas de feixes de isótopos principais transmitidos através do acelerador [24].

Stripping de gás

O stripper à gás consiste de um pequeno tubo com um furo no centro, em que o gás passa com uma taxa lenta. O Stripping no íon ocorre quando o feixe passa através do gás e pode ser otimizado pelo ajuste da pressão do gás. Um vazamento de gás para dentro do tubo de baixa energia provoca a perda de transmissão pela mudança de carga de íons negativos para neutros. Um vazamento para dentro do tubo de alta energia a partir do espalhamento gera íons com energia incorreta por troca de carga, limitando a sensibilidade para a detecção de isótopos raros. Para minimizar a dispersão e a troca de carga, o gás de difusão do stripper pode ser recirculado por bombeamento [24].

Na figura abaixo, pode-se observar um esquema de um stripper à gás.

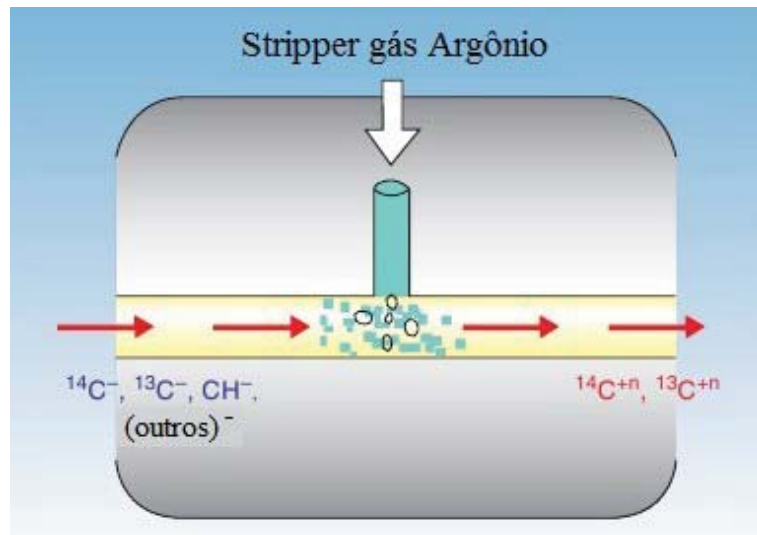


Figura 3.7: Esquema de um stripper à gás. Modificado de [24].

Em comparação com stripping de folha, o stripping de gás tem um desempenho mais uniforme, principalmente, durante longos "runs" e quando feixes de isótopos estáveis são transmitidos através do acelerador.

3.3.4 Imã Analisador de Energia

Ao sair do stripper, o feixe de íons é composto de átomos com variados estados de carga devido à interação com o gás. Um segundo analisador magnético seleciona um

estado de carga específico. A escolha do estado de carga é feita de modo a otimizar a transmissão do feixe bem como minimizar a interferência de moléculas de mesma massa que possam ser confundidas com o íon que se deseja medir.

O ^{14}C pode sofrer a interferência das moléculas de $^7\text{Li}_2$, $^{12}\text{CH}_2$ e ^{13}CH . A escolha do estado de carga +1 minimiza essa interferência [14]. A molécula de $^7\text{Li}_2$ que se dissocia no stripper em $^7\text{Li}_2^+$ só causaria interferência no estado de carga 4+. As moléculas de $^{12}\text{CH}_2$ e ^{13}CH não resistem no estado de carga 3+. O isóbaro ^{14}N não representa um problema já que o íon negativo formado, o $^{14}\text{N}^-$, é instável demais para sobreviver à aceleração no caso do Tandem [26].

Ao deixarem o acelerador, os feixes de alta energia são medidos. Os isótopos estáveis são desviados e têm suas correntes medidas em copos de Faraday. O feixe do radioisótopo, por sua vez, segue para o detector.

3.3.5 O Sequenciador

O SSAMS usa a injeção sequencial de isótopos no ímã analisador. As tensões são pré-definidas em sequência para a injeção e a aceleração de cada isótopo. Rodando a 10 Hz, o ^{12}C é injetado por cerca de 150 μs por ciclo, os átomos com massa 13, como o ^{13}C e ^{12}CH são injetados durante cerca de 300 μs por ciclo, e os átomos de massa 14 (^{14}C , ^{13}CH e $^{12}\text{CH}_2$) são injetados o resto do tempo (cerca de 99% de cada ciclo). Os parâmetros alternados pelo sequenciador são o MBS, o YSTER e o SPAD, enquanto os campos magnéticos, a lente Einzel, a pressão do gás no stripper e a tensão no ESA (todos ajustados para o feixe de ^{13}C e os campos recalculados para a massa 14) permanecem inalterados [23].

O papel do MBS (Magnet Bias Sequencer) é alterar a energia do feixe de forma que cada isótopo passa no mesmo campo magnético com mesmo raio de curvatura e então sua energia é alterada novamente voltando para o valor inicial. Fisicamente ele consiste em um gap de aceleração entre o Yster e o ímã e um gap de desaceleração após o ímã. Os copos de Faraday estão conectados a integradores de corrente que produzem uma voltagem de saída proporcional à corrente durante a janela temporal apropriada. Essa voltagem é digitalizada por um gravador CAMAC e enviada ao sistema de controle do

AccelNET. A cada ciclo o MBS envia um LAM (Look At Me) ao sistema de controle.

O ajuste do feixe é feito com o ^{13}C da fonte de íons até o último copo de Faraday alterando os parâmetros de forma a maximizar a corrente, supondo a trajetória do ^{14}C (a não ser nos ímãs, onde se busca aplicar o campo que deflete o ^{13}C). Em seguida, os campos são alterados passando da massa 13 para a massa 14 (o campo magnético é então multiplicado por um fator $\sqrt{[14/13]}$) e o MBS tem o seu sistema de alternância de feixe ativado. Adicionalmente é possível ajustar a injeção de modo a otimizar as correntes de ^{12}C e ^{13}C nos copos de faraday fora da linha (MFC)[26].

O modo tuning dos ímãs significa que ele varia sua corrente automaticamente para atingir o valor de controle do campo magnético ou para varredura dos parâmetros. Por outro lado, ao se ajustar manualmente a corrente dos ímãs o modo tuning deve estar desligado e ao fim da alteração é preciso fazer $\text{MagfieldC}=\text{MagfieldR}$ para que o valor ajustado seja efetivado.

3.3.6 Sistema de Detecção

O copo de faraday fora da linha de feixe (na região de baixa energia) coleta ^{13}C durante a injeção do ^{14}C e coleta ^{12}C durante a injeção do ^{13}C . Devido à baixa energia os caminhos dos isótopos diferem pouco e o copo é grande o suficiente para coletar ambos os feixes). Os copos de Faraday fora da linha de feixe na região de alta energia têm o mesmo papel.

Quando o ^{14}C é selecionado ele passa ainda por um analisador eletrostático (ESA), que discrimina os íons em função da energia e estado de carga, para eliminar alguma interferência isobárica residual, causada por átomos de ^{12}C e ^{13}C que tenham tido suas moléculas dissociadas mas que, por ventura, deixem o stripper com mesma razão carga-massa e tendam a seguir o mesmo caminho que o ^{14}C . Em seguida um SPAD (Sequential Post Acceleration Deflector) previne a entrada dos feixes intensos de ^{12}C e ^{13}C que por ventura pudessem atingir o detector durante a injeção desses feixes. No sequenciador, a passagem dos feixes intensos é associada a deflexão de cerca de 7° do feixe antes do detector[23].

O detector de estado sólido é capaz de medir a energia total e ainda tornar possível

"janelar" o ^{14}C , excluindo contaminantes que diferem em energia.

No caso do detector barreira de superfície, ele tem a propriedade de produzir um pulso proporcional à energia do íon, para cada íon que bate no detector, uma película fina em frente do detector diminui aos poucos. Um processo semelhante ocorre em aceleradores que utilizam um detector à gás.

Os parâmetros alternados pelo sequenciador são o MBS, o YSTER e o SPAD, enquanto os campos magnéticos, a lente Einzel, a pressão do gás no stripper e a tensão no ESA (todos ajustados para o feixe de ^{13}C e os campos recalculados para a massa 14) permanecem inalterados.

Observando os valores de perda de energia em função da energia total, é determinado o número atômico de cada elemento que chega ao detector. Nas figuras abaixo se observa exemplos do espectro de energia.

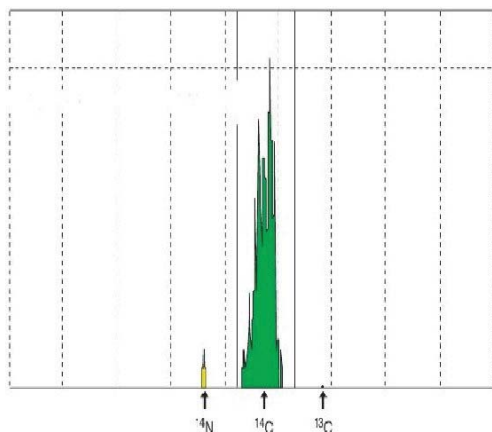


Figura 3.8: Representação esquemática do espectro de ^{14}C [24].

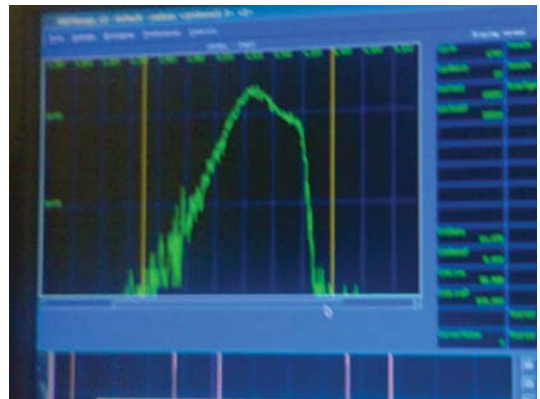


Figura 3.9: Exemplo de um espectro obtido durante as medidas das amostras desse trabalho.

3.3.7 Análise de dados

Para a análise de dados é utilizado o programa ABC, fornecido pela NEC. Este programa permite a visualização de cada conjunto de medições para cada catodo e cada parâmetro relacionado. Razões dos isótopos estáveis de baixa e alta energia, razão do isótopo radioativo para cada um dos isótopos estáveis, corrente, etc. Os

dados são tratados de forma estatística para cada catodo ou para grupos de catodos contendo uma mesma amostra. Para a normalização dos dados é escolhida uma amostra padrão e os níveis de fundo são subtraídos utilizando uma amostra de material livre de radiocarbono que foi grafitizado como as demais amostras. Amostras de materiais de referência, cujas razões isotópicas são bem estabelecidas, são utilizadas para controle de qualidade das análises e é utilizado para medir a data da amostra a partir do feixe coletado no detector do acelerador.

O programa calcula as idades de radiocarbono bem como valores de percentual moderno, aplicando a correção para fracionamento isotópico a partir dos valores medidos da razão dos isótopos estáveis.

Capítulo 4

Determinação das Idades por ^{14}C

Pode-se calcular a idade de radiocarbono de uma amostra a partir da razão entre a concentração isotópica medida de uma amostra desconhecida e a concentração de uma amostra padrão. Para tal, é necessário obedecer algumas convenções para que a data de radiocarbono possa ser comparada com qualquer outra datação, feita em qualquer laboratório do Mundo e em qualquer época.

A correção para fracionamento isotópico assim como a calibração visam corrigir a data de radiocarbono.

A comparação entre laboratórios é necessária para identificar qualquer compensação ou deslocamento e estes levam a informações independentes. Para evitar que cada laboratório tenha um resultado diferente para uma mesma amostra, é necessário seguir algumas convenções e calibrar os resultados.

4.1 Definições

A definição de uma data de radiocarbono inclui várias convenções que precisam ser explícitas antes de se calcular a idade de radiocarbono. Estas convenções foram desenvolvidas pela comunidade de radiocarbono ao longo de muitos anos e foram formalizadas por Stuiver e Polach [27]. As convenções são as seguintes:

1. O presente ano para a datação de radiocarbono é definida como 1950 AD. Esta data corresponde ao momento em que a técnica de radiocarbono foi desenvolvida pela

primeira vez. Datas de radiocarbono são expressas em anos antes do presente (BP), ou anos antes de 1950.

2. Assume-se que a meia-vida ($t_{1/2}$) de radiocarbono é 5.568 anos (a meia-vida de Libby). A vida média (τ) é considerada 8033. A meia-vida é a quantidade de tempo necessária para o átomo decair sua atividade à metade, enquanto vida média é o tempo médio que um átomo de um radioisótopo leva para decair ou desintegrar.

3. Assume-se que a quantidade de radiocarbono na atmosfera é constante e conhecida.

4. As Medições de radiocarbono são normalizadas por fracionamento isotópico, ajustando a atividade medida, ou razão dos isótopos de carbono para $\delta^{13}\text{C} = -25 \text{‰}$.

As proposições 2 e 3 não são válidas. A meia-vida real do radiocarbono está mais perto de 5.730 anos, e a quantidade de radiocarbono na atmosfera não é constante. No entanto, as definições descritas acima asseguram um relatório consistente entre diferentes laboratórios e permitem comparações das datas de radiocarbono. As imprecisões nessas definições são removidas quando as idades de radiocarbono são convertidas em anos do calendário civil utilizando uma curva de calibração.

4.2 O Fracionamento Isotópico

Em primeira aproximação, os isótopos se comportam de forma semelhante perante a processos físicos e químicos. No entanto, alguns processos podem ser facilitados para isótopos de maior ou menor massa, gerando fracionamento isotópico [28].

O Fracionamento altera a razão isotópica $^{14}\text{C}/^{12}\text{C}$, e este efeito, embora pequeno, pode ser significativo e deve ser corrigido para obter a acurácia da datação. O efeito é causado por processos físicos ou químicos naturais ou durante o processo de datação.

O $\delta^{13}\text{C}$ é a razão entre os estáveis em relação a um padrão e pode-se dizer que é a diferença encontrada para a razão dos isótopos estáveis em partes por mil (p.p.m.) entre cada substância e um padrão. O valor de $\delta^{13}\text{C}$ deve ser conhecido para um material a ser datado, para corrigir o fracionamento que afeta a razão isotópica de ^{14}C .

O fracionamento isotópico pode ser introduzido pelo processo químico, por exemplo,

a amostra pode não ter sido grafitizada completamente. Outra fonte de fracionamento isotópico é durante a análise de massa, por exemplo, no processo de stripping ou sputtering, pois a eficiência do stripping no terminal de voltagem não é totalmente independente da amostra. Em geral, esses efeitos são corrigidos fazendo o mesmo processo e medida feitos com as amostras desconhecidas e com materiais padrão de razão isotópica conhecida como o ácido oxálico, por exemplo.

A razão entre as razões isotópicas de amostra natural e uma amostra padrão é denominada de Fração Moderna [29] que é determinada por:

$$F = \frac{\left(\frac{^{14}\text{C}}{^{13}\text{C}}\right)_{amostra}}{\left(\frac{^{14}\text{C}}{^{12}\text{C}}\right)_{padr\~{a}o}} \quad (4.1)$$

onde $(^{14}\text{C}/^{13}\text{C})_{amostra}$ corresponde à amostra de interesse, normalizada para o fracionamento isotópico $\delta^{13}\text{C} = -25\text{p.p.m.}$ e $(^{14}\text{C}/^{12}\text{C})_{padr\~{a}o}$ corresponde à amostra padrão, também normalizada, que corresponde ao N_0 da equação 1.1 do capítulo 1.

A idade de radiocarbono é calculada por:

$$idade = -\tau \ln F \quad (4.2)$$

onde $\tau = 8033$ anos (vida-média de Libby)

Para efeitos da medição de radiocarbono é necessário ajustar as diferenças entre a razão dos isótopos normalizando os valores medidos de radiocarbono para corresponder a uma razão $^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$ uniforme. Para facilitar a comparação entre a razão de $^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$, eles são expressos na notação como se segue:

$$\delta^{13}\text{C} = \left[\frac{(^{13}\text{C}/^{12}\text{C})_{amostra}}{(^{13}\text{C}/^{12}\text{C})_{padr\~{a}o}} - 1 \right] \times 1000\text{‰} \quad (4.3)$$

onde $(^{13}\text{C}/^{12}\text{C})_{amostra}$ é a razão da amostra, e $(^{13}\text{C}/^{12}\text{C})_{padr\~{a}o}$ é a razão de um padrão. O $\delta^{13}\text{C}$ é uma proporção sem unidade. O padrão para o $\delta^{13}\text{C}$ é um carbonato

marinho, pois amostras do oceano têm valores para $\delta^{13}\text{C}$ muito próximos de zero. As idades de radiocarbono são ajustadas para $\delta^{13}\text{C} = -25\text{‰}$ que são valores utilizados para árvores.

4.2.1 Cálculo da Variação de ^{14}C ($\Delta^{14}\text{C}$)

A quantidade $\Delta^{14}\text{C}$ é usada quando se descreve a variação temporal de radiocarbono. Esse valor expressa a diferença entre a amostra e a atmosfera moderna (1950 AD) [29].

Existem duas maneiras para calcular a $\Delta^{14}\text{C}$, dependendo de como se mede a quantidade de radiocarbono. Pode-se calcular a $\Delta^{14}\text{C}$ por contagens de decaimento ou por espectrometria de massa (medindo as razões isotópicas). Mede-se as taxas de decaimento (atividades), com base no número de partículas beta contadas por unidade de tempo, a partir do decaimento de ^{14}C . A atividade do ^{14}C é medida em desintegrações por minuto. E é dada como:

$$A_{AN} = A_A \left[\frac{1 - \frac{25}{1000}}{1 + \frac{\delta^{13}\text{C}}{1000}} \right]^2 \quad (4.4)$$

onde $\delta^{13}\text{C}$ é a medida da amostra, A_{AN} é a atividade normalizada da amostra e A_A é a atividade da amostra. O expoente na equação (4.4) é relacionado a diferença entre ^{14}C e ^{12}C , no qual a diferença é de 2 massas atômicas.

Assim, $\Delta^{14}\text{C}$ é calculada como:

$$\Delta^{14}\text{C} = \left[\frac{A_{AN}e^{\lambda(1950-t)}}{A_{ON}} - 1 \right] \times 1000\text{‰} \quad (4.5)$$

onde t é a idade da amostra em anos do calendário civil, λ é a constante de decaimento para a meia-vida de 5730 anos e A_{ON} é a atividade do padrão ácido oxálico em 1950, normalizado para $\delta^{13}\text{C} = -19\text{‰}$.

Pode-se observar que quando $\Delta^{14}\text{C}$ é positiva, a amostra tem uma atividade de

^{14}C maior do que a atmosfera de 1950, e quando $\Delta^{14}\text{C}$ é negativo a amostra tem uma atividade de ^{14}C menor que a atmosfera de 1950.

Como foi dito, pode-se calcular a razão isotópica por espectrometria de massa além da atividade da amostra. E para isso pode ser utilizada tanto a razão de $^{14}\text{C}/^{13}\text{C}_A$ ou a razão $^{14}\text{C}/^{12}\text{C}$. No caso da razão $^{14}\text{C}/^{13}\text{C}$ a razão da amostra normalizada é calculada da seguinte forma [28]:

$$\left(\frac{^{14}\text{C}}{^{13}\text{C}}\right)_{AN} = \left(\frac{^{14}\text{C}}{^{13}\text{C}}\right)_A \left[\frac{1 - \frac{25}{1000}}{1 + \frac{\delta^{13}\text{C}}{1000}} \right] \quad (4.6)$$

onde $(^{14}\text{C}/^{13}\text{C})$ e $\delta^{13}\text{C}$ são valores medidos para a amostra. Pode-se notar que quando se mede a razão entre os isótopos ($^{14}\text{C}/^{13}\text{C}$), o expoente é 1, porque a diferença entre as massas dos dois isótopos é 1 unidade de massa atômica.

A fração moderna do carbono (F) é calculada da seguinte forma:

$$F = \frac{(^{14}\text{C}/^{13}\text{C})_{AN}}{(^{14}\text{C}/^{13}\text{C})_{ON}} \quad (4.7)$$

onde $(^{14}\text{C}/^{13}\text{C})_{ON}$ é a razão medida para o padrão ácido oxálico, normalizada com o valor $\delta^{13}\text{C} = -19\text{‰}$ em 1950.

Para AMS, o valor de $\Delta^{14}\text{C}$ pode ser calculado como:

$$\Delta^{14}\text{C} = F e^{\lambda(1950-t)} \quad (4.8)$$

4.3 Calibração

As idades de ^{14}C , são calculadas pela razão entre o isótopo do carbono radioativo por um isótopo estável (^{12}C ou ^{13}C) e a amostra é comparada com uma amostra padrão. Este cálculo assume que o nível de ^{14}C na atmosfera tem sido constante desde que a amostra cresceu ou foi formada. Se isto fosse o caso, não seria necessário fazer uma calibração. Contudo, menos de 10 anos após o estabelecimento do método de datação

com ^{14}C , notou-se uma discrepância entre as idades de radiocarbono e os anéis de árvore. Sabe-se a idade de uma árvore pela quantidade de anéis que ela possui, cada anel é correspondente a um ano de vida [30].

Os anéis de crescimento resultam da deposição sucessiva de camadas de tecidos lenhosos, em razão da atividade de troca periódica. Assim, a atividade de troca vai acrescentando ano a ano camadas justapostas que irão estruturar o material lenhoso, formando os anéis de crescimento.

A discrepância entre as idades de radiocarbono também pode ser vista quando comparadas com outros métodos de determinação de idade de amostras, tais como, contagem de camadas ou evento histórico, ou por cálculo de taxas de troca.

A concentração de radiocarbono na atmosfera em algum dado tempo depende de vários fatores, tais como, a intensidade do campo geomagnético e a atividade solar, que influenciam a produção de ^{14}C e sua absorção ou liberação pela Terra para os reservatórios de carbono, particularmente do oceano. A água da superfície do oceano se mantém equilibrada com a atmosfera, mas ocorre difusão ou dissipação da superfície para o fundo do oceano, onde permanece isolado da atmosfera por centenas de milhares de anos antes de ser trazido à superfície de novo através da ressurgência. Este conteúdo inferior de radiocarbono do oceano significa que as amostras formadas nas águas superficiais do oceano são, em média, 400 anos mais velhas que as amostras formadas na atmosfera. A dissolução de carbonatos antigos e a menor velocidade de troca de gás carbônico no oceano causa uma idade aparentemente mais antiga. A idade da superfície do oceano é conhecida como efeito de reservatório marinho, como será melhor detalhado no capítulo 5.

Além das causas naturais da variação de ^{14}C na atmosfera, essa variação é dada também por causas antropogênicas, pela queima de combustíveis fósseis que tem alterado a concentração de ^{14}C na atmosfera e nos oceanos e também pelo incremento de ^{14}C na atmosfera por causa da realização de testes nucleares.

4.3.1 Dendrocronologia

Os anéis de árvore são um dos melhores registros de concentração de ^{14}C na atmosfera, isto porque, algumas espécies de árvores formam um anél em sua estrutura a cada ano. As árvores incorporam carbono em sua estrutura celular através do processo de fotossíntese, que usa dióxido de carbono da atmosfera.

Apesar de alguns compostos, tais como a lignina, serem adicionados à estrutura celular da seiva viva madeira, a celulose é formada durante uma única estação de crescimento.

Devido à largura de anéis diferentes para cada ano em um bloco de madeira ou material perdido aos cortes de serra, a idade calibrada é utilizada em vez da idade do calendário cristão.

Os anéis podem ser contados a partir de um corte na árvore, e assim, a árvore pode ser datada pelo método de radiocarbono e, ter sua idade comparada ao número de anéis de árvore.

Para estender a calibração além das árvores mais antigas, uma sequência de padrões da largura da madeira tirada de árvores e edifícios históricos são extraídos de pântanos ou cascalhos de rios e podem ser combinadas para construir uma dendrocronologia.

4.4 A curva de calibração

Vários fatores contribuem para a incerteza na curva de calibração das amostras de celulose bidecadal. A precisão e acurácia do processo de medição do ^{14}C é limitada, e possíveis erros dendrocronológicos podem resultar em diferenças na idade de radiocarbono quando os materiais de cronologias diferentes (e "idêntico"AD ou BC idade) são usados. Apesar do transporte relativamente rápido do $^{14}\text{CO}_2$ na troposfera, ele pode ser misturados de forma bastante uniforme próximo à superfície da Terra, onde pequenas diferenças regionais permanecem. Circulação geral e cálculos de carbono do reservatório preveem diferenças nas "idades"de no máximo 20 anos de radiocarbono no hemisfério norte [31].

Essa falta de homogeneidade de $^{14}\text{CO}_2$ na atmosfera por si só pode induzir deslo-

camentos na idade em uma década, entre dendrocronologias do hemisfério norte, por exemplo.

4.4.1 Calibração para amostras Atmosféricas

Estudos mostram que foi recomendada uma correção para o Hemisfério Sul de 40 anos de radiocarbono para amostras dessa região. Estudos realizados com madeira no século 19 (Tasmania, Nova Zelândia e Sul do Chile) estão representados em uma reta com um pequeno deslocamento no Hemisfério Sul de 24 ± 3 anos de radiocarbono [32]. Isso porque, durante a primeira metade do século 20, a queima de CO_2 dos combustíveis fósseis liberados na atmosfera teve maior concentração no Hemisfério Norte. O mesmo estudo realizado em Washington é compensado por condições naturais. Considerando a madeira do século 19, proveniente do Chile e da Tasmânia (Hemisfério Sul) tem idades de radiocarbono cerca de 23 anos mais velha do que as proveniente de Washington (Hemisfério Norte), existe uma diferença para idades calibradas no Hemisfério Sul mais recentes (1940 AD).

A curva atmosférica consiste de dois segmentos, cada um derivado de materiais e técnicas diferentes. Os materiais usados são: madeira (anéis de árvore), coral e sedimentos marinhos. As amostras de madeira são datadas através da dendrocronologia, os corais através da determinação do U-Th e os sedimentos pela correspondente flutuação com a cronologia dos anéis de árvore.

As idades de amostras de madeira para o Hemisfério Sul tendem a ser de cerca de 40 anos mais velhas do que as mesmas no Hemisfério Norte.

A diferença média da quantidade de ^{14}C entre os dois conjuntos é de $5,1 \pm 0,6\%$, que se traduz em 41 ± 5 anos de radiocarbono. Este valor é agora usado para criar uma curva de calibração para latitudes médias no Hemisfério Sul, utilizando os dados de Stuiver e Pearson (1993) para o Hemisfério Norte [31] [33].

Pode-se observar na figura 4.1 a curva de calibração para a atmosfera, que é constituída de pontos experimentais, considerando suas respectivas incertezas.

A transformação da idade de radiocarbono em uma idade calibrada não é simples devido às variações atmosféricas do ^{14}C , isso pode ser observado verificando a curva de

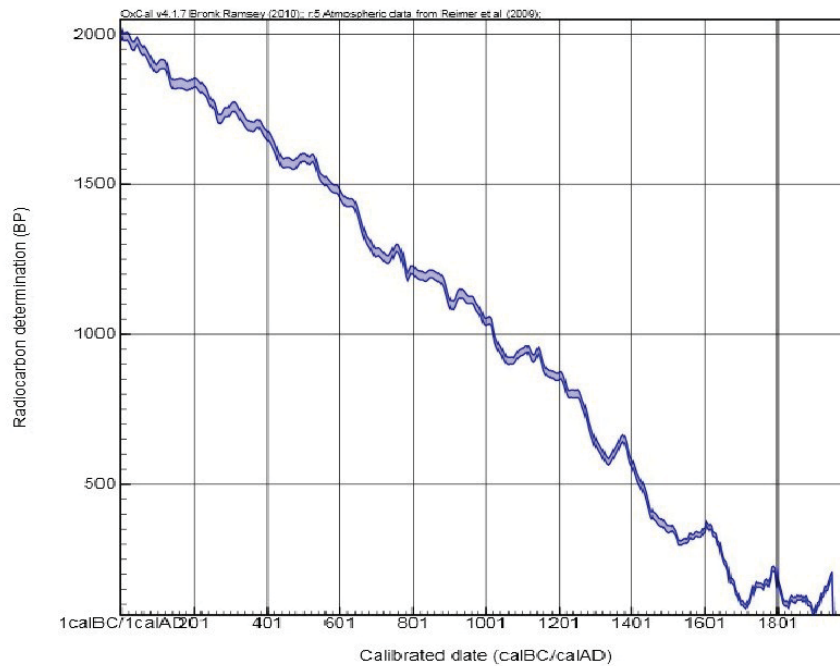


Figura 4.1: Curva de calibração atmosférica 2009.

calibração atmosférica, pois esta não é simplesmente uma curva do tipo $y = -x$, pois uma idade de radiocarbono não pode ser convertida para uma única idade calibrada. Em alguns pontos, uma mesma idade de radiocarbono pode ter mais de um ponto equivalendo à idade calibrada.

A distribuição uniforme ao longo do eixo da idade calibrada é diferente da distribuição uniforme ao longo do eixo da idade de radiocarbono. Por isso, é utilizada uma distribuição Bayesiana, gerando um intervalo de tempo com distribuição de probabilidade para a idade calibrada [34].

No gráfico, exibido na figura 4.2, pode-se observar a transformação de uma data de radiocarbono calibrada em idades do calendário com uma distribuição de probabilidade. O gráfico 4.2 mostra a curva de calibração, a distribuição de probabilidade gaussiana corresponde a idade de radiocarbono ao longo do eixo y e a idade calibrada numa distribuição de probabilidade ao longo do eixo x .

Medidas recentes sobre madeira datada por dendrocronologia, a partir do Hemisfério Sul têm mostrado que existem diferenças entre a forma estrutural das curvas de radiocarbono de calibração de cada hemisfério, [35]. Assim, é desejável, quando

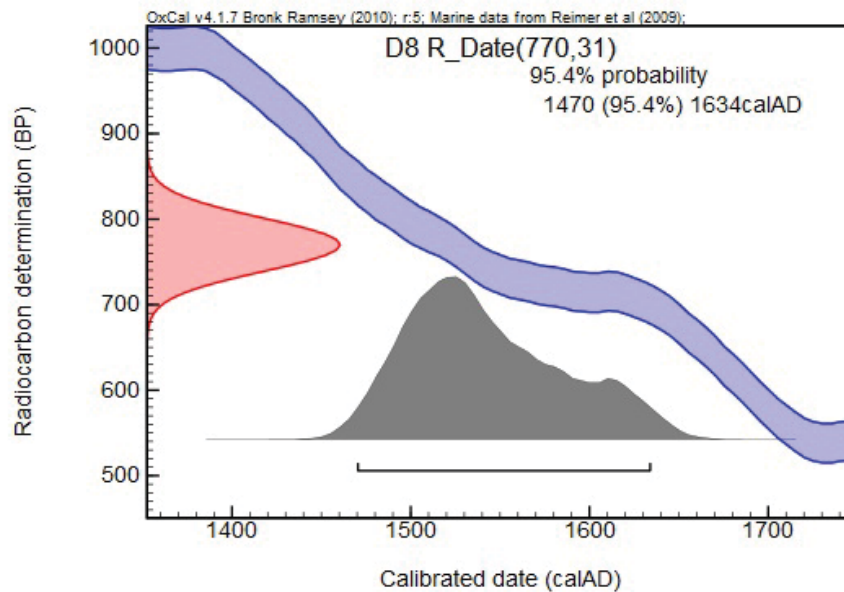


Figura 4.2: Exemplo de uma calibração de radiocarbono. A curva de calibração em azul.

possível, utilizar dados de calibração obtidos a partir da datação dendrocronológica da madeira correspondente a cada hemisfério.

Para a construção das curvas de calibração do Hemisfério Sul, foram medidas a atividade de radiocarbono decadal de amostras pareadas de madeira dos Hemisférios Norte e Sul para o período 1950-950 AD. Os resultados mostraram que o conceito de um deslocamento fixo entre os hemisférios pode ser usado para ajustar os dados de calibração do Hemisfério Norte e calibrar as medições do Hemisfério Sul que até então estavam erradas, pois existem significativas variações temporais entre os hemisférios.

Na figura 4.3 pode-se observar a curva de calibração corrigida para o Hemisfério Sul.

Comparando as figuras 4.1 e 4.3 pode-se observar uma diferença entre as curvas para a atmosfera e pra o Hemisfério Sul, esta última foi feita após uma correção para a diferença de ^{14}C atmosférico entre os hemisférios.

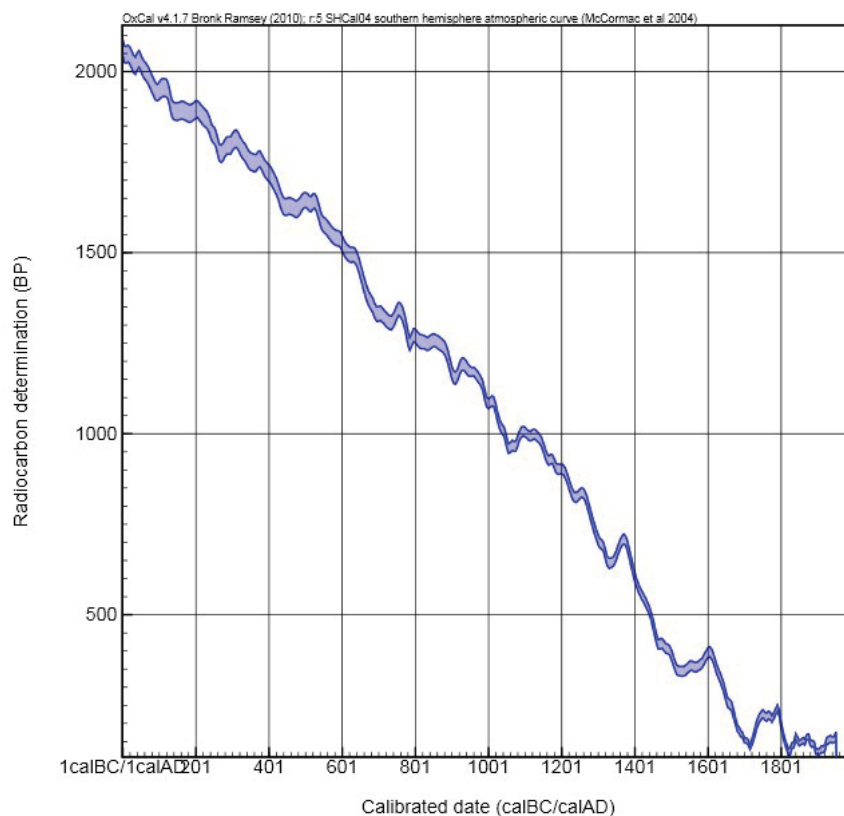


Figura 4.3: Curva de calibração para o Hemisfério Sul.

4.4.2 Calibração para amostras marinhas

Enquanto a curva de calibração da atmosfera é baseada na datação de anéis de árvore, a curva de calibração marinha é baseada na datação de corais $^{234}\text{Th}/^{230}\text{U}$. Os corais tem sido extremamente úteis para calibração de ^{14}C , tanto para desenvolvimento de curvas de calibração específicas para amostras marinhas e para estender a curva de calibração da atmosfera com o uso da correção para o reservatório marinho [36].

Os corais, são assumidos, como um sistema fechado, no que diz respeito ao ^{14}C e a troca de ^{234}U e ^{230}Th .

As variações de ^{14}C no ambiente marinho são representados por uma curva marinha, mas essa curva mundial não leva em conta as diferenças regionais oceânicas da atividade de ^{14}C , o que é causado em parte por fenômenos de ressurgência. No caso das amostras marinhas, a curva de calibração visa corrigir as diferenças causadas pela diluição dos

carbonatos antigos na água dos oceanos. Esse processo diminui a concentração de ^{14}C gerando datações mais antigas do que deveriam. As amostras da superfície dos oceanos, por exemplo, apresentam uma diferença de 400 anos em relação as amostras da atmosfera, como já foi dito.

A confiabilidade do coral para a calibração das amostras marinhas, foi verificada por Bard et al. (1990) utilizando uma constante de correção de 400 anos para as idades do reservatório marinho [37].

As amostras mais velhas são calibradas com uma curva baseada em medições diretas, enquanto amostras mais jovens são calibradas com uma curva de modelo calculado. Para as amostras atmosféricas, a situação é contrária, usa-se uma curva inferida atmosférica para as amostras mais antigas [38].

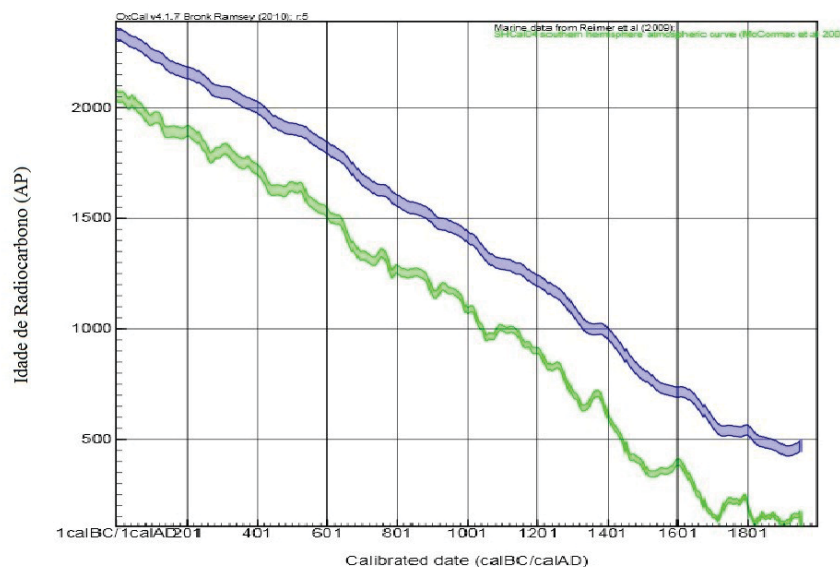


Figura 4.4: Curva de calibração para amostras marinhas do Hemisfério Sul. A Calibração para amostras marinhas está representada pela curva azul e a calibração para Hemisfério Sul pela curva verde.

4.5 O Programa OxCal

O uso dos programas de calibração de radiocarbono como Stuiver e Reimer (1993) ou Van der Plicht (1993), como o OxCal, que foi o programa utilizado para calibração

dos resultados desse trabalho, mostram a relação entre ^{14}C e as datas do calendário civil.

O programa OxCal fornece a calibração de radiocarbono e análise estratigráfica arqueológica [39].

A calibração é necessária quando os objetos datados não tem uma ordem cronológica ou uma informação estratigráfica associada. Para se ter uma confiabilidade dos resultados é necessário considerar as informações pertinentes, como a cronologia e a datação do ^{14}C .

O modelo aplicado com o OxCal opera no pressuposto de que as amostras foram uniformemente datadas a partir da fase em questão. Isto altera a forma em que os elementos da fase são tratados e permite tempo limites para a fase a ser estimada. Este método deve ser utilizado com precaução, pois, frequentemente, as amostras derivam de um nível de construção e não são uniformemente distribuídas.

Provavelmente, a etapa mais importante em qualquer programa de datação é a formulação de uma datação coerente. Em particular, o programa pode mostrar uma idade de ^{14}C a partir de uma dada curva de calibração.

No OxCal, as incertezas associadas com a curva de calibração são consideradas e o método de interpolação cúbica é usado entre os pontos de dados. Combinações antes da calibração são realizadas utilizando a média ponderada. Após a calibração, combinações de diferentes tipos de datas são feitas multiplicando as distribuições de probabilidade. Um método muito semelhante é também empregado para correspondência por compensação nas distribuições de probabilidade na escala do calendário [40].

4.6 Controle de Qualidade

As amostras de referência passam pelo mesmo processo que as amostras desconhecidas desde o pré-tratamento físico e químico, afim de garantir a acurácia dos resultados.

Os valores recomendados para a atividade de ^{14}C dos materiais de controle de qualidade são obtidos na Agência Internacional de Energia Atômica (IAEA).

Os valores médios são obtidos em laboratórios diferentes, utilizando tanto a técnica

convencional quanto usando espectrometria de massa com aceleradores. Esses valores são comparados em vários laboratórios para ter um consenso sobre a razão isotópica do Carbono.

Os valores são indicados em porcentagem de Carbono Moderno [pMC], como pode ser observado na tabela 4.5 disponível no site da Agência Internacional.

Nome	Material	Atividade de ^{14}C [pMC]	Erro padrão estimado [%]	Número de resultados aceitos *	Referência
IAEA-C1	Carbonato	0.00	0.02	36 (73)	[2]
IAEA-C2	Carbonato	41.14	0.03	64 (92)	[2]
IAEA-C3	Celulose	129.41	0.06	49 (84)	[2]
IAEA-C4	Madeira	0.20 - 0.44		36 (79)	[2]
IAEA-C5	Madeira	23.05	0.02	49 (75)	[2]
IAEA-C6	Sucrose	150.61	0.11	22 (39)	[2]
IAEA-C7	Ácido oxálico	49.35	0.12	7 (7)	[3]
IAEA-C8	Ácido oxálico	15.03	0.17	7 (7)	[3]
IAEA-C9	Madeira	0.12 - 0.21		12 (12)	[4]

Tabela 4.1: Tabela retirada da IAEA com valores de referência para a datação de ^{14}C .

Nome	Material	$\delta^{13}C_{PDB}$ [%]	Erro padrão estimado [%]	Número de resultados aceitos *	Referência
IAEA-C1	Carbonato	2.42	0.33	53 (63)	[2]
IAEA-C2	Carbonato	-8.25	0.31	73 (79)	[2]
IAEA-C3	Celulose	-24.91	0.49	70 (75)	[2]
IAEA-C4	Madeira	-23.96	0.62	67 (68)	[2]
IAEA-C5	Madeira	-25.49	0.72	66 (68)	[2]
IAEA-C6	Sucrose	-10.80	0.47	35 (36)	[2]
IAEA-C7	Ácido oxálico	-14.48	0.21	6	[3]
IAEA-C8	Ácido oxálico	-18.31	0.11	6	[3]
IAEA-C9	Madeira	-23.9	1.5	170	[5]

Tabela 4.2: Tabela retirada da IAEA com valores de referência para a datação de $\delta^{13}C$ para a correção de ^{14}C .

Os valores de $\delta^{13}C$ da tabela 4.6 são valores de informação e devem ser usados somente para a correção da atividade de ^{14}C . Nas tabelas 4.1 e 4.2, tem o número de resultados aceitos (resultados relatados).

As referências citadas nas tabelas da IAEA são citadas abaixo.

[2] ROZANSKI, K., Report on consultants' group meeting on C reference materials for radiocarbon laboratories In IAEA internal report. International Atomic Energy Agency, Vienna (1991) p. 54 [3] LE CLERCQ, M., VAN DER PLICHT, J., GRÖNING, M., New C reference materials with activities of 15 and 50 pMC. Radiocarbon 40(1)(1998) 295-297. [4] HOGG, A.G., HIGHAM, T., ROBERTSON, S., BEUKENS, R., KANKAINEN, T., MCCORMAC, F.G., Radiocarbon age assessment of a new, near background IAEA C quality assurance material. Radiocarbon 37(2) (1995) 797-805. [5] SCOTT, E.M., The Fourth International Radiocarbon Intercomparison (FIRI). Radiocarbon 45(2) (2003) 135-380.

Um conjunto de amostras de referência da IAEA foi grafitizado, produzindo grafite macio e homogêneo gerando uma corrente média de 50 mA dentro da fonte de íons.

Incertezas para a razão $^{14}\text{C}/^{13}\text{C}$ foram de cerca de 0,4%.

Os resultados da análise destes materiais de referência podem ser observados na figura 4.7, onde está representada a curva de controle de qualidade.

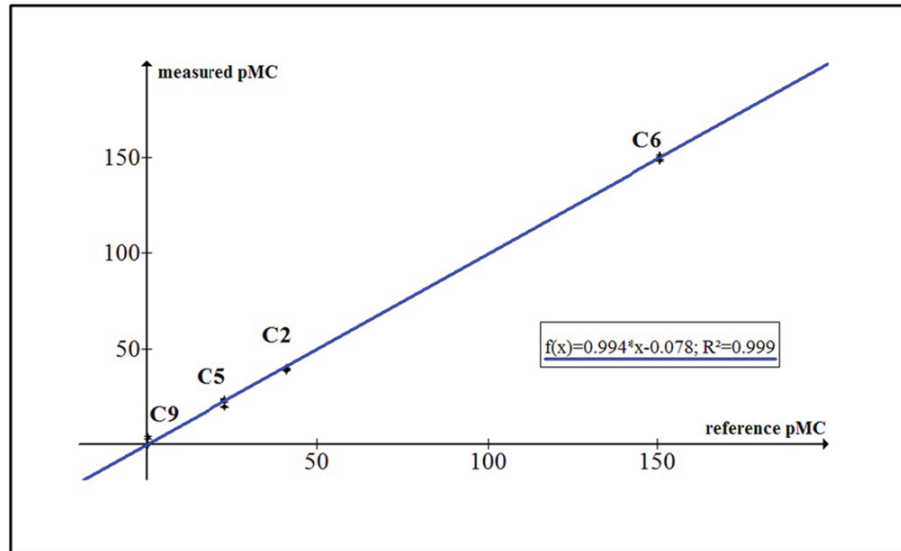


Figura 4.5: Curva de controle de qualidade. As amostras C5 e C9 são madeiras, C2 é carbonato e C6 é sucrose.

Capítulo 5

Aplicação de AMS na Biologia Marinha

Esse trabalho foi feito em conjunto com o grupo de Biologia Marinha da Universidade Federal Fluminense e os estudos foram realizados com amostras coletadas na Enseada do Pântano Sul, na Ilha de Santa Catarina (Florianópolis).

As zonas costeiras são geralmente regiões de aumento de temperatura e variabilidade da salinidade no oceano e as diferenças de densidade entre o mar aberto e a plataforma são uma ocorrência comum. A Ilha de Santa Catarina está localizada no limite sul da região subtropical do Brasil e está separada do continente por um canal de 500 m formado pela baía do norte e a baía do sul. O Pântano do Sul está localizado na região sul, no lado oceânico da Ilha de Santa Catarina. O Pântano Sul é limitado por margens rochosas de ambos os lados, mas devido à sua localização, os ventos do sul desempenham um papel importante nas condições oceanográficas. As principais características oceanográficas da região podem ser descritas considerando a ocorrência de massas de água diferentes, como a Água Tropical (AT), temperatura maior que 20.0 °C e salinidade maior que 36.0, a Água Costeira (AC), tem temperatura maior que 22.0 °C e salinidade menor que 35.0, a Água Central do Atlântico Sul (ACAS), tem temperatura menor que 18.0 °C e salinidade entre 34.4 - 36.0, a Água Plume Plata (APP) que atinge a região durante o inverno e a Água SubTropical (AST), uma de água fria com temperatura maior que 14.0 °C e salinidade entre 33.5 - 36.0 que se origina

a partir de uma mistura de APP e AT e pela escala dos processos meteorológicos que ocorrem na região. A fim de estudar os processos ambientais relacionados à produtividade marinha e continental, como a erosão, sedimentos previamente coletados em 14 metros de profundidade no Pântano Sul ($27^{\circ} 51,7''\text{S} - 48^{\circ} 31,6''\text{W}$) foram analisados.

5.1 Objetivo

O objetivo deste trabalho era datar as amostras da região do Pântano Sul, para saber qual época ocorreram as flutuações dos resultados de granulometria realizado pelo Simonassi [12].

Foram preparadas 32 amostras de conchas e de sedimentos para este trabalho. As conchas foram coletadas na região costeira da Ilha de Santa Catarina.

5.2 A Ilha de Santa Catarina

A ilha é individualizada do continente pela Baía de Florianópolis, denominadas baías Sul e Norte [41]. Localizada na porção central do litoral catarinense a Ilha de Santa Catarina ocupa uma área aproximada de 431 km^2 no limite do sul da região subtropical do Brasil. A Ilha de Santa Catarina é banhada pelas águas do oceano Atlântico à leste; pelas enseadas de Canasvieiras e Jurerê e pelo canal Norte, pela enseada do Pântano do Sul e canal Sul, ao sul e pelas baías Norte e Sul, à oeste [42].

Em seu contorno de aproximadamente 180 km, ocorreram diferentes ecossistemas sendo que na margem leste predominam as praias arenosas e costões rochosos enquanto que na oeste, ocorrem pequenas enseadas, praias de fundo lodoso e manguezais, sendo que estes últimos são importantes criadouros de diversas espécies de crustáceos e peixes de grande valor comercial.

A ilha separa-se do continente por um canal de 500 m de largura, que por sua vez em seu prolongamento forma as baías Norte e Sul. As baías são rasas em praticamente toda sua extensão sendo que a profundidade máxima está no canal central de ligação entre elas e atinge 20 m, enquanto que nos canais norte e sul, que fazem a ligação com



Figura 5.1: Mapa da área de estudo. Imagens retiradas do Google Earth em 15/05/2012.

o mar aberto, a profundidade é cerca de 10 m.

Florianópolis é constituída por duas formações básicas: os terrenos rochosos chamados cristalinos e os terrenos sedimentares de formação recente. As rochas cristalinas se encontram no escudo Catarinense, que ocorre em toda borda leste do estado, são as rochas mais antigas. Já os terrenos sedimentares estão em áreas baixas e planas, denominadas Planície Costeira. Os terrenos cristalinos formam as partes mais elevadas na Ilha de Santa Catarina, destacando o Morro do Ribeirão no Sul que é ponto culminante na ilha que atinge 532 m de altitude.

A rede hidrográfica do município de Florianópolis caracteriza-se por bacias, lagoas, rios e córregos normalmente de pequenas extensões que deságuam diretamente nas baías Norte e Sul, e no Oceano Atlântico [41]. Mais ao sul, existem numerosas lagoas costeiras e formações de dunas elevadas.

5.3 Clima

O clima da Ilha de Santa Catarina reflete as condições predominantes no litoral sul do Brasil, típicas de latitudes subtropicais. O clima da região é caracterizado como mesotérmico úmido, sem estação chuvosa definida. As chuvas são bem distribuídas ao longo do ano, com ligeiras reduções nos meses de inverno. A temperatura média anual na Ilha de Santa Catarina é de 20.3°C, sendo que no verão a média atinge 24.3°C, e o mês mais quente é fevereiro. Durante o inverno a temperatura média é de 16.4°C, o mês de julho é o mês mais frio. Devido a localização de Santa Catarina, a incidência de raios solares implica na grande quantidade de calor e na existência de temperaturas que não são muito elevadas, mas suficientemente estimulantes para a diversificação das espécies vegetais [42].

O clima do município de Florianópolis é condicionado pelo domínio da massa de ar quente e úmida, a Massa Tropical Atlântica (MTA) e pela influência das Massas de Ar Intertropical (quente) e a Massa Polar Atlântica (MPA, fria), que dão caráter mesotérmico à região [41].

Os ventos desempenham significativa influência na variação do clima local. O regime de ventos está relacionado com a atuação das massas de ar Tropical Atlântica, que provocam ventos do quadrante norte, amenos e predominantes durante a maior parte do ano, e Polar Atlântica, que provocam ventos do quadrante sul, mais intensos, que causam bruscas alterações na temperatura. O diagrama pluviométrico baseado em dados de precipitação acumulados durante um período de trinta anos mostra que a precipitação média anual em Florianópolis é de 1.519 mm (SantaCatarina 1997). A massa de ar de ação mais frequente, principalmente no verão, responsável pelos ventos do quadrante norte que se infletem no Litoral é a Tropical Atlântica.

5.4 O Reservatório Marinho

A base para datação por radiocarbono inclui o pressuposto de que existe um nível constante de ^{14}C na atmosfera e, portanto, em todos os organismos vivos através do equilíbrio. Como já foi dito, o ^{14}C é um isótopo natural do elemento carbono e é

chamado radiocarbono porque é instável e radioativo.

Outra característica do ^{14}C é que ele está continuamente sendo formado na atmosfera superior como um produto da reação entre nêutrons produzidos por raios cósmicos e átomos de nitrogênio. Estes átomos de ^{14}C , então, instantaneamente reagem com oxigênio presente na atmosfera para formar dióxido de carbono. O dióxido de carbono produzido com ^{14}C é indistinguível do dióxido de carbono com os outros isótopos de carbono. Assim, o caminho do ^{14}C para o oceano, plantas, e outros organismos vivos é o mesmo que o dos carbonos 12 e 13.

Há vários fatores que precisam ser considerados, pois eles afetam a concentração global de ^{14}C e, portanto, a de uma dada amostra para datação por radiocarbono.

A atmosfera, os oceanos e a biosfera são reservatórios de radiocarbono de concentrações variadas. O radiocarbono formado na atmosfera se dissolve nos oceanos na forma de dióxido de carbono e contemporaneamente é assimilado por plantas através da fotossíntese e entra nas cadeias alimentares. Assim o ^{14}C é incorporado em organismos terrestres e em seus sistemas.

Os organismos marinhos e aqueles que os consomem tomam ^{14}C do processo de troca de ^{14}C (na forma de dióxido de carbono) na atmosfera e no oceano ou qualquer corpo de água. Entretanto, conteúdos de ^{14}C não são iguais nas camadas superficiais e nas do fundo dos oceanos; daí que, nem todos os organismos marinhos tem o mesmo conteúdo de radiocarbono.

Há muitos fatores a considerar quando se mede o teor de radiocarbono de uma dada amostra, um dos quais é o conteúdo de radiocarbono da planta ou animal que foram fontes quando ele estava vivo, e seu ambiente local.

Isto é especialmente verdadeiro quando se compara amostras de organismos terrestres com aqueles que assimilaram radiocarbono a partir do ambiente marinho. Mesmo que os organismos tenham a mesma idade, eles não teriam a mesma quantidade de ^{14}C e portanto, vão parecer ser de idades de radiocarbono diferentes.

Os oceanos são grandes reservatórios de ^{14}C . As superfícies de oceanos e outros corpos de águas tem duas fontes de radiocarbono: dióxido de carbono atmosférico e do oceano profundo. As águas profundas nos oceanos obtém ^{14}C se misturando com

as águas superficiais. Estudos mostram que o equilíbrio de dióxido de carbono (com ^{14}C) nas águas de superfície é da ordem de 10 anos. O grau de equilíbrio de dióxido de carbono em águas profundas permanece desconhecido.

Datas de radiocarbono de um organismo terrestre e marinho de idade equivalente tem uma diferença de cerca de 400 anos radiocarbono. Os organismos terrestres como as árvores obtêm ^{14}C primariamente do dióxido de carbono da atmosfera, mas organismos marinhos não. As amostras a partir de organismos marinhos como conchas, baleias, e focas, por exemplo, parecem muito mais velhas.

Outro fator a considerar é que a magnitude do efeito reservatório marinho não é a mesma em todas as localidades. A mistura de águas profundas para cima com águas superficiais, um fenômeno conhecido como ressurgência, é dependente da latitude e acontece predominantemente na região equatorial. A forma do litoral, clima local e ventos, ventos alísios e topografia do fundo do oceano, também afetam a ressurgência.

De acordo com um estudo publicado em 1972 por J. Mangerud [43], a variação global em efeitos de reservatório marinhos de radiocarbono, evidente em carbonatos de conchas, é devida a mistura incompleta de águas ressurgentes de carbonatos inorgânicos "velhos" do fundo do oceano onde a permanência de mais de 1.000 anos causam depleção da atividade de ^{14}C resultando em uma idade aparente de ^{14}C mais antiga [43].

5.4.1 A Composição das Conchas

As conchas não são fáceis de datar por radiocarbono, existem muitos fatores que contribuem para as incertezas nos resultados. O físico químico americano Willard Libby, um pioneiro na tecnologia de datação por radiocarbono, previu que as conchas são materiais menos efetivos para datação por radiocarbono.

As conchas podem ser categorizadas como marinhas, estuarinas ou ribeirinhas. Para ser datada é necessário saber o tipo de concha que foi coletada a fim de estabelecer os contaminantes potenciais e determinar os métodos para removê-los.

Os mariscos obtêm carbono da biosfera para a construção da concha. De acordo com estudos científicos, mariscos obtêm carbono orgânico de plantas marinhas ou terrestres e carbono inorgânico de bicarbonato de águas oceânicas, dióxido de carbono atmosférico

ou bicarbonato de águas doces.

As conchas são formadas pela deposição de cristais de carbonato de cálcio para uma matriz orgânica, que é uma proteína chamada conchiolin. Esta proteína representa apenas uma pequena porcentagem da concha, assim, a amostra necessária para a datação de radiocarbono é a porção inorgânica.

O carbonato, embora inorgânico, é datável desde que a sua formação envolva a incorporação de ^{14}C da biosfera. O carbonato presente em conchas é usualmente sob a forma do mineral aragonite embora algumas conchas sejam misturas de calcita e aragonite enquanto que outras, como conchas de ostras, são principalmente constituídas por calcita.

O uso do componente de carbonato da concha apresenta problemas, porque a substância é solúvel e pode isotopicamente ou quimicamente ser trocada com o meio ambiente. Quando a concha troca carbono com ácidos do solo ao seu redor, a relação de ^{14}C da concha, e portanto sua idade de radiocarbono, é alterada. Esta troca de carbono geralmente afeta o exterior da concha.

A recristalização, por outro lado, pode afetar até mesmo as camadas internas da concha. Este fenômeno, acompanhado da conversão de aragonite em calcita, também altera a relação de ^{14}C . A recristalização ocorre geralmente quando a concha troca carbono com calcita moderna.

5.4.2 O Efeito Reservatório Marinho em Conchas

Existem duas fontes de efeitos reservatórios relevantes para a datação por radiocarbono em conchas: o efeito marinho e o efeito de águas duras. A avaliação de compensação de idade deve ser realizada nos resultados de datação por radiocarbono em conchas devido a esses efeitos.

O efeito marinho é uma consequência da mistura lenta entre as águas superficiais e as águas profundas dos oceanos. A rápida troca de carbono entre a atmosfera e a biosfera através do dióxido de carbono não é exatamente a mesma entre a atmosfera e os oceanos.

O equilíbrio entre o dióxido de carbono da atmosfera e as águas de superfície é

alcançado de forma relativamente rápida. As águas de superfície, entretanto, trocam dióxido de carbono com águas profundas numa proporção que é tão lenta, que o conteúdo de ^{14}C do dióxido de carbono que entra das águas de superfície e o dióxido de carbono de saída das águas profundas podem estar em diferentes etapas de decomposição de radiocarbono. Estudos mostram que o tempo de residência do ^{14}C na atmosfera varia entre 6 anos e 10 anos, enquanto que o tempo de residência do ^{14}C nos oceanos pode demorar milhares de anos.

A ressurgência, como dito anteriormente, é outro fenômeno que dilui o conteúdo de radiocarbono das águas superficiais. Em certas partes do globo, a região equatorial em particular, as águas profundas sobem. Este fenômeno é dependente da latitude e ocorre como consequência dos ventos alísios.

A forma litoral, clima local e vento, e topografia do fundo do oceano também contribuem para a ressurgência. A mistura lenta e a ressurgência das águas profundas significam que as águas de superfície dos oceanos já tem idade de radiocarbono aparente em relação a atmosfera.

As conchas de água doce podem não ser afetadas pelo efeito marinho, mas são suscetíveis ao efeito de água dura. A presença de íons de cálcio resultante da dissolução de carbonato de cálcio de idade infinita. A presença de íons de cálcio coincide com a redução de ^{14}C , embora a magnitude do efeito água dura não é diretamente correlacionado com a quantidade de íons de cálcio. O efeito água dura pode explicar discrepâncias de vários séculos nos resultados de datação por radiocarbono.

O efeito de águas duras também pode afetar conchas marinhas depositadas em áreas onde há um fluxo de águas doces ricas em carbonato como na foz dos rios. Conchas terrestres, como concha de caracol, também são afetadas pelo efeito água dura em casos onde o organismo foi alimentando-se em áreas ricas em carbonato como terras calcárias.

Para saber a compensação da idade necessária em conchas, deve-se conhecer os efeitos de reservatório que podem afetar as amostras de conchas, para isso é necessário quantificar os efeitos de reservatório marinho e de água dura assumindo que não houve nenhuma mudança no conteúdo de radiocarbono e pela datação de conchas da mesma

espécie e com idade conhecida, da mesma localidade, que tenham sido coletadas antes dos testes de armas nucleares dos anos 1950 e 1960.

5.4.3 A Ressurgência

O fenômeno da ressurgência é um fenômeno físico ocorrente em determinados pontos do oceano nos quais águas profundas e geralmente mais frias emergem trazendo consigo muitos nutrientes, tornando este ambiente bastante favorável à elevada produtividade e conseqüentemente à atividade pesqueira. No Brasil a ressurgência é caracterizada pelo afloramento da massa de água chamada água Central do Atlântico Sul e é do tipo costeira, por ocorrer próximo à costa, sendo mais frequente no verão, devido ao regime de ventos propícios para a ocorrência deste fenômeno.

5.5 A pequena Idade do Gelo (LIA)

A Pequena Idade do Gelo (LIA) foi um período de esfriamento que ocorreu após o Período Quente Medieval. Os climatologistas não estão de acordo sobre as datas de início e fim deste período, mas pode ser definido como um período que se estende pelos séculos XIV e XIX, ou cerca de 1350 a 1850. Alguns defendem que se teria iniciado no século XIV e terminado na primeira metade do século XIX, enquanto que outros sugerem um período do século XIII ao século XVII. Os mínimos de temperatura teriam ocorrido nos anos de 1650, 1770 e 1850, cada um separado por intervalos ligeiramente mais quentes [44] [45] [46].

O pico do Período Quente Medieval (MWP) ocorreu no ano de 1000 e 1200 e os mínimos de temperatura da Pequena Idade do Gelo (LIA) ocorreu nos anos de 1600 e 1800, conforme pode-se observar na figura 5.1 [47].

No Hemisfério Norte há vários trabalhos que relacionam os resultados encontrados com a Pequena Idade do Gelo e o Período Quente Medieval [49] [48], já no Hemisfério Sul esses eventos são incertos devido a escassez de material datado dessa época. Alguns trabalhos identificaram esse período de resfriamento também na América do Sul [50], mas alguns autores discordam que esse período frio possa ser aplicado também na

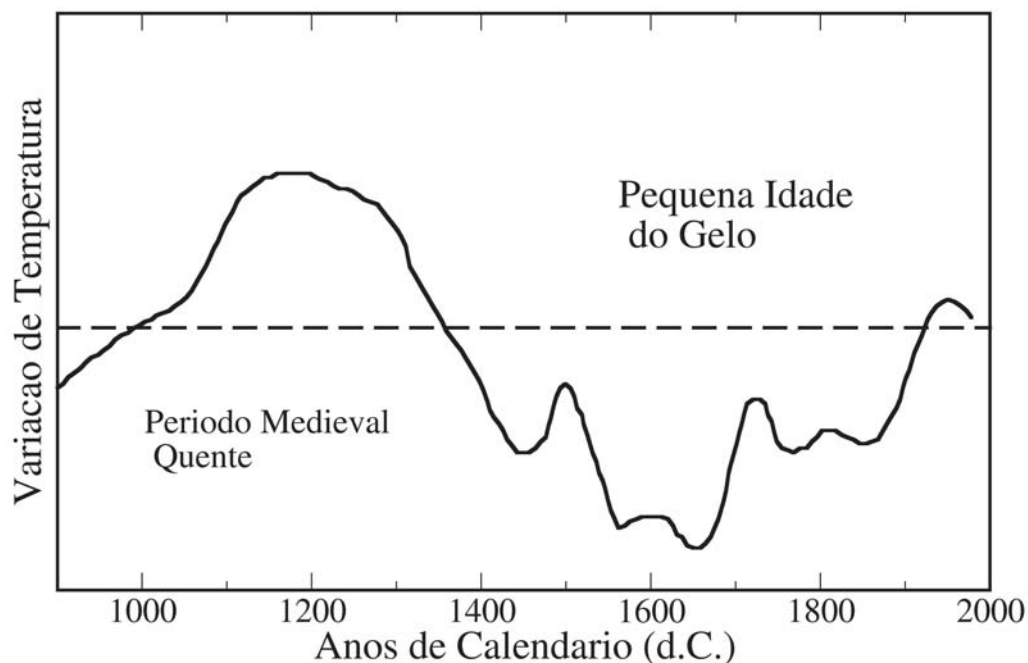


Figura 5.2: Variações na Temperatura Global durante os últimos 1000 anos (modificada de [48])

América do Sul [51]. O termo "LIA" não se refere diretamente ao clima, mas está relacionado a um período em que as geleiras se estendem globalmente e se manteve durante um longo período.

Em alguns estudos, foi observado que árvores que cresciam antes da LIA registraram 500 anos de período frio, em meados da década de 1800. Além disso, ao final de 1800, geólogos e geógrafos chegaram a mais partes remotas do mundo e mapearam a extensão de montanhas glaciais. O principal fator que influencia estas elevações é a temperatura do ar, acredita-se que, durante todos estes intervalos frios, o resfriamento foi simétrico sobre o equador. Com base nas presente taxas diárias, o resfriamento das montanhas durante o tempo glacial foi de cerca de $5,5\text{ }^{\circ}\text{C}$ e durante a LIA foi cerca de $0,6\text{ }^{\circ}\text{C}$ [50].

Em outro trabalho foram reconstruídos a Superfície do Mar, a vazão do rio e a produtividade biológica. Este estudo ocorreu em Lisboa (Portugal) para os últimos

2000 anos. A deposição do Tejo mostra variabilidade de 2 °C em um século que permite a identificação do Período Quente Medieval (MWP) e a Pequena Idade do Gelo (LIA) [49].

Uma alta deposição de Ferro (Fe) e de sedimento fino acompanhada por elevadas concentrações de n-alcano e presença de diatomáceas de água doce durante o LIA (1300-1900 DC) sugerem aumento da vazão do rio, enquanto maiores concentrações de Fe e n-alcalino total apontam para o aumento da produtividade do rio. Durante o MWP (550-1300 DC) maior média de tamanhos de grãos e baixos valores de suscetibilidade magnética, e as concentrações de Fe, n-alcanos, e n-álcoois são interpretados e refletem uma diminuição no escoamento. Ao mesmo tempo, o aumento da abundância de foraminíferos bênticos e planctônicos e mais fortes condições de ressurgência costeiras são atribuídas a esses eventos.

Ainda neste estudo a sequência de algumas amostras resultou em idades muito mais velhas do que era esperado. Este intervalo coincidia com o primeiro pico elevado na suscetibilidade magnética e tamanho de grão acima referido, o que indica um grande evento causado por sequências mais velhas durante um curto intervalo de tempo.

Estas datas antigas eram entre 1259 ± 45 e 1839 ± 39 AD. Este tempo abrange 1755 AD, a data do sismo principal e tsunami sentida na Península Ibérica, observado nos registros históricos como o terremoto de Lisboa. O terremoto, que teve um efeito devastador na área de Lisboa.

Alguns estudos realizados para amostras brasileiras, como o estudo realizado na Amazônia, descrevem uma mudança na vegetação e no caso da Amazônia uma inundação de rios [48].

A integração dos dados estratigráficos e palinológicos, com datação por radiocarbono, permitiu a identificação de dois períodos caracterizados pela baixa frequência de inundação durante os últimos 1000 anos nos manguezais da Península Bragança no Norte do Brasil. O primeiro evento estendido ao longo de um período de 380 anos e ocorreu entre 1130 e 1510 AD. O segundo começou por volta de 1560 AD e provavelmente terminou no final do século XIX. Estes dois eventos são temporalmente correlacionados com a LIA, e podem refletir uma regressão do nível do mar e/ou condições

mais secas com uma menor quantidade de chuvas. Este estudo também indica que os mangues na Península Bragança foram migrando para zonas de maior altitude durante as últimas décadas, sugerindo um aumento do nível do mar relativo. Este aumento pode ser associado com a tendência mundial para um aumento do nível do mar, devido ao aumento da temperatura e derretimento das geleiras ao redor do mundo durante os últimos 150 anos.

Porém, os efeitos da LIA não tem sido explicitamente descritos para as regiões do Brasil. Para a região sul do Brasil, por exemplo, alguns estudos descreveram mudanças de padrões de vegetação como coincidindo com a LIA. E no norte do Brasil, os efeitos LIA podem ser gravados nas zonas costeiras, uma vez que mais de 80% dos sedimentos da vazão do rio na Amazônia é derivado do Andes.

Outros estudos realizados na Baía de Sepetiba (RJ) [52], mostram que a região é formada por um corpo extenso de água salgada, com cerca de 305 km² de superfície de água, semi-confinada, situado a sudoeste da extremidade do Estado do Rio de Janeiro. A Palinologia feita em um núcleo recolhido do manguezal de Guaratiba mostrou um eventual registo da LIA no Brasil. Correspondente ao ano de 1175-1737 AC há evidências de um período de tempo com características climáticas menos úmidas do que o período de resfriamento anterior, e estaria associado com a LIA. A pequena diferença encontrada no registro de tempo entre o período estabelecido pela literatura para a LIA e o encontrado neste trabalho de Sepetiba é, possivelmente, devido a uma variação não linear climática da Terra relacionada com as oscilações na emissão de energia solar. Estudos mostram um aumento expressivo, na média anual, da frequência de dias com chuva na região metropolitana do Rio de Janeiro entre 1851 e 1900, bem como maior temperaturas entre 1851 e 1871, que podem ser relacionadas com o fim da LIA.

5.6 Materiais e Métodos

As amostras foram coletadas em 2007 na Enseada do Pântano Sul, área costeira da Ilha de Santa Catarina, através do mergulho autônomo, a profundidade de aproximadamente 14 metros [12].

Os testemunhos consistiram em tubos de PVC de 1 m de comprimento e 7,5 cm de diâmetro. Em cada uma das áreas os testemunhos foram coletados em tréplicas e a profundidade dos testemunhos atingiu 50 a 60 cm na coluna sedimentar. Após a coleta, os tubos foram cuidadosamente mantidos na posição vertical para evitar a mistura entre as camadas de deposição e permaneceram assim até chegarem ao laboratório. No laboratório, cada testemunho foi seccionado em intervalos regulares de 1 cm e as amostras de cada profundidade foram mantidas a 4°C até a realização das análises [12].

5.7 Datação das amostras

Para datação por radiocarbono tanto carbonato e frações da matéria orgânica do solo foram analisadas. A matéria orgânica no perfil variou de 2,17% a 6,02% e carbonato de fração variou de 15,54% a 49,23%. As amostras foram preparadas usando tratamento ácido para eliminar a fração de carbonato. As conchas foram separadas individualmente com o auxílio de um microscópio.

O pré-tratamento de conchas antes da datação por carbono envolve a remoção de todos os contaminantes visíveis das conchas, que levariam a resultados imprecisos bem como a redução do tamanho da amostra.

Qualquer substância contendo carbono que possa alterar o conteúdo de carbono 14 de uma amostra de concha ao entrar em contato, é um contaminante. Isto significa que carbonato de cálcio, materiais húmicos do solo, e dióxido de carbono do solo são contaminantes potenciais. Os contaminantes mais comuns nas amostras de conchas para datação por radiocarbono são aqueles que são causados por troca isotópica e recristalização.

As conchas foram tratadas com ácido clorídrico, conforme foi apresentado no capítulo 2, a fim de remover a camada mais externa, que poderia ter sofrido alguma contaminação por troca de carbono mais recente com o meio ambiente, e componentes de calcita. Depois de lavadas em água ultra pura e secas, após fazer vácuo nos tubos de ensaio, onde foi injetado ácido fosfórico para dissolver o carbonato. O CO₂ extraído foi purificado na linha de vácuo e transferido para os tubos de grafitização. Depois

de grafitizadas as amostras foram pressionadas em catodos de alumínio e levadas ao acelerador.

O acelerador utilizado para as medidas foi o SSAMS da Universidade Federal Fluminense. Os feixes de ^{13}C e ^{14}C , com estados de carga +1, foram selecionados no analisador magnético de alta energia e detectados. A amostra padrão utilizada foi ácido oxálico (SRM 4990C) e a amostra de fundo calcita. As amostras C2, C6, alfa e alfa processado foram utilizadas para um controle de qualidade.

O cálculo da idade foi feito como descrito no capítulo 4. Chegando-se à idade convencional de radiocarbono e a idade calibrada pelo programa OxCal [Ramsey, 2000], utilizando a curva de calibração para amostras marinhas de Stuiver e Braziunas [1998], depois de uma correção de (0 ± 40) anos de radiocarbono estimada para a diferença regional na idade aparente da costa brasileira, não se tem informação experimental da correção necessária.

5.8 Gráficos e Tabelas

Os resultados das idades encontradas para cada profundidade encontram-se nas tabelas que seguem, em seguida, abaixo, foram colocados os gráficos produzidos com o auxílio do programa OxCal onde pode-se observar os resultados para as idades calibradas a partir das idades de radiocarbono. Como as amostras são conchas, a curva de calibração utilizada foi a curva marinha.

Amostra	Profundidade (cm)	Matéria Orgânica (%)	mg C/g	mgN/g	mgP/g	$\delta^{15}N$	$\delta^{13}C$
PS01	1,18	3.47	4.90	0.639	0.53	5.99	-20.23
PS02	2,36	5.26	2.33	0.281	0.53	5.31	-21.11
PS04	4,72	4.46	1.85	0.212	0.54	3.22	-21.19
PS06	7,08	4.39	1.02	0.206	0.26	3.19	-22.43
PS08	9,44	6.02	0.93	0.178	0.27	-0.92	-23.17
PS10	11,8	5.55	0.66	0.142	0.23	5.85	-22.22
PS12	14,16	3.41	0.65	0.137	0.27	1.88	-22.11
PS14	16,52	5.2	1.21	0.158	0.27	0.42	-21.77
PS16	18,88	4.76	3.77	0.476	0.41	5.57	-21.12
PS18	21,24	3.45	3.97	1.389	0.26	3.97	-20.35
PS20	23,6	4.59	0.65	0.252	0.31	-2.27	-21.90
PS22	25,96	4.45	1.99	0.286	0.48	4.67	-21.82
PS24	28,32	3.87	10.86	1.063	0.79	6.90	-20.29
PS26	30,68	3.06	20.08	1.916	1.10	6.69	-20.20
PS28	33,04	3.55	9.09	0.862	0.79	7.28	-21.06
PS30	35,4	3.07	4.08	0.222	0.57	5.96	-22.16
PS32	37,76	2.8	4.02	0.242	0.50	1.82	-22.67
PS34	40,12	3.52	3.03	0.245	0.41	-4.44	-23.03
PS36	42,48	2.84	3.14	0.232	0.38	5.40	-22.64
PS38	44,84	4.34	2.55	0.197	0.38	4.24	-22.03
PS40	47,2	4.2	3.32	0.189	0.33	-0.42	-21.60
PS42	49,56	3.48	3.32	0.216	0.38	3.37	-21.85
PS44	51,92	2.9	2.85	0.229	0.36	5.30	-21.66
PS46	54,28	3.68	2.75	0.200	0.34	4.13	-21.70
PS48	56,64	3.82	3.19	0.175	0.38	5.28	-21.65
PS50	59	2.74	2.61	0.286	0.33	5.98	-21.86
PS51	60,18	2.17	0.56	0.332	0.42	5.37	-21.90

Tabela 5.1: Resultados obtidos para as amostras de sedimento do Testemunho 1.

Amostra	Profundidade (cm)	Matéria Orgânica (%)
D1	1,88	3.47
D2	3,76	5.26
D3	5,64	4.46
D4	7,52	4.39
D5	9,40	6.02
D6	11,28	5.55
D7	13,16	3.41
D8	15,04	5.2
D9	16,92	4.76
D11	20,68	3.45
D12	22,56	4.59
D13	24,44	4.45
D14	26,32	3.87
D15	28,20	3.06
D16	30,08	3.55
D17	31,96	3.07
D18	33,84	2.8
D19	35,72	3.52
D20	37,60	2.84
D21	39,48	4.34
D22	41,36	4.2
D23	43,24	3.48
D24	45,12	2.9
D25	47,00	3.68
D26	48,88	3.82
D27	50,76	2.74
D28	52,64	2.17
D29	54,52	4.09
D30	56,40	2.39
D31	58,28	3.55
D32	60,16	2.99

Tabela 5.2: Resultados obtidos para as amostras de concha do testemunho 2 [12].

<i>Amostra</i>	<i>Idade de Radiocarbono (Anos AP)</i>	<i>Idade Calibrada (Anos AP)</i>
Concha D1	492 ± 251	1403 -
Concha D3	32 ± 77	1851 -
Concha D4	162 ± 111	1751 - 1790
Concha D5	707 ± 29	1522 - 1669
Concha D8	730 ± 31	1470 - 1634
Concha D9	909 ± 31	1353 - 1485
Concha D11	481 ± 30	1724 - 1790
Concha D12	758 ± 30	1480 - 1640
Concha D19	615 ± 28	1635 - 1808
Concha D20	943 ± 31	1335 - 1457
Concha D21	697 ± 35	1522 - 1678
Concha D28	750 ± 41	1477 - 1653
Concha D31	829 ± 28	1438 - 1536

Tabela 5.3: Resultados obtidos para o cálculo da Idade das Amostras.

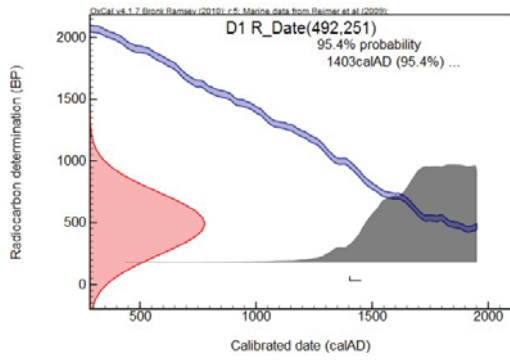


Figura 5.3: D1

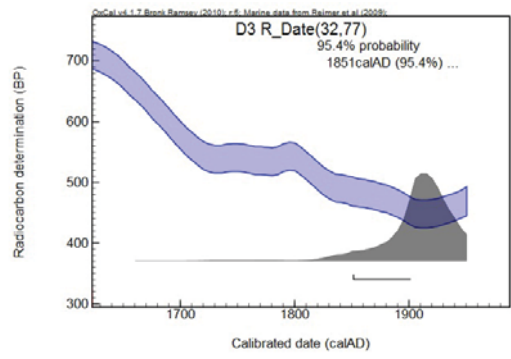


Figura 5.4: D3

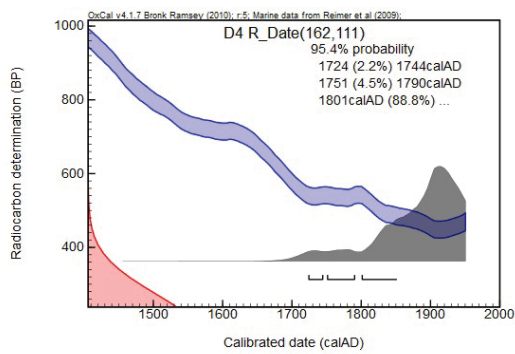


Figura 5.5: D4

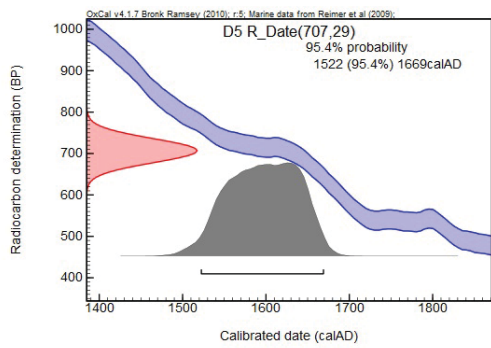


Figura 5.6: D5

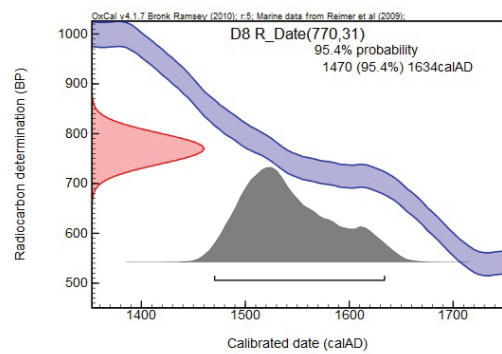


Figura 5.7: D8

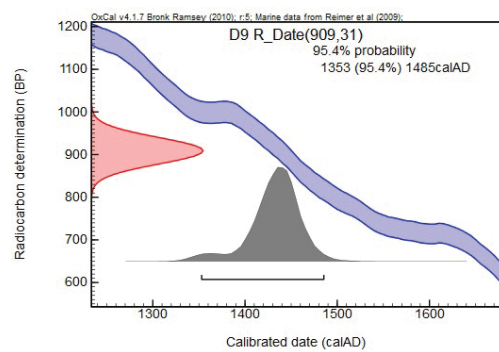


Figura 5.8: D9

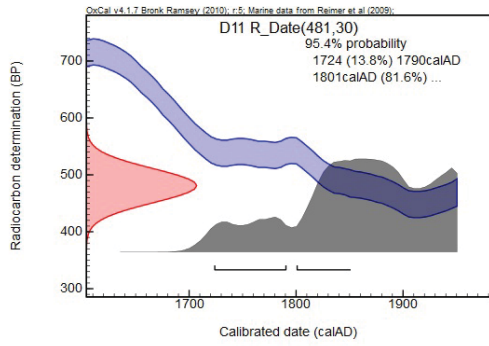


Figura 5.9: D11

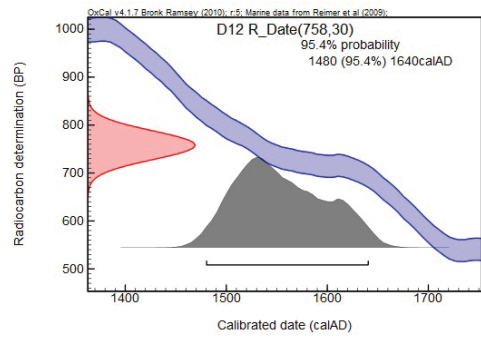


Figura 5.10: D12

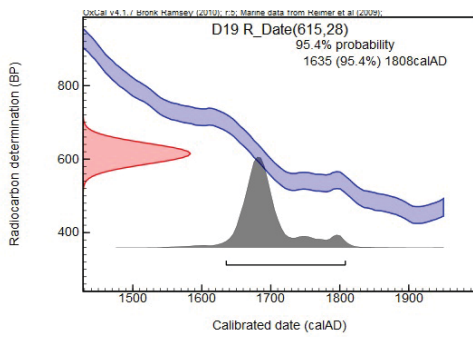


Figura 5.11: D19

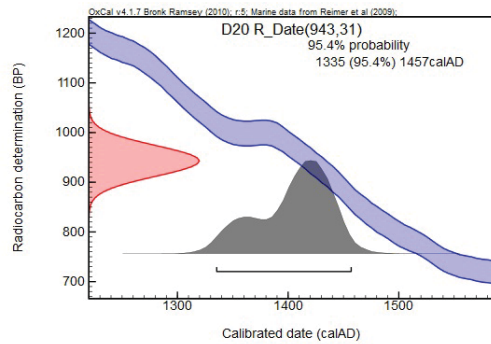


Figura 5.12: D20

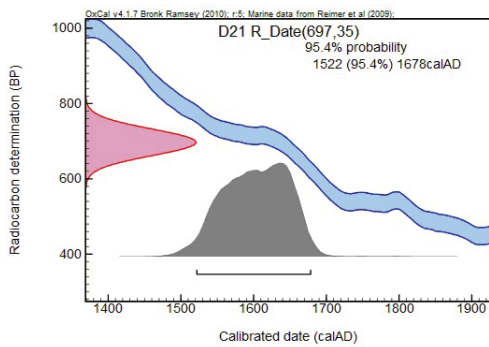


Figura 5.13: D21

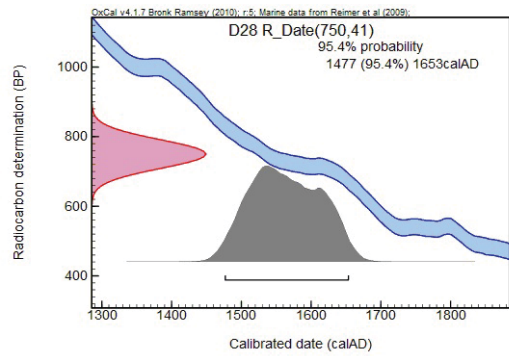


Figura 5.14: D28

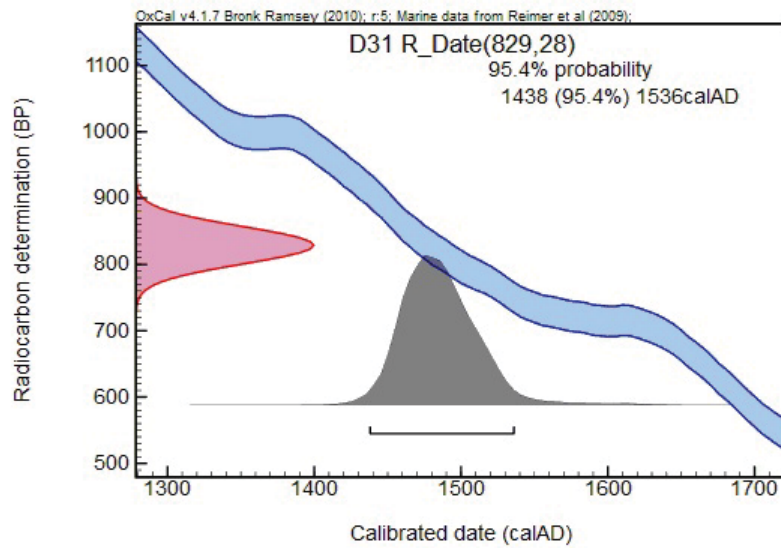


Figura 5.15: D31

5.9 Resultados

Com o resultado das amostras que foram datadas e observando a figura 5.16, pode-se observar que até os 15 cm e no intervalo dos 35 cm até os 60 cm de profundidade, a idade das amostras aumentam com a profundidade, como esperado. Já no intervalo entre 15 cm e 35 cm pode-se observar que as amostras não são depositadas em ordem cronológica, algumas amostras são mais novas do que deveriam.

Parâmetros como o Carbono Orgânico Total (COT), nitrogênio (N), fósforo (P), isótopos estáveis ($\delta^{15}\text{N}$ e $\delta^{13}\text{C}$), elementos metálicos e a granulometria foram avaliados no núcleo para inferir sobre as mudanças temporais neste ambiente costeiro. As frações granulométricas finas representam menos de 9% da composição do núcleo. Tem-se um aumento das concentrações de Al, Fe, Mn, Zn e Cu da base para a superfície do núcleo. Além disso, os picos presentes de Zn e Cu em cerca de 20 e 30 cm de profundidade em que o carbono orgânico total e o nitrogênio total também aumentam.

Estes picos são provavelmente devido a um aumento nos sedimentos de fontes continentais e podem estar relacionados a alterações na dinâmica costeira de Santa Catarina. A matéria orgânica do solo mais antiga datada foi a partir da base da coluna sedimentar: (calBC 8740 - 8350 (SHCal04 2σ)).

As datações das conchas de várias camadas são em sua maioria de cal1400AD (Marine09 2σ). Os primeiros 15 cm parecem ser depositados por ordem cronológica. De 15 a 35 cm há algumas inversões que poderiam ser justificadas por uma onda de eventos violentos de depósito de material continental. A principal razão para o nível do mar subir no sul e na costa sudeste do Brasil, são sistemas de tempestades atmosféricas. Os ventos fortes do sul podem fazer empilhamento contra a costa, a fim de compreender o período entre 15 e 35 cm assumimos duas fases sequenciais no software OxCal, uma antes e outra depois de tais eventos. De acordo com o modelo estes eventos são originários no período entre 1488 a 1586 AD.

Os eventos observados podem ser evidências de tempestades severas relacionadas com aumento da ocorrência de frentes frias que poderiam estar associadas ao período conhecido como a Pequena Idade do Gelo (LIA). Trabalhos recentes estudaram as condições mais frias e úmidas no sudeste da América do Sul entre 1550 e 1800 AD.

O próximo passo neste estudo é datar toda a região a partir da matéria orgânica e analisar as micro faunas nas várias camadas. Além disso, para confirmar e detalhar os eventos observados, vamos analisar e comparar partes diferentes dentro da mesma região.

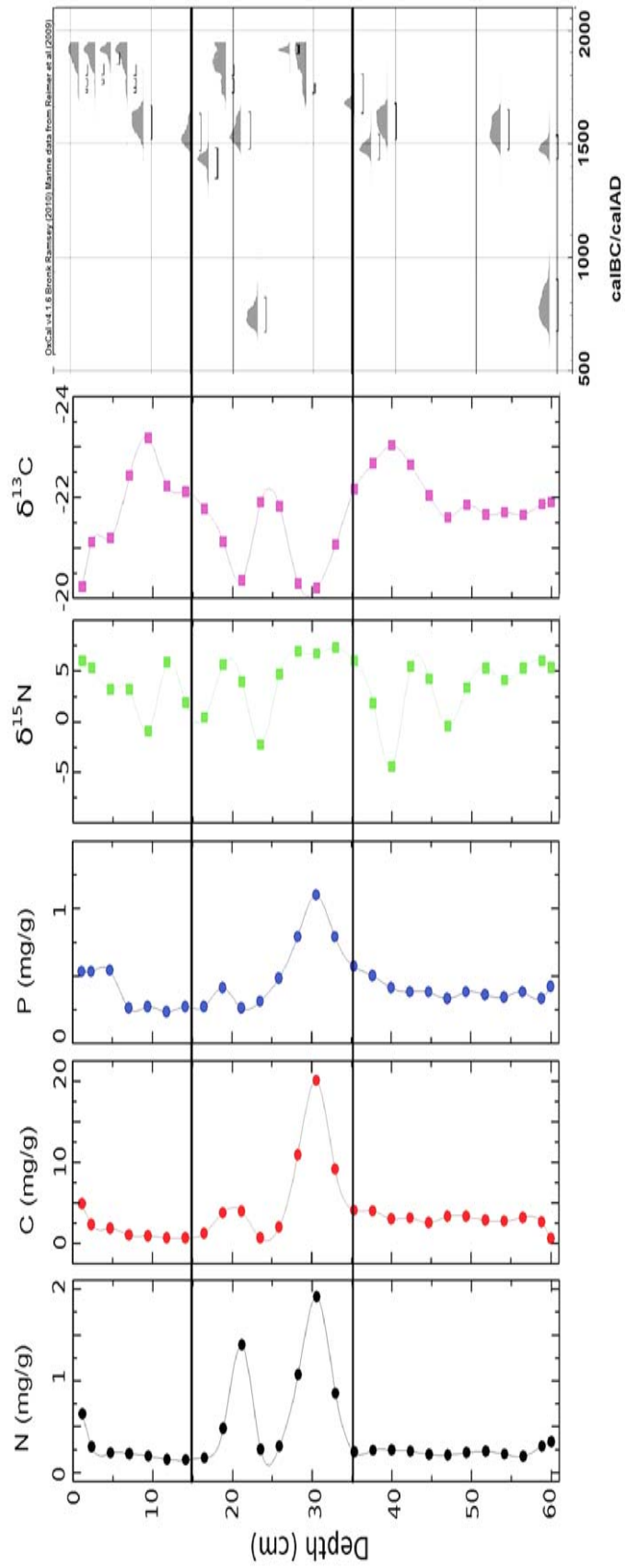


Figura 5.16: Profundidade relacionada com o Nitrogênio, Carbono, Fósforo, $\delta^{13}\text{C}$ e $\delta^{15}\text{N}$

Capítulo 6

Conclusões

Esta dissertação teve como objetivo auxiliar no entendimento de processos ambientais relacionados com possíveis mudanças climáticas ocorridas em um passado recente. Para tanto, foi aplicada a técnica de ^{14}C -AMS, numa colaboração científica entre pesquisadores do Instituto de Física e Departamento de Biologia Marinha da UFF, no estudo da formação da enseada do Pântano Sul, Florianópolis, SC, Brasil. Foram realizadas análises cronológicas em amostras de conchas e sedimentos provenientes de testemunhos, em que estudos prévios demonstraram a ocorrência de flutuações significativas na composição de seus sedimentos, quando localizados a uma dada profundidade em relação à superfície marinha. Isto sugeriu a ocorrência de variações na produtividade marinha e nas taxas de erosão continental, que poderiam estar associadas a eventos recentes de grandes tempestades e mudanças climáticas.

Os resultados deste trabalho indicam que sedimentos localizados nos intervalos de 0 - 15 cm e de 35 - 60 cm de profundidade, as idades das amostras aumentaram com a profundidade, como esperado para a deposição de sedimentos em ambientes costeiros. Já no intervalo de 15 - 35 cm foram observados que os sedimentos não foram depositados em ordem cronológica, uma vez que algumas amostras apresentam idades mais recentes que o esperado.

A ocorrência destes resultados pode estar associada a flutuações no nível do mar devido a tempestades atmosféricas, que ocorreram na costa sul e sudeste brasileira. Ventos intensos provenientes do sul podem ter provocado um empilhamento de sedi-

mentos na camada do subsolo compreendida a 15 - 35 cm da superfície da enseada. Aplicando-se o programa OxCal, estes eventos são originários no período entre 1488 a 1586 AD, condizente com o período da Pequena Idade do Gelo (LIA).

Durante este trabalho houve a instalação do acelerador SSAMS na Universidade Federal Fluminense, como já foi dito com a instalação desse Acelerador. Esta Universidade conta com um laboratório auto-suficiente, único na América Latina, para estudos com AMS desde a preparação das amostras até a obtenção dos resultados de idade de radiocarbono. Antes da instalação do Laboratório de Radiocarbono e do Acelerador na UFF, as amostras desse tipo de estudo tinham que ser levadas para outros laboratórios no exterior para ter sua idade determinada. Tal procedimento envolvia grande custo e, conseqüentemente, fazia com que a quantidade de amostras datadas tivessem que ser reduzida.

Alguns projetos já foram iniciados em colaboração com pesquisadores de outras áreas. Na área da Biologia Marinha, o estudo visa a atender a dinâmica costeira em regiões de ressurgência, tema que é a base desse trabalho.

Na área da arqueologia, atualmente, tem-se iniciado um trabalho que visa atender o processo de construção de sambaquis. Os sambaquis são pilhas de conchas produzidas na costa do Brasil há milhares de anos.

Dar-se-á início também a uma parceria com a Petrobrás que visa analisar materiais renováveis, como polietileno, para analisar a proporção de material fóssil.

Na área da geoquímica, tem-se uma colaboração com pesquisadores no estudo de carvões de incêndios naturais ocorridos na Amazônia e no estudo de material orgânico de lagoas.

Com a instalação do SSAMS tem-se um grande potencial de pesquisa na Universidade Federal Fluminense. Agora, o processo de datação de ^{14}C poderá ser realizado todo aqui no Brasil, o que vai ser um enorme facilitador de estudos e colaborações.

Apêndice A

Fotos SSAMS



Figura A.1: SSAMS em construção na NEC.



Figura A.2: SSAMS em construção na NEC.



Figura A.3: 1º dia de instalação do SSAMS - 29/02/12.



Figura A.4: 1º dia de instalação do SSAMS - 29/02/12.



Figura A.5: 1º dia de instalação do SSAMS - 29/02/12.



Figura A.6: 1º dia de instalação do SSAMS - 29/02/12.



Figura A.7: Colocando os Imãs no lugar.



Figura A.8: Colocando os Imãs no lugar.



Figura A.9: Final do 1º dia de instalação do SSAMS - 29/02/12



Figura A.10: Final do 1º dia de instalação do SSAMS - 29/02/12



Figura A.11: 2º dia de instalação do SSAMS - 01/03/12.



Figura A.12: Colocando os copos de Faraday.



Figura A.13: 3º dia de instalação do SSAMS - 02/03/12.



Figura A.14: Imãs já no lugar.



Figura A.15: 4º dia de instalação do SSAMS - 03/03/12.

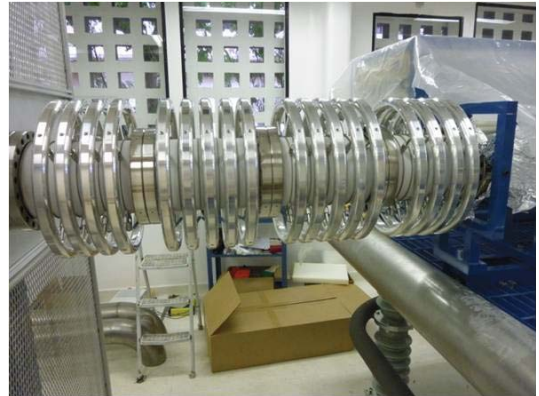


Figura A.16: Acelerador



Figura A.17: 5º dia de instalação do SSAMS - 05/03/12.

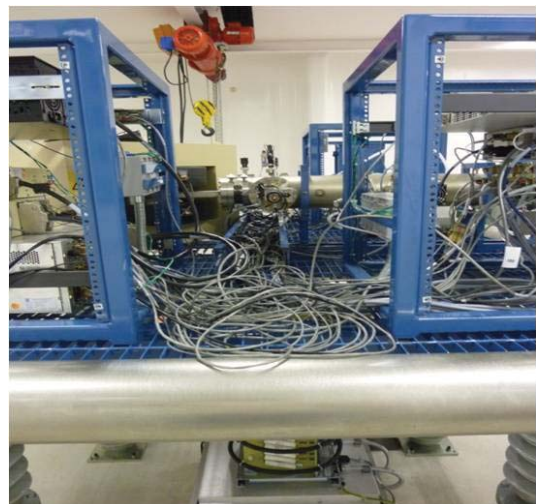


Figura A.18: Colocando os fios no lugar.



Figura A.19: 6º dia de instalação do SSAMS - 06/03/12.



Figura A.20: 6º dia de instalação do SSAMS - 06/03/12.



Figura A.21: Montagem da fonte de íons.

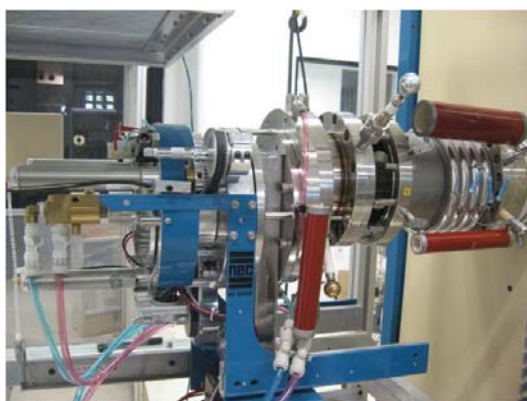


Figura A.22: Montagem da Fonte de íons.



Figura A.23: Imã.



Figura A.24: Foto tirada de cima do acelerador.



Figura A.25: Copos de Faraday.



Figura A.26: Detector.



Figura A.27: Final do 6º dia de instalação do SSAMS - 06/03/12.



Figura A.28: 7º dia de instalação do SSAMS - 07/03/12.



Figura A.29: Fonte de Íons.



Figura A.30: Fonte de Íons.



Figura A.31: 8º dia de instalação do SSAMS - 08/03/12.



Figura A.32: 8º dia de instalação do SSAMS - 08/03/12.

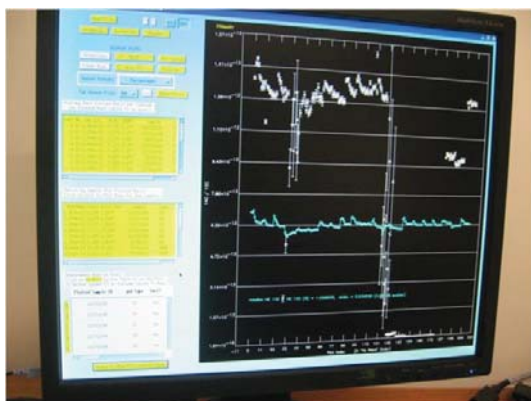


Figura A.33: Primeiros Testes - 10/03/12.



Figura A.34: Primeiros Testes - 10/03/12.



Figura A.35: SSAMS



Figura A.36: SSAMS

Apêndice B

Variações da Concentração de ^{14}C

B.1 Processo de produção de ^{14}C e suas variações

Quando o químico-físico W. F. Libby pela primeira vez datou uma amostra, ele considerou que a variação de radiocarbono na atmosfera era constante, mas depois de várias datações ele percebeu que a quantidade ^{14}C variava [53].

O Radiocarbono é um dos muitos isótopos cosmogênicos produzidos continuamente na atmosfera superior. É formada predominantemente pela reação $^{14}\text{N}(n, p)^{14}\text{C}$. A produção média global de ^{14}C é atualmente aproximadamente $2 \text{ átomos cm}^{-2}\text{s}^{-1}$ e a maior parte dessa produção é na atmosfera. O Radiocarbono é também produzido na litosfera e hidrosfera, mas em quantidades insignificantes.

A produção de ^{14}C depende de raios cósmicos galácticos, compostos principalmente de prótons de alta energia. Embora o fluxo de raios cósmicos tenha sido constante em uma escala de tempo de milhões de anos ele é modulado pelo campo magnético da Terra e pelo campo magnético do Sol, produzindo variações temporais. Esta variabilidade temporal afeta o número de nêutrons secundários.

B.1.1 Variações do ^{14}C na Atmosfera

As altas energias dos raios cósmicos, principalmente galáctica e prótons solares, colidem com a atmosfera da Terra. Eles produzem reações nucleares, com produtos de

nêutrons como os principais constituintes. As altas energias dos neutrons abrandam por espalhamento e, finalmente, alcançam energias térmicas. Estes nêutrons térmicos têm uma secção de choque transversal grande para uma reação nuclear com nitrogênio, o principal constituinte da atmosfera (78%): $^{14}\text{N}(n, p)^{14}\text{C}$.

Os núcleos de ^{14}C produzidos são oxidados com oxigênio atmosférico para $^{14}\text{CO}_2$ e, portanto, tornar-se parte do ciclo global do carbono. Através da fotossíntese nas plantas, o ^{14}C entra na biosfera, que está em equilíbrio com a atmosfera. A atmosfera e a vida terrestre dos organismos contêm, assim, ^{14}C em concentrações mínimas: O nível natural é $^{14}\text{C}/^{12}\text{C} 10^{-12}$ [54].

Após a morte do organismo, o ^{14}C decai como um função do tempo com uma meia-vida de 5.730 anos. Assim, através da medição da quantidade restante do ^{14}C na amostra, em questão, permanece, na hora da morte e pode ser estabelecida. Isto é a base do método da datação de ^{14}C .

O método da datação por radiocarbono é complicada pelo fato do seu teor natural não ser constante no tempo. Estas variações de CO_2 na atmosfera foi descoberto por de Vries (1958). Estas variações naturais do ^{14}C faz com que a idade medida para amostra seja diferente da idade real (de calendário), resultando na necessidade de calibração. As variações atmosféricas de ^{14}C , são tanto naturais como antropogênicas, e suas causas serão discutidas.

B.1.2 Produção

O ^{14}C é produzido na atmosfera a partir da interação de ^{14}N e nêutrons de raios cósmicos secundários pela seguinte reação nuclear:



A produção natural de ^{14}C varia porque o fluxo de prótons de raios cósmicos primários não é constante. O componente galáctico do fluxo do próton é constante. No sistema solar, isso ocorre devido ao campo magnético (campo geomagnético). Perto da Terra, as partículas de raios cósmicos encontram-se espalhamento magnético do campo

geomagnético. Esta interação varia consideravelmente com a latitude de modo que a produção de ^{14}C é fortemente dependente de latitude.

B.1.3 O Holoceno

As curvas de calibração são obtidas por datação dos anéis das árvores de idades conhecidas. A mais recente curva de calibração é INTCAL04, publicado por Reimer et al. (2004). Usando estas curvas, as idades de radiocarbono podem ser transformadas em idades do calendário, mas este procedimento não é matematicamente simples, por causa das variações do teor de ^{14}C na natureza. Bronk Ramsey (1998) desenvolveram um software especial para calcular a distribuição de probabilidade de idades calibradas, que inclui procedimentos especiais para "correspondência" e "Sequenciamento".

Note-se que a BP é a idade convencional ^{14}C (isto é, a atividade medida em relação ao padrão), corrigida para fracionamento isotópico e calculado utilizando a meia-vida convencional. O ano padrão corresponde a 1950 AD. A data histórica em relação a 1950 AD é expresso em cal BP.

A meia-vida convencional é $t_{1/2} = 5.568$ anos e a vida média $\tau = t_{1/2}/\ln 2 = 8.033$. A meia-vida física é $t_{1/2} = 5.730$ anos, logo $\tau = t_{1/2}/\ln 2 = 8.267$.

A relação inversa entre $\Delta^{14}\text{C}$ e o campo geomagnético é devido à modulação da produção de ^{14}C pelo momento de dipolo da Terra. Durante todo o Holoceno, a variação da taxa da produção de ^{14}C induzida por mudança na intensidade do dipolo geomagnético parece causar a maior parte da tendência a longo prazo da $\Delta^{14}\text{C}$, como mostrado por Stuiver e Braziunas (1993) o Dalton, Maunder, Sporer, Wolf e Oort mínimos em torno de 1825, 1700, 1500, 1350, e 1050 AD, respectivamente. Estes mínimos solares correspondem com um aumento na $\Delta^{14}\text{C}$. Note-se que a observação de manchas solares demonstraram a ausência ou escassez de manchas solares durante o Maunder mínimo, tal como discutido por Eddy (1976). Esta ausência de manchas é associada com uma menor intensidade do vento solar e um aumento da intensidade dos raios cósmicos e consequente produção de ^{14}C . A análise de frequência do registro ^{14}C mostra períodos dominantes de ca. 2.250, 208 e 89 anos, como mostrado por Damon e Peristykh (2000) e Damon et ai. (1989).

B.1.4 O degelo

Para o Holoceno, variações de ^{14}C são bem conhecidas e observadas no registro de anéis de árvores. As oscilações de ^{14}C em decadal e prazos do século pode ser explicadas como a energia solar conduzida. Para a Era Glacial Tardia e períodos de degelo, no entanto, a variação de ^{14}C na atmosfera tem sido influenciada pelo oceano relacionando a redistribuição entre ^{14}C a reservatórios de carbono (Stuiver et al., 1991).

O registro de anéis de árvores é o mais útil para observação das variações de ^{14}C naturais porque são absolutamente datado e representam uma $\Delta^{14}\text{C}$ atmosférica sinal.

Os foraminíferos são da bacia de Cariaco ao largo da costa da Venezuela, coletados a partir de lamina do sedimento que é combinado com a escala de tempo absoluta (Hughen et al, 2004). Os corais são datados por isótopos de Urânio (U) e selecionado para cumprir os critérios estabelecidos pela INTCAL grupo de trabalho (Reimer et al., 2004). Assim, a curva de calibração marinha derivada para o intervalo de tempo 12,450-26,000 cal BP é derivada marinha.

As variações geomagnéticas de intensidade do campo, no entanto, não são os únicos fatores que influenciaram os registros cosmogênicos. No caso do ^{14}C , as variações do ciclo do carbono global (causado por reorganizações dos oceanos e padrões de circulação do último Glacial para as variações presentes interglacial) e solar são sobrepostas.

Durante o último século, o sinal atmosférico de ^{14}C tem sido largamente influenciada por dois efeitos antropogênicos diferentes: queima de combustíveis fósseis e explosões nucleares. Os combustíveis fósseis têm idade geológica, portanto, todo seu ^{14}C decaiu. A combustão de combustíveis fósseis acrescenta ^{14}C livres de CO_2 para a atmosfera; esta diluição faz com que o conteúdo atmosférico de ^{14}C diminuir. Este efeito (conhecido como o "efeito de Suess") é claramente visível em anéis das árvores. Desde o início da revolução industrial, o conteúdo atmosférico a ^{14}C diminuiu em 2% em 1950. Desde 1950, o efeito Suess não é mais diretamente visível porque uma grande quantidade de ^{14}C artificial foi injetada na atmosfera por conta dos testes e explosões nucleares. Como resultado, a concentração de ^{14}C na atmosfera aumentou em 1963 por um fator de 2 no Hemisfério Norte por um fator um pouco menor no Hemisfério Sul.

Desde o Tratado de Proibição de Testes Nucleares veio em vigor desde 1963, a

concentração do ^{14}C na atmosfera tem diminuindo devido à rápida troca de carbono entre a atmosfera e outros reservatórios, principalmente o oceano e a biosfera. Um grande pulso de ^{14}C artificial injetado na atmosfera (o chamado 'pico bomba') permite que a utilização de ^{14}C como um marcador para estudar o ciclo global do carbono (Levin e Hessheimer, 2000). O "pico bomba" pode ser utilizados para datar solos modernos e depósitos de turfa. Além disso, ele pode ser usado para datação em aplicações forenses e biomédicas. O isótopo ^{14}C cosmogênico tem muitas aplicações na datação de eventos finais do Quaternário, particularmente a datação de restos orgânicos com idade próxima a 50.000 anos.

A escala de tempo de ^{14}C precisa ser calibrada em idades do calendário por causa de variações de ^{14}C na atmosfera através do tempo. Estas variações podem trazer informações sobre a mudança do clima, por exemplo, a pesquisa do ciclo do carbono, produção de isótopos cosmogênicos, e as flutuações solares. O registro de calibração de ^{14}C , com as variações de ^{14}C é bem estabelecido para o Holoceno com base nos anéis de árvores e foi recentemente estendido para 26.000 anos atrás, com base nos registros marinhos.

Referências Bibliográficas

- [1] W. F. Libby *The method is of increasing use to the archeologist, the geologist, the meteorologist, and the oceanographer*. Radiocarbon Dating. 1961 p 621-629.
- [2] G. M. Santos, J. C Acquadro, R. M. Anjos, P.R.S. Gomes, C. Tenreiro, R. Liguori Neto, U. Schniter, N. H. Medina, N. Carlin Filho, N. Added, A.M.M. Maciel, M.A.Rizzuto, M.M. Coimbra e C.R.Appoloni. *Implementação da Técnica de Espectrometria de Massa com Aceleradores - AMS - no Brasil*. Revista de Física Aplicada e Instrumentação. vol(12) 2 1997. p 72-80.
- [3] Paul Tipler, Ralph A. Llewellyn, *Física Moderna*, 5º edição, 2010.
- [4] G T Cook and J Van der Plicht *Conventional Method*. Radiocarbon Dating. 2007 p 2899-2910.
- [5] A J T Jull *AMS Method*. Radiocarbon dating. 2007 p 2911-2918.
- [6] Modificado de: R.M. Anjos, K.D. Macario, P.R.S. Gomes, R. Linares, E. Queiroz, C. Carvalho *Towards a complete ^{14}C AMS facility at the Universidade Federal Fluminense (Niterói, Brazil): Sample preparation laboratory tests*. Science. Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B, 2012.
- [7] Michael E Mann *Little Ice Age*. Encyclopedia of Global Environmental Change, vol (1) 2002 p 504 - 509.
- [8] Edward R. Cook, Jonathan G. Palmer and Rosanne D. D'Arrigo *Evidence for a "Medieval Warm Period" in a 1,100 year tree-ring reconstruction of past austral*

- summer temperatures in New Zealand.* Geophysical Research Letters, vol (29) 14 2002 1667.
- [9] Melissa Free and Alan Robock *Global Warming in the context of the Little Ice Age.* Journal of Geophysical Research, vol (104) 16 1999 p 19.057 - 19.070.
- [10] Wallace S. Broecker *Was a Change in Thermohaline circulation responsible for the Little Ice Age?* PNAS, vol (97) 2000 4 p 1339 - 1342.
- [11] J. M Grove *The initiation of the "Little Ice Age" in Regions Round the North Atlantic.* Climatic Change, vol (48) 2001 p 53 - 82.
- [12] Simonassi, J.C. Tese de Doutorado, Universidade Federal Fluminense. 2010.
- [13] G.M. Santos, P. R. S. Gomes, Y. Yokoyama, M. L. di Tada, R. G. Cresswell e L. K. Fifield *Datação por ^{14}C Utilizando Espectrometria de Massa com Acelerador de Partícula.* Revista de Física Aplicada e Instrumentação, vol(14) 1 1999.
- [14] Macario, K.D. Tese de Doutorado, Universidade Federal Fluminense. 2003.
- [15] K. Mueller *PRIME Lab procedures for radiocarbon sample preparation, internal publication.* Indiana, U.S.A. 2000.
- [16] Xiaomei Xu, Susan E. Trumbore, Shuhui Zheng, John R. Southon, Kelsey E. McDuffee, Madelyn Luttgen e Julia C. Liu. *Modifying a sealed tube zinc reduction method for preparation of AMS graphite targets: Reducing background and attaining high precision.* Nuclear Instruments and Methods in Physics Research. B 259 2007 p 320-329.
- [17] G. M Santos, M. Mazon, J. R. Southon, S Rifai e R Moore. *Evaluation of iron cobalt powders as catalysts for ^{14}C - AMS target preparation.* Nuclear Instruments and Methods in Physics Research. B 259 2007 p 308-315.
- [18] John S. Vogel *Rapid Production of Graphite without Contamination for Biomedical AMS.* Radiocarbon, vol(34) 3 1992 p 344-350.

- [19] Hiroyuki Kitagawa, Toshiyuki Masuzawa, Toshio Makamura and Eiji Matsumoto *A Batch Preparation Method for graphite targets with low background for AMS ^{14}C Measurements*. Radiocarbon, vol (35) 2 1993 p 295-300.
- [20] G M Klody, J B Schroeder, G A Norton*, R L Loger, R L Kitchen, and M L Sundquist *New Results for Single Stage Low Energy Carbon AMS*.
- [21] H. E. Gove, David Elmore, R D Ferraro, R P Beukens, K H Chang, L R Kilius, H W Lee, A E Litherland, K H Purser and Meyer Rubin *Radiocarbon Dating with Tandem Electrostatic Accelerator*. Radiocarbon, vol(22) 3 1980 p 785 - 793.
- [22] G. C. Young, S. Corless, C. C. Felgate and P. V. Colthup *Comparison of a 250 kV single-stage accelerator mass spectrometer with a 5 MV tandem accelerator mass spectrometer - fitness for purpose in bioanalysis*. Rapid Communications In Mass Spectrometry 22 2008 p 4035 - 4042.
- [23] Manual da NEC.
- [24] Claudio Tuniz, John R. Bird, David Fink e Gregory F. Herzog. *Accelerator Mass Spectrometry*. 1998.
- [25] Douglas J. Donahue *Radiocarbon analysis by accelerator mass spectrometry*. International Journal of Mass Spectrometry and Ion Processes 143 1995 p 235-245.
- [26] G. M. Klody, J. B. Schroeder, G. A. Norton, R. L. Loger, R.L. Kitchen, M. L. Sundquist *New Results for Single Stage low energy carbon AMS*. Nuclear Instruments and Methods in Physics Research. B 240 (2005) p 463 - 467.
- [27] Minze Stuiver and Henry a Polach *Discussion Reporting of ^{14}C Data*. Radiocarbon, vol (19) 3 1977, p 355-363.
- [28] D J Donahue, T W Linick and A J T Jull *Isotope-ratio and Background corrections for Accelerator Mass Spectrometry Radiocarbon Measurements*. Radiocarbon, vol(32) 2 1990 p 135-142.

- [29] Paula J. Reimer, Thomas A Brown and Ron W. Reimer *Discussion: Reporting and calibration of post-bomb ^{14}C data*. Radiocarbon, vol(46) 3 2004, p 1299-1304.
- [30] P J Reimer and R W Reimer *Calibration*. Radiocarbon. 2007
- [31] Minze Stuiver and Gordon W. Pearson *High-Precision bidecadal calibration of the radiocarbon time scale, AD 1950-500 BC and 2500- 6000 BC*. Radiocarbon, vol(35) 1 1993, p 1-23.
- [32] Minze Stuiver, Paula J. Reimer, Edouard Bard, J. Warren Beck, G. S. Burr, Konrad A. Hughen, Bernd Kromer, Gerry McCormac, Johhanes Van der Plicht and Marco Spurk *Intcal 98 Radiocarbon age calibration, 24,000-0 cal BP*. Radiocarbon, vol(40) 3 1998, p 1041-1083.
- [33] J. C. Vogel, Annemarie Fuls, Ebbie Visser and Bernd Becker *Pretoria calibration curve for short-lived samples, 1930-3350 BC*. Radiocarbon, vol(35) 1 1993, p 73-85.
- [34] Herold Dehling and Johannes Van der Plicht *Statistical Problems in Calibrating Radiocarbon Dates*. Radiocarbon, vol(35) 1 1993 p 239-244.
- [35] F G McCormac, A G Hogg, P G Blackwell, C E Buck, T F G Higham and P J Reimer. *SHCAL04 Southern Hemisphere Calibration, 0-11.0 cal kyr BP*. Radiocarbon, vol(46) 3 2004 p 1087-1092.
- [36] Minze Stuiver and Thomas F. Braziunas *Modeling Atmospheric ^{14}C influences and ^{14}C ages of Marine Samples to 10,000 BC*. Radiocarbon, vol (35) 1 1993 p 137-189.
- [37] Bard, E. *Correction of accelerator mass spectrometry ^{14}C ages measured in planktonic foraminifera: Paleocenographic implications*. Paleocenography 3 1988 p 635-645.
- [38] Minze Stuiver and Paula J. Reimer *Extended ^{14}C data base and revised calib 3.0 ^{14}C age calibration program*. Radiocarbon, vol(35) 1 1993, p 215-230.

- [39] B.F. Miller and E. M. Scott *Calibration and Analysis of Stratigraphy: The OxCal Program*. Radiocarbon, vol(37) 2 1995, p 425-430.
- [40] Minze Stuiver, Paula J. Reimer, Edouard Bard, J. Warren Beck, G. S. Burr, Konrad A. Hughen, Bernd Kromer, Gerry McCormac, Johannes Van der Plicht and Marco Spurk *Intcal 98 Radiocarbon age calibration, 24,000-0 cal BP*. Radiocarbon, vol(40) 3 1998, p 1041-1083.
- [41] Prefeitura Municipal de Florianópolis - SC 2009.
- [42] Santa Catarina 1997.
- [43] Jan Magnerud *Radiocarbon dating of marine shells, including a discussion of apparent age of Recent shells from Norway*. Boreas 1 1972 p 143 - 172.
- [44] Michael E Mann *Little Ice Age*. Encyclopedia of Global Environmental Change, vol (1) 2002 p 504 - 509.
- [45] Edward R. Cook, Jonathan G. Palmer and Rosanne D. D'Arrigo *Evidence for a "Medieval Warm Period" in a 1,100 year tree-ring reconstruction of past austral summer temperatures in New Zealand*. Geophysical Research Letters, vol (29) 14 2002 1667.
- [46] Melissa Free and Alan Robock *Global Warming in the context of the Little Ice Age*. Journal of Geophysical Research, vol (104) 16 1999 p 19.057 - 19.070.
- [47] Charles F. Keller *1000 Years of climate change*. Advances in Space Research, vol (34) 2004 p 315 - 322.
- [48] M. C. L. Cohen, H. Behling, R. J. Lara *Amazonian mangrove dynamics during the last millennium: The relative sea - level and the Little Ice Age*. Review of Palaeobotany and Palynology, vol (136) 2005 p 93 - 108.
- [49] F. Abrantes, S. Lebreiro, T. Rodrigues, I. Gil, H. Bartels - Jónsdóttir, P. Oliveira, C. Kissel, J.O. Grimalt *Shallow - marine sediment cores record climate variability*

and earthquake activity off Lisbon (Portugal) for the Last 2000 years. Quaternary Science Reviews, vol (24) 2005 p 2477 - 2494.

- [50] Wallace S. Broecker *Was a Change in Thermohaline circulation responsible for the Little Ice Age?* PNAS, vol (97) 2000 4 p 1339 - 1342.
- [51] J. M Grove *The initiation of the "Little Ice Age" in Regions Round the North Atlantic.* Climatic Change, vol (48) 2001 p 53 - 82.
- [52] S. D. Pereira, H. A. F. Chaves and L. G. Coelho *The Little Ice Age in the Region of the Sepetiba, Rio de Janeiro - Brazil.* Journal of Coastal Research, vol (56) 2009 p 252 - 256.
- [53] G T Cook and J Van der Plicht *Conventional Method.* Radiocarbon Dating. 2007 p 2899-2910.
- [54] J Van der Plicht *Variations in Atmospheric ¹⁴C.* Radiocarbon Dating. 2007 p 2923-2931.