

Análise da variação temporal da concentração isotópica de carbono em anéis de crescimento de árvores tropicais



INSTITUTO DE FÍSICA

Universidade Federal Fluminense

Izabela Hammerschlag

Dissertação apresentada ao Instituto de Física da Universidade Federal Fluminense como requisito parcial à obtenção do título de Mestre em Ciências.

Orientadora: Dr^a Kita C. D. Macario

NITERÓI, RJ

2018

Autora:

Izabela Hammerschlag

Título: Análise da variação temporal da concentração isotópica de carbono em anéis de crescimento de árvores tropicais

Dissertação apresentada ao Instituto de Física da Universidade Federal Fluminense como requisito parcial à obtenção do título de Mestre em Ciências.

Universidade Federal Fluminense

Orientadora:

Prof^a. Dr^a. Kita Chaves Damasio Macario

NITERÓI, RJ

2018

Ficha catalográfica automática - SDC/BIF

H224a Hammerschlag, Izabela
Análise da variação temporal da concentração isotópica
de carbono em anéis de crescimento de árvores tropicais /
Izabela Hammerschlag ; Kita Chaves Damasio Macario,
orientadora. Niterói, 2018.
118 f. : il.

Dissertação (mestrado)-Universidade Federal Fluminense,
Niterói, 2018.

DOI: <http://dx.doi.org/10.22409/PPGF.2018.m.14755371740>

1. Radiocarbono. 2. Datação. 3. Dendrocronologia. 4.
Carbono. 5. Produção intelectual. I. Título II.
Macario, Kita Chaves Damasio , orientadora. III. Universidade
Federal Fluminense. Instituto de Física.

CDD -

**Dedico este trabalho
à minha família.**

Agradecimentos

À prof. Dr^a Kita Macario por todos os ensinamentos, orientação, amizade e carinho.

Ao CNPq pela bolsa de mestrado e à FAPERJ pela bolsa de mestrado nota 10.

Ao CNPq, FAPERJ, CAPES e FAPESP pelo apoio financeiro na pesquisa.

Aos colaboradores da USP e UFLA que ajudaram na concretização deste trabalho, principalmente Chico, Plácido e Ana Carolina.

A todos os professores que tive, sem eles eu nunca teria alcançado mais este degrau.

Aos amigos e colegas que fiz na UFF.

A todos os membros dos laboratórios LAC e LARA pelos ensinamentos das tarefas e também pelos conselhos e amizade.

À Mariana, Maria Isabela (I1), Bruna Netto (B2), Bruna Brandão (B1) e Christine. Pela amizade, conselhos, desde a graduação até hoje.

À Larissa, amiga que mesmo às vezes distante, esteve na torcida dando apoio.

À Regina e ao João, minha segunda família, por terem me acolhido em sua casa desde a graduação, e por me tratarem como uma filha todos esses anos.

Ao Gabriel, pelo amor, amizade e companheirismo.

À minha grande família, por ser meu porto seguro. Especialmente minha mãe, meu pai e Arlindo.

Resumo

O presente trabalho apresenta o estudo do crescimento anual de árvores tropicais através da técnica de radiocarbono por espectrometria de massa com aceleradores (AMS), tendo como objetivo a comparação da razão isotópica dos diferentes anéis de crescimento com a concentração de carbono 14 na atmosfera durante os testes nucleares. A motivação deste estudo está na validação de espécies tropicais para construção de curvas de calibração para o Hemisfério Sul. Foram analisados dois indivíduos de espécies de árvores tropicais, *Hymenaea courbaril* e *Cedrela fissilis*. O projeto foi desenvolvido no Laboratório de Radiocarbono do Instituto de Física da Universidade Federal Fluminense (LAC-UFF), em parceria com pesquisadores da USP e UFLA, especialistas em dendrocronologia. Os fundamentos teóricos e experimentais, como preparação e medida das amostras, são descritos. Com base nas datações foi possível validar o indivíduo da espécie de *Cedrela fissilis*, cujos anéis de crescimento apresentaram concentração isotópica compatível com àquela da atmosfera. Já o indivíduo de *Hymenaea courbaril* apresentou razões isotópicas muito inferiores àquelas da atmosfera durante os testes nucleares, indicando que os anéis não correspondem a esse período de tempo. São discutidas questões acerca das espécies utilizadas e apresentadas ainda novas propostas de estudo a fim de dar continuidade ao trabalho.

Palavras-chave: AMS, dendrocronologia, radiocarbono, *Hymenaea courbaril*, *Cedrela fissilis*, anéis de crescimento.

Abstract

This work presents the study of annual growth rings of tropical trees using the Radiocarbon Accelerator Mass Spectrometry (^{14}C -AMS) technique, aiming to compare the isotopic ratios of the different growth rings with the atmospheric radiocarbon concentration during the nuclear test period. The motivation of this study is the validation of tropical species for the construction of calibration curves for the Southern Hemisphere. Two individuals from different species of tropical trees, *Hymenaea courbaril* and *Cedrela fissilis*, were analyzed. This project was developed in the Radiocarbon Laboratory of the Fluminense Federal University (LAC-UFF), with the collaboration of researchers from USP and UFLA, experts in dendrochronology. The theoretical and experimental fundamentals, as well as the sample preparation methods are described. Based on the radiocarbon dating results, it was possible to validate the individual of *Cedrela fissilis*, whose growth rings presented isotopic concentrations compatible with those of the atmosphere. The individual of *Hymenaea courbaril*, on the other hand, presented isotopic ratios below modern, characteristic of the period before the nuclear tests. We discuss the species used and present our future perspectives.

Keywords: AMS, dendrochronology, radiocarbon, *Hymenaea courbaril*, *Cedrela fissilis*, tree ring.

Índice:

Capítulo 1. Introdução	12
Capítulo 2. Fundamentação Teórica:	14
2.1 A datação radioativa	14
2.2 A produção do ^{14}C	18
2.3 O ciclo global do carbono	20
2.4 Datação por ^{14}C	23
2.5 Fracionamento isotópico.....	27
2.6 Idade convencional	30
Capítulo 3. Variações: Causas e Efeitos	33
3.1 Variações Naturais da concentração de ^{14}C na atmosfera	33
3.2 Fontes Antropogênicas	37
3.2.1 Efeito Suess.....	38
3.2.2 Testes nucleares	39
3.3 Dendrocronologia e <i>Cross dating</i>	40
3.4 Curvas de calibração	46
3.4.1 Intcal13 e Marine13	48
3.4.2 SHCal13	51
3.4.3 Curva do pico da bomba.....	53
3.4.4 Calibração	56
Capítulo 4. Materiais e métodos	58
4.1 Árvores utilizadas para o estudo	58
4.1.1 <i>Hymenaea courbaril</i>	60
4.1.2 <i>Cedrela fissilis</i>	62
4.2 Preparação das amostras no LAC-UFF.....	64
4.2.1 Pré-tratamento físico	64
4.2.2 Pré-tratamento químico.....	66
4.2.3 Combustão	68

4.2.4	Purificação do CO ₂	70
4.3	Descrição do aparato experimental.....	75
4.3.1	Fonte de íons:	77
4.3.2	Injetor magnético:.....	78
4.3.3	Tubo acelerador e <i>Stripper</i> :	78
4.3.4	Analisador magnético:	79
4.3.5	Copo de Faraday:	79
4.3.6	Detector de barreira de superfície:	80
4.4	Software e modelo <i>tree ring</i>	80
Capítulo 5. Resultados e discussões		86
Capítulo 6. Conclusão		104
Apêndice:		105
Referencias Bibliográficas:		110

Índice das figuras

Figura 2.1 Representação dos raios cósmicos que chegam no topo da atmosfera. Fonte: CERN (Imagem criada por Lapka, Marzena, 2017).	19	
Figura 2.2 Ciclo do carbono, representação da produção e distribuição do radioisótopo no meio ambiente.	21	
Figura 2.3 Curva dos conhecidos (LIBBY, 1960).	24	
Figura 3.1 Representação do campo geomagnético. Fonte: modificada de Brasil Escola.	34	
Figura 3.2 Produção natural do ^{14}C (número de núcleos/cm ² /s) em função da latitude geomagnética (Van der PLICHT, 2007).	35	
Figura 3.3 Flutuações na atividade solar (Imagem criada por Robert A. Rohde/Global Warming Art.).....	36	
Figura 3.4 Ventos solares e campo magnético do Sol e da Terra.	37	
Figura 3.5 Efeito Suess mostrado em anéis de árvores através do decréscimo do $\Delta^{14}\text{C}$ até 1950 (Van der PLICHT, 2007).	38	
Figura 3.6 Anéis de crescimento de árvores	41	
Figura 3.7 Trado, utilizado para retirar o incremento radial da árvore	42	
Figura 3.8 Representa o <i>Cross-dating</i> , técnica que utiliza o cruzamento entre os padrões dos anéis para estender a cronologia (SCHWEINGRUBER et al.,1988).	44	
Figura 3.9 Curva Intcal98 com dados de amostras de árvores, varvas e corais (WALKER, 2005).	47	
Figura 3.10 Curva Intcal13 em azul (REIMER, 2013) e marine13 em verde (HOGG, 2013) utilizando software OxCal v4.3 (RAMSEY, 2009a).	49	
Figura 3.11 SHCal13 em azul (HOGG et al., 2013) e IntCal13 em verde (REIMER et al., 2013) utilizando o software OxCal v4.3 (RAMSEY, 2009a).	51	
Figura 3.12 Efeito Suess refletidos nas curvas IntCal13 (verde) e SHCal13 (azul). Utilizando o software OxCal v4.3 (RAMSEY, 2009a).	53	
Figure 3.13 Mapa mundi apresentando as diferentes Zonas de calibração em resposta aos testes nucleares (HUA et al., 2013).	54	
Figura 3.14 Curvas para as 5 diferentes zonas (HN zona 1, NH zona 2, NH zona 3, SH zona 3 e SH zona 1-2) compiladas com dados do crescimento dos anéis no verão (HUA et al. 2013).	55	
Figura 3.15 Calibração de uma idade de radiocarbono, utilizando OxCal v4.3 e Curva Intcal13 (RAMSEY, 2009; REIMER et al., 2013).	56	
Figura 4.1 Estrutura anatômica do caule	59	
Figura 4.2 Município de São Domingos localizado em Goiás, Brasil.	61	
Figura 4.3 Município de Montalvânia localizado em Minas Gerais, Brasil.	63	
Figura 4.4 Anel sendo cortado	Figure 4.5 Balança (medida em mg).....	65
Figura 4.6 HCl reagido nas amostras (A) ,NaOH reagido nas amostras (B) e amostras lavadas em H ₂ O UP (C)	67	
Figura 4.7 Processo de <i>Bleaching</i> para extração da celulose	68	
Figura 4.8 Tubo de combustão com amostras, reagentes e lâ de vidro (A) .Mufla utilizada para combustão (B).	69	
Figura 4.9 Esquema da linha utilizada (ANJOS et al., 2013).	70	

Figura 4.10 Foto da linha. Sanfona onde o tudo de combustão é colocado (A) . Armadilha de temperatura com gelo seco e álcool (B) . Armadilha de temperatura com nitrogênio líquido(C). Tubos de grafitização (D).....	71
Figura 4.11 Tubo de grafitização sendo selado.	72
Figura 4.12 Mufla (JUNG) com blocos para conversão do CO ₂ a grafite.....	73
Figura 4.13 Catodo prensado e roda de catodos.....	74
Figura 4.14 Sistema AMS (ELMORE et al, 1997).	76
Figura 4.15 Fonte de Íons (MIDDLETON, 1983).	77
Figura 4.16 Stripper (BONANI et al., 1990).	79
Figura 4.17 Calibração das idades utilizando curva SHCal13 e software OxCal v4.3 (RAMSEY, 2009; HOGG et al 2013)..	83
Figura 4.18 Calibração com modelo de anéis de arvores utilizando curva SHCal13 e software Oxcal v4.3 (RAMSEY, 2009; HOGG et al, 2013).	84
Figura 4.19 Calibração com modelo de anéis de crescimento de árvores utilizando curva do pico da bomba e software OxCal v4.3 (RAMSEY, 2009; HUA et al, 2013).....	85
Figura 5.1 Plot na curva do pico da bomba sem modelos (RAMSEY, 2009; HUA et al.; 2013).....	89
Figura 5.2 Multiplot utilizando a curva do pico da bomba (RAMSEY, 2009; HUA et al., 2013).....	90
Figura 5.3 Plot na curva do pico da bomba com modelo de sequencia (RAMSEY, 2009; HUA et al.; 2013).	91
Figura 5.4 Multiplot utilizando a curva do pico da bomba com o modelo de sequencia (RAMSEY, 2009; HUA et al., 2013).	92
Figura 5.5 Plot na curva do pico da bomba com modelo de D_ sequencia (<i>tree-ring</i>) (RAMSEY, 2009; HUA et al.; 2013).....	93
Figura 5.6 Multiplot utilizando a curva do pico da bomba com o modelo de D_ sequencia (RAMSEY, 2009; HUA et al., 2013).	94
Figura 5.7 Idades calibradas do Jatobá, com a curva do pico da bomba (HUA et al., 2013, RAMSEY, 2009)	96
Figura 5.8 Multiplot das distribuição de probabilidade dos anéis de Jatobá, com a curva SHCal13, modelo <i>tree-ring sequence</i> (RAMSEY, 2009; HOGG et al., 2013).	97

Índice das tabelas

Tabela 5.1 Dados do cedro	86
Tabela 5.2 Dados do Jatobá	87
Tabela 5.3 Valores das probabilidades do cedro para diferentes modelos.....	95
Tabela 5.4 valores das probabilidades para o Jatobá	98

Capítulo 1. Introdução

A datação radioativa para o elemento carbono, proposta por Libby em 1949 (LIBBY et al., 1949), vem sendo amplamente aplicada no estabelecimento de cronologias em diversas áreas da ciência, principalmente na arqueologia e em estudos ambientais. A técnica, inicialmente baseada na análise radiométrica de materiais passou a ser utilizada também medindo a concentração isotópica a partir da contagem direta dos isótopos com um sistema de acelerador de partículas acoplado a um espectrômetro de massas (MULLER, 1977). Com a chamada técnica de Espectrometria de Massa com Aceleradores (AMS) tornou-se possível a datação de quantidades muito pequenas de material, favorecendo a datação de objetos raros e de materiais escassos.

Independentemente da técnica experimental utilizada para a detecção, a datação parte do pressuposto de que a produção de carbono 14 na atmosfera foi constante ao longo do tempo e que organismos vivos se mantêm em equilíbrio isotópico com o meio. A partir da morte dos organismos, as trocas de carbono com a atmosfera cessam e apenas o decaimento radioativo é responsável pela diminuição da concentração de carbono 14.

Para que a técnica de datação de radiocarbono fosse validada, foi necessária a utilização de objetos de idade conhecida, como artefatos arqueológicos e históricos, para medidas comparativas. Foram desenvolvidas inúmeras pesquisas com respeito à quantidade de radiocarbono presente na atmosfera ao longo do tempo. Além disso como os reservatórios de carbono acabam por ter concentrações isotópicas distintas. Foi verificado que a concentração de carbono 14 na biosfera variava tanto no tempo como no espaço e que havia uma discrepância entre os valores de idade de radiocarbono e idade de calendário de anéis de crescimento de árvores. As árvores desempenham um papel fundamental para construção de cronologias, pois guardam registro da concentração atmosférica de carbono 14 em seus troncos à medida que estes crescem. Pesquisadores especializados em dendrocronologia (contagem de

anéis de crescimento de árvores para construção de uma cronologia) vêm colaborando com a comunidade de radiocarbono para construção de curvas de calibração a fim de corrigir as idades discrepantes. As curvas de calibração desenvolvidas até o momento não têm dados de árvores do Brasil, devido ao ambiente tropical não apresentar estações bem definidas, levando as árvores a um crescimento menos previsível. Recentemente, estudos dendrocronológicos desenvolvidos no Brasil vêm mostrando que algumas espécies apresentam anéis anuais. Neste trabalho foi feito o estudo de duas espécies de árvores crescidas na região tropical brasileira para a validação do crescimento anual dos anéis pela técnica de datação de radiocarbono. Este trabalho foi feito em colaboração com pesquisas de dendrocronologia da Universidade de São Paulo (USP) e Universidade Federal de Lavras (UFLA) e desenvolvido no laboratório de radiocarbono da UFF (LAC-UFF). Sendo este o único laboratório de radiocarbono da América do Sul que utiliza AMS, utilizada no presente trabalho.

Para a utilização da técnica AMS e o entendimento do nosso estudo, este trabalho pretende introduzir o leitor à fundamentação teórica da datação radioativa, à produção do isótopo radioativo, à incorporação do radioisótopo à biosfera e ao ciclo global do carbono, além do fracionamento isotópico e às convenções para idade de radiocarbono no capítulo 2. Alguns dos pressupostos para a técnica de datação de radiocarbono são errôneos, por isso existe a necessidade de calibrar os resultados para a idade de calendário correspondente. No capítulo 3, serão abordados os motivos das variações temporais e espaciais na concentração do radiocarbono, os conceitos de dendrocronologia e *cross-dating* e as curvas de calibração. No capítulo 4, serão descritos os materiais e métodos do trabalho. Serão apresentados os dois espécimes de árvores utilizados para o trabalho e suas respectivas regiões de crescimento e todos os passos do preparo das amostras, até a detecção, além do software utilizado para calibração das medidas. No capítulo 5, serão apresentados os resultados e as respectivas discussões. No capítulo 6, serão apresentadas as conclusões da análise e as expectativas futuras.

Capítulo 2. Fundamentação Teórica:

A datação radioativa pode ser utilizada empregando diferentes elementos que possuam radioisótopos. A técnica de datação por radiocarbono foi inicialmente proposta por Willard Libby com base no isótopo de ^{14}C , detectado em amostras com idades conhecidas. Hoje ela já tem inúmeras aplicações, além de ter sido aprimorada ao longo de décadas. Neste capítulo abordaremos os fundamentos da técnica de datação radioativa, a produção do radiocarbono, o ciclo global do carbono, fracionamento isotópico e as convenções estabelecidas pela comunidade de radiocarbono.

2.1 A datação radioativa

O que caracteriza cada um dos elementos químicos encontrados na natureza é o número de prótons em seus núcleos. Por outro lado, dentre o conjunto de nuclídeos de um dado elemento, há também aqueles que possuem número de massa distintos, devido à diferença no número de nêutrons. Esses nuclídeos são chamados de isótopos. Alguns desses isótopos podem ser radiativos, ou seja, eles possuem núcleos que em seu estado natural podem emitir radiação, de forma que o núcleo elimine a energia excedente e se torne mais estável (WALKER, 2005). Esse processo é chamado desintegração ou decaimento nuclear, a radiação emitida é característica do radionuclídeo, sendo este um processo estatístico regido por leis da mecânica quântica. Para N núcleos, sendo N um número grande, a variação da quantidade dN de núcleos radioativos que decaem a uma variação de tempo dt , devem ser proporcionais a N , sendo essa a lei de desintegração radioativa (**equação 2.1**).

$$dN = -\lambda N dt \quad (2.1)$$

Onde a constante de decaimento radioativa λ representa a probabilidade por unidade de tempo de que um núcleo se desintegre, e ela depende somente da espécie nuclear (KRANE, 1988).

Nuclídeos com número atômico acima de 80 possuem pelo menos um isótopo radiativo. Os isótopos presentes na Terra são de origens primordiais, cosmogênicos ou antropogênicos. Os isótopos primordiais são aqueles que estão na Terra desde sua formação ex. ^{40}K , ^{87}Rb , ^{238}U , ^{232}Th e ^{235}U (OSBURN, 1965). Já os cosmogênicos são formados pela interação de radiação cósmica com a atmosfera e ou a superfície terrestre (produção in situ) e sua taxa de produção depende do fluxo de raios cósmicos que penetram na atmosfera (MASARIK e BEER, 1999). Os isótopos antropogênicos são aqueles criados pela ação do homem, o que não corresponde a ações naturais no planeta, alguns exemplos de ações do homem que podem produzir isótopos são combustível nuclear, acidentes nucleares e armas nucleares (HANCOCK et al., 2014).

O decaimento radiativo dos isótopos cosmogênicos é compensado proporcionalmente pela produção, com isso a concentração na biosfera dos isótopos estáveis e radiativos de um mesmo elemento se mantém quase constantes. Pressupõem-se que um corpo em equilíbrio com a biosfera manterá a proporção entre as concentrações dos isótopos de um mesmo elemento. Porém, quando a interação com esse sistema cessa, a concentração do radioisótopo começa a decair, seguindo a lei de decaimento exponencial. Conhecendo a concentração inicial, e medindo a concentração atual é possível estimar o tempo decorrido desde o momento que o sistema parou de compensar as trocas (quando se tornou um sistema fechado) (LIBBY, 1960). Essa técnica de datação radioativa foi proposta por Williard Libby e sua equipe na Universidade de Chicago na década de 40 para o elemento de carbono (^{14}C). O químico utilizou um contador Geiger para medir a radioatividade beta do ^{14}C existente em vários objetos arqueológicos. Como o ^{14}C é um isótopo radioativo que decai a uma taxa mensurável a partir da morte de um organismo, Libby usou objetos de idade conhecida para validar os resultados de suas datações e, a partir disso, foi possível

calcular a idade de amostras arqueológicas (LIBBY et al.,1949). Este feito deu- lhe o prêmio Nobel de Química em 1960.

A datação radiativa é baseada na variação da concentração isotópica de uma amostra ao longo do tempo. Calculando a razão entre os isótopos radioativos e estáveis de um elemento, é possível calcular o tempo decorrido, desde que se conheça a constante de desintegração do elemento utilizado. Definindo a concentração em um instante inicial como C_0 e a concentração $C(t)$ (concentração em função do tempo t) de forma que:

$$C(t) = C_0 e^{-\lambda t} \quad (2.2)$$

Onde a concentração cai exponencialmente dependendo apenas do intervalo de tempo decorrido e de λ . Também é possível escrever esta equação para um número N de núcleos radioativos, onde temos N_0 como número inicial de núcleos e $N(t)$ após um tempo decorrido t .

$$N(t) = N_0 e^{-\lambda t} \quad (2.3)$$

Essas equações nos mostram como a variação isotópica (seja a mudança na concentração, ou número de núcleos de um elemento) depende da espécie nuclear que caracteriza λ e o tempo decorrido t . Podemos definir a vida média τ que representa o tempo médio que o átomo leva para decair, como:

$$\tau = \frac{1}{N_0} \int_{N_0}^0 t(-dN) = \frac{1}{N_0} \int_0^\infty t \lambda N_0 e^{-\lambda t} dt = \lambda \int_0^\infty t e^{-\lambda t} dt = \frac{1}{\lambda} \quad (2.4)$$

Também é possível definir o tempo de meia vida $t_{1/2}$ que representa o intervalo de tempo no qual o número de núcleos do elemento de uma determinada amostra se reduz à metade da quantidade de núcleos iniciais. A meia vida pode ser escrita como:

$$N(t_{1/2}) = \frac{N_0}{2} \rightarrow \frac{N_0/2}{N_0} = e^{-\lambda t_{1/2}} \rightarrow \ln 2 = \lambda t_{1/2} \rightarrow t_{1/2} = \frac{\ln 2}{\lambda} \quad (2.5)$$

Com essas grandezas definidas, podemos fazer uma relação entre elas:

$$\tau = \frac{1}{\lambda} = \frac{t_{1/2}}{\ln 2} \quad (2.6)$$

É possível escrever uma equação para o tempo t decorrido desde que o sistema se torna fechado e se soubermos a concentração isotópica atual, a idade da amostra pode ser então determinada pela equação:

$$t = -\tau \ln \left(\frac{C(t)}{C_0} \right) \quad (2.7)$$

A técnica de datação radioativa foi originalmente desenvolvida medindo-se a atividade radioativa de amostras ao invés da concentração isotópica e tinha como parâmetro a medida da radiação $A(t)$ que emanava das amostras num determinado tempo t em comparação à atividade inicial A_0 :

$$t = -\tau \ln \left(\frac{A(t)}{A_0} \right) \quad (2.8)$$

Para a datação radioativa, a escolha do radioisótopo vai depender da escala de tempo utilizada em função da sua meia-vida e do conhecimento da atividade ou concentração inicial presente na amostra a ser datada, além do tipo de material. A princípio qualquer elemento radioativo pode ser utilizado para o cálculo de um período de tempo decorrido. Mas o foco do trabalho é o elemento de carbono.

2.2A produção do ^{14}C

O carbono possui três isótopos naturais, ^{12}C , ^{13}C e ^{14}C , presentes na composição de toda matéria que possua carbono. Cada um deles tem uma proporção distinta na atmosfera, sendo o ^{12}C mais abundante correspondendo a cerca de 99% do carbono total, enquanto o ^{13}C corresponde a aproximadamente 1% e o ^{14}C a 10^{-12} do total. Os carbonos de massa 12 e 13 são estáveis na natureza, já o ^{14}C é um radioisótopo que decai a uma taxa mensurável no tempo e sua meia-vida corresponde a 5730 ± 40 anos (GODWIN, 1962), podendo ser de origem cosmogênica (LIBBY, 1960) ou antropogênica (DAVIS, 1977). A produção natural do radionuclídeo é cosmogênica, o que significa dizer que sua produção é pela interação de raios cósmicos galácticos (RCG) com a atmosfera. Esses RCG são em sua maioria prótons muito enérgicos, que ao entrar na atmosfera terrestre, colidem com átomos presentes e formam uma cascata de partículas secundárias (**figura 2.1**), como nêutrons, múons, píons, etc (MUZIKAR et al., 2003).

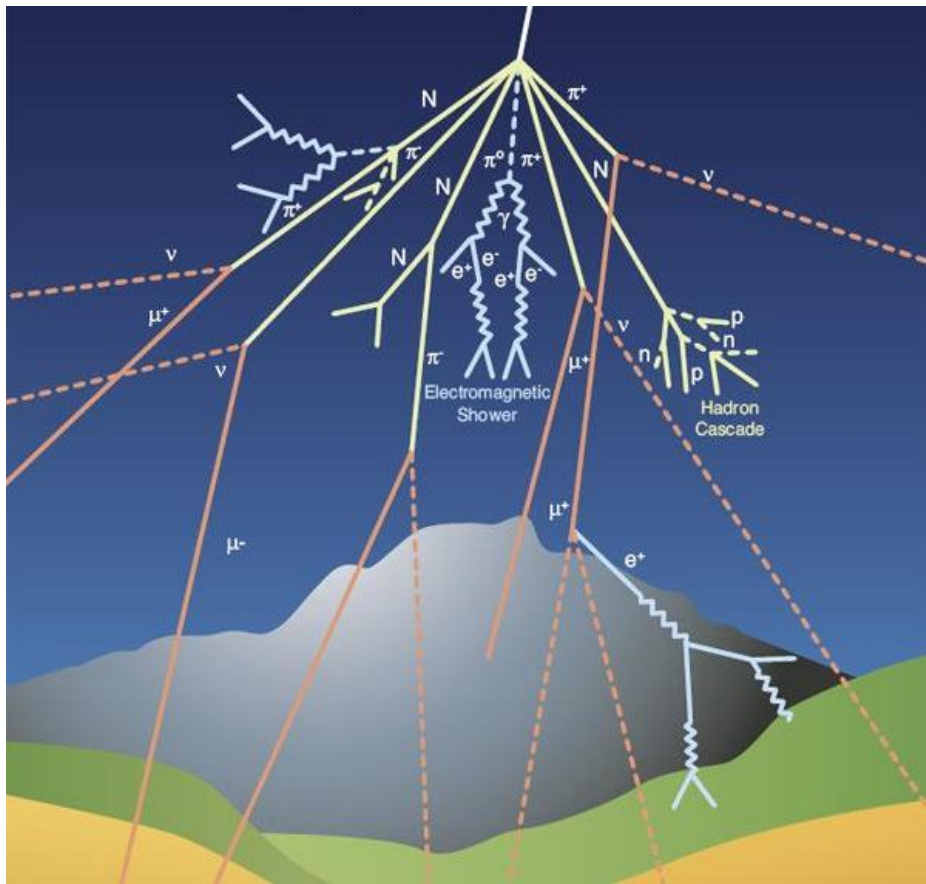


Figura 2.1 Representação dos raios cósmicos que chegam no topo da atmosfera. Fonte: CERN (Imagem criada por Lapka, Marzena, 2017).

Os nêutrons produzidos colidem com núcleos de átomos presentes na atmosfera e perdem energia. A produção do radiocarbono se dá quando átomos de ^{14}N , que compõe 78% da nossa atmosfera, absorvem os chamados nêutrons termiais (KORFF, 1940; PLICHT, 2007). O oxigênio é essencialmente inerte para nêutrons, mas o nitrogênio é bastante reativo, o isótopo de nitrogênio reage quantitativamente com o nêutron para formar o ^{14}C com a eliminação de um próton (LIBBY, 1960). O processo de captura de nêutrons pelo nitrogênio é descrito pela **reação 2.9** abaixo, que pode ser escrita como a reação nuclear $^{14}\text{N}(n,p)^{14}\text{C}$. A taxa de média global da produção deste isótopo é de 1.99 átomos/cm²/seg (DAMON et al., 1978).



O ${}^{14}\text{C}$ forma uma ligação com o oxigênio presente na atmosfera (${}^{14}\text{CO}$), logo em seguida é oxidado pelo radical OH^\cdot gerando ${}^{14}\text{CO}_2$ (**reação 2.10**), assim como os isótopos estáveis também formam o CO_2 através da mesma reação (LOWE e WALKER, 2015). O dióxido de carbono presente na atmosfera é incorporado pela biosfera através do ciclo global do carbono.



2.3O ciclo global do carbono

O ${}^{14}\text{CO}_2$ presente na atmosfera mistura-se aos demais (${}^{13}\text{CO}_2$, ${}^{12}\text{CO}_2$), por todo o globo terrestre, e é absorvido pelas plantas através da fotossíntese, como consequência, animais que se alimentam de plantas absorvem esses isótopos de carbono (LIBBY, 1960). Devido à cadeia alimentar todos os seres vivos terão a presença dos isótopos de carbono em sua composição, sendo consumido e incorporado ao longo de sua existência (PRENTICE et al., 2001). Sendo assim assimilados pelos reservatórios globais, sendo estes atmosfera, hidrosfera e biosfera (LOWE e WALKER, 2015). O ciclo do carbono, representado na **figura 2.2**, é constituído por essas trocas de carbono da atmosfera para diferentes reservatórios, as taxas de transferência entre reservatórios podem ser distintas, e dependerão do tempo de intercâmbio do carbono no meio. A biosfera é praticamente homogênea e é suposto que há equilíbrio isotópico. A diminuição da concentração isotópica no indivíduo devido ao decaimento radiativo é compensada pela fotossíntese ou alimentação, de forma que a concentração é aproximadamente constante no tempo. No reservatório marinho, o CO_2 é incorporado através da interface ar-oceano se juntando com o carbono

inorgânico existente nesse meio (MILLS e UREY, 1940; MOOK et al., 1974), sendo que este processo de absorção do carbono ocorre mais lentamente, a absorção do dióxido de carbono também ocorre pela fotossíntese das algas marinhas e fito plânctons, e pela cadeia alimentar dos animais marinhos.

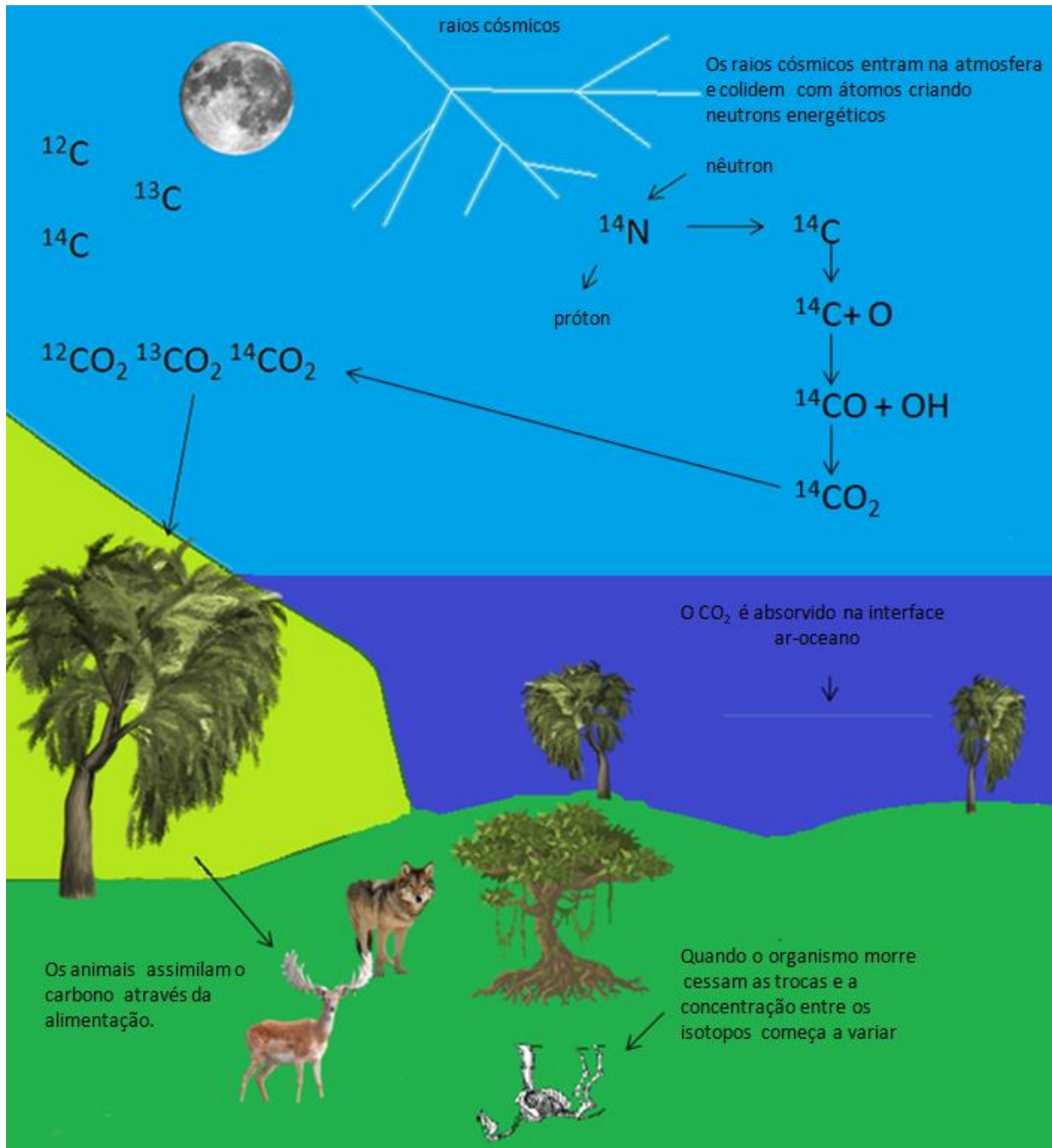


Figura 2.2 Ciclo do carbono, representação da produção e distribuição do radioisótopo no meio ambiente.

Quando o organismo morre, o intercâmbio de carbono com o meio ambiente termina, ou seja, a partir deste momento a perda por decaimento para de ser compensada pela incorporação e a quantidade de ^{14}C presente passa apenas a diminuir com o tempo. Transformando-se em ^{14}N pelo mecanismo de decaimento nuclear β (LIBBY, 1960), expresso através da reação abaixo:



Um dos fatores que diferenciam os reservatórios marinho e terrestre é o fato do ambiente marinho ser empobrecido em ^{14}C . Isto porque as trocas com a atmosfera são mais lentas. A absorção do CO_2 pelas águas marinhas depende da temperatura da água, sabe-se que as águas superficiais são mais enriquecidas de ^{14}C à medida que a profundidade no oceano aumenta este fica mais pobre em carbono se comparadas à atmosfera ou à biosfera terrestre (GORDON e HARKNESS, 1992). O ambiente marinho é rico em vestígios de carbonatos antigos que pertenceram a moluscos e outros animais marinhos calcificados. Estes viveram há milhares de anos atrás, portanto, todo o radiocarbono um dia presente em sua estrutura já se desintegrou. De fato, o oceano é a maior parte do reservatório de carbono diluente. Para cada centímetro quadrado da superfície terrestre, existem cerca de 7,25 gramas de carbono dissolvido no oceano sob a forma de carbonato (LIBBY, 1960). As correntes marinhas transportam assinaturas de carbono de uma região para outra e em diferentes profundidades. Todos esses fatores constituem o chamado Efeito de Reservatório Marinho, fazendo com que o ambiente marinho tenha uma diferença de idade em relação ao terrestre para amostras contemporâneas de cerca de 400 anos (HUGHEN et al., 2004).

2.4 Datação por ^{14}C

A datação utilizando o radiocarbono é um dos métodos mais amplamente utilizados em arqueologia e estudos ambientais, isto porque o carbono está presente na maioria dos materiais orgânicos e carbonatos. Além de possibilitar cronologias que abrangem escalas de milhares de anos. Para que este método seja possível, o material deve ter pertencido a um organismo vivo, depósitos de matéria orgânica ou calcificações carbonáticas (ex: espeleotemas). Descartando assim materiais que não contenham a incorporação do carbono (artefatos de pedra, metais, etc). É importante dizer que a técnica de radiocarbono nos informa a idade de morte de um determinado organismo ou a época de determinada deposição, e não a idade de quando um objeto foi feito ou utilizado.

O método de datação por ^{14}C depende do conhecimento da concentração ou atividade inicial da amostra. Esse valor pode ter sido medido ou estimado a partir de taxas de produção e redução do isótopo radioativo. Libby estimou a produção do ^{14}C atmosférico, e através de pressupostos fez as primeiras datações de radiocarbono através da análise radiométrica e utilizando amostras de idades conhecidas (como artefatos históricos, árvores com datas de corte determinada). Na **figura 2.3** é possível verificar seus dados experimentais. Esses dados estão plotados em uma curva, que ele denominou de curva dos conhecidos. Esta mostra os resultados obtidos em comparação com a curva de decaimento do ^{14}C (LIBBY, 1960). Essas amostras de idade conhecida foram divididas em dois grupos principais, aquelas medidas pela Universidade de Chicago (**C**) e aqueles medidas por Miss Ralph na Universidade da Pensilvânia (**P**) e uma amostra "Pompei" que foi medida por E. A. Olson e W. S. Broecker. Os dados obtidos foram satisfatórios e estavam dentro do esperado (LIBBY, 1960).

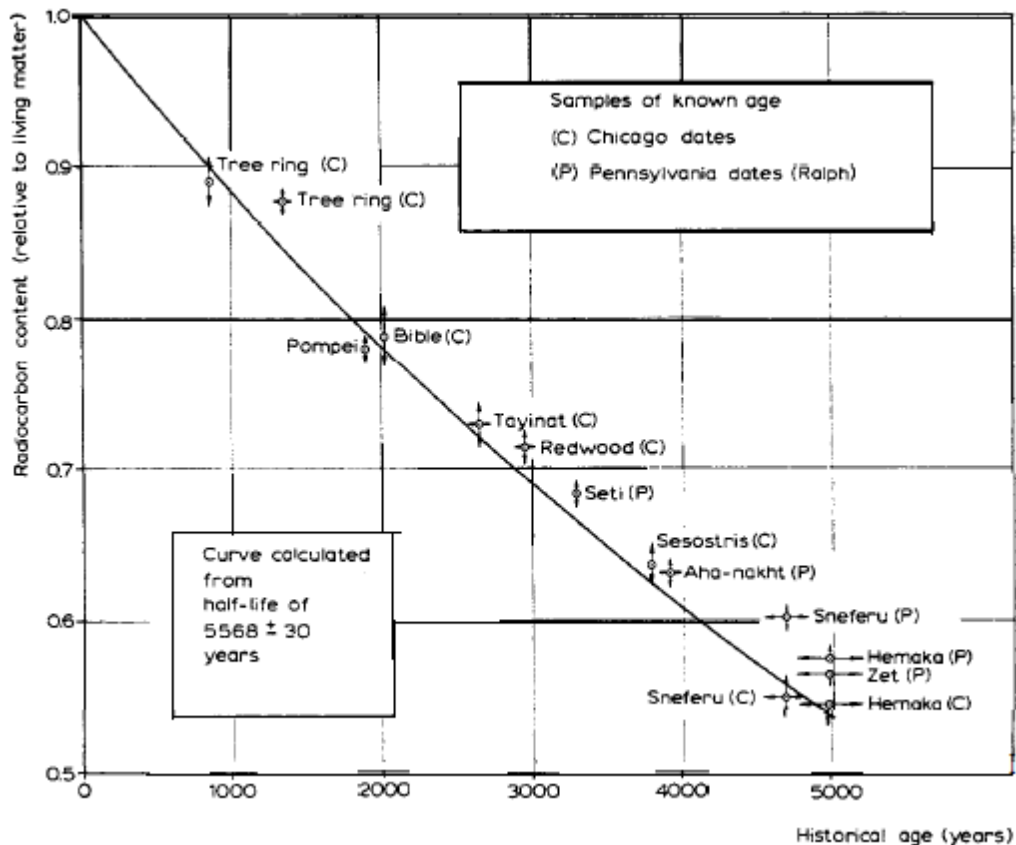


Figura 2.3 Curva dos conhecidos (LIBBY, 1960).

A curva foi calculada utilizando a meia vida de 5568 ± 30 anos. Esta foi medida em 1949, através de uma colaboração de Libby com A. G. Engelkemeir, W. H. Hamill e M. G. Inghram que obtiveram $5,580 \pm 45$ anos, e combinada com mais 2 valores que consideraram confiáveis, sendo eles, 5.589 ± 75 anos medida por W. M. Jones, e $5,513 \pm 165$ anos, medida por W.W. Miller, R. Ballentine, W. Bernstein, L.Friedman, A. O. Nier e R. D. Evans, e assim através da média ponderada, de acordo com o inverso das raízes quadradas para as incertezas citadas, Libby chegou no valor de 5568 ± 30 anos. Este valor da meia vida é conhecida como meia vida de Libby, sendo esta utilizada até hoje.

Os pressupostos adotados por Libby para sua datação de ^{14}C se tornaram os pressupostos fundamentais da técnica. Sendo eles o fato do material estar em equilíbrio isotópico com a atmosfera, ou seja, que sua concentração isotópica é

praticamente a mesma que na atmosfera. E que a produção do radioisótopo é constante no tempo. Sabemos que o carbono presente no material é incorporado através do ciclo do carbono, e que uma vez que cessam as trocas, o carbono não é mais substituído. Sendo o ^{14}C radioativo, ele decairá e este é o único fator que alterará a razão isotópica entre o radioativo e os estáveis. Com isso, a idade pode ser calculada em função da variação de sua concentração isotópica ao longo do tempo ou através do número de contagens de decaimento em um intervalo de tempo.

Se tratando de concentração de carbono em amostras, a concentração isotópica atual de uma amostra é a razão do ^{14}C pelo carbono total, sendo o ^{12}C 99% do carbono total, podemos em primeira aproximação, escrever a razão de ^{14}C por ^{12}C :

$$C = \frac{{}^{14}_6\text{C}}{{}^{12}_6\text{C} + {}^{13}_6\text{C} + {}^{14}_6\text{C}} \approx \frac{{}^{14}_6\text{C}}{{}^{12}_6\text{C}} \quad (2.12)$$

Mas é necessário conhecer a concentração isotópica inicial, a qual corresponde à época em que o organismo trocava carbono com o ambiente. Através da suposição de que a concentração isotópica do reservatório atmosférico de carbono é mantida constante ao longo do tempo, e que o organismo está em equilíbrio isotópico. Podemos igualar esse valor estimado da concentração isotópica na atmosfera com a inicial da amostra sendo esta a razão inicial entre o isótopo ^{14}C por ^{12}C . Para fins didáticos podemos chamar esta razão de uma constante **A**. Obviamente, quando o sistema se torna fechado haverá uma perda de carbono estável também, devido à decomposição ou degradação do material, mas a proporção de radiocarbono para o carbono estável irá reduzir de acordo com a lei exponencial de decaimento:

$$\frac{{}^{14}_6\text{C}}{{}^{12}_6\text{C}} = A \cdot e^{(-T/8033)} \quad (2.13)$$

Onde $^{14}\text{C}/^{12}\text{C}$ é a relação entre os isótopos presente na amostra em que se quer datar (razão isotópica atual) e que pode ser chamada de R . E 8033 anos é a vida média do radiocarbono. Com isso podemos estimar T , que é o intervalo de tempo que passou desde a morte do organismo. Medindo a razão de uma determinada amostra, podemos calcular a idade desta:

$$T = -8033 \ln(R / A) \quad (2.14)$$

A escala de tempo da datação de radiocarbono é de até 50 mil anos, o que equivale a dizer que o limite corresponde o passar de até 10 meias vidas, após esse período de tempo a quantidade de ^{14}C não é mais mensurável/detectável. Fazendo com que este tipo de método de datação seja questionável para amostras mais antigas que 50 mil anos.

Para que as idades sejam calculadas pela razão isotópica, nenhum outro fator pode alterar a razão da incorporação do radioisótopo pelos isótopos estáveis. Mas, de fato, ao trocar carbono com o meio ambiente, a absorção dos isótopos se dá de forma diferenciada para cada organismo ou reservatório. Assim, pode haver um enriquecimento de um isótopo em detrimento de outro, alterando a concentração isotópica. Este processo é chamado fracionamento isotópico.

2.5 Fracionamento isotópico

Os isótopos de um elemento são quimicamente semelhantes e por isso passam pelos mesmos processos químicos e biológicos. Entretanto, sabemos que são fisicamente distintos, e como consequência qualquer desses processos pode gerar fracionamento isotópico. Desta forma, é possível que organismos estejam em equilíbrio isotópico com o meio ambiente, sem que eles estejam necessariamente com a mesma concentração isotópica (CRAIG, 1953).

O fracionamento isotópico ocorre devido às energias de translação, vibração e rotação das moléculas e sua proporcionalidade com a massa de cada isótopo. Na natureza este efeito é bastante relevante para elementos leves como o carbono. As plantas, por exemplo, podem preferir um isótopo a outro, isso porque moléculas mais leves tendem a ter mais mobilidade e com isso menor energia de ligação. Quando uma planta faz fotossíntese, elas podem absorver mais ^{12}C em relação ao ^{14}C , com isso elas estão preferindo um isótopo de menor massa, causando uma diminuição do ^{14}C se comparado com a concentração atmosférica, alterando assim a razão isotópica (HARKNESS, 1979). Este efeito acontece até mesmo no processo de preparação de uma amostra para datação, o processo químico para a conversão em grafite pode contribuir para o fracionamento (MACARIO et al., 2015).

O fracionamento isotópico pode alterar a razão do isótopo radioativo pelos estáveis ($^{14}\text{C}/^{12}\text{C}$ ou $^{14}\text{C}/^{13}\text{C}$) quando ocorrem as trocas isotópicas e não apenas pelo decaimento radioativo. É necessário corrigir este efeito, para que as idades não fiquem errôneas, uma vez que são calculadas com base nas razões das concentrações entre o isótopo radiativo e estável. Para isso, leva-se em conta que qualquer fator que cause a variação entre as massas 13 e 12, terá aproximadamente o mesmo impacto que entre as massas 14 e 13, devido à diferença de unidade de massa. Com isso, a razão entre o 14 e o 12 será a mesma que a 13 e 12 por um fator quadrático (STUIVER e ROBINSON, 1974).

Deste modo, a razão dos isótopos estáveis é utilizada para corrigir a concentração do isótopo radioativo pelos estáveis, minimizando este efeito. A concentração medida de uma dada amostra **A** após o fracionamento pode ser expressa como:

$$\left(\frac{^{14}\text{C}}{^{12}\text{C}}\right)_{A\text{ medida}} = \left(\frac{^{14}\text{C}}{^{12}\text{C}}\right)_{atm} \left[\frac{\left(\frac{^{13}\text{C}}{^{12}\text{C}}\right)_{A\text{ medida}}}{\left(\frac{^{13}\text{C}}{^{12}\text{C}}\right)_{atm}} \right]^2 \quad (2.15)$$

Também é possível expressar em termos de medidas da razão $^{14}\text{C}/^{13}\text{C}$:

$$\left(\frac{^{14}\text{C}}{^{13}\text{C}}\right)_{A\text{ medida}} = \left(\frac{^{14}\text{C}}{^{13}\text{C}}\right)_{atm} \left[\frac{\left(\frac{^{13}\text{C}}{^{12}\text{C}}\right)_{A\text{ medida}}}{\left(\frac{^{13}\text{C}}{^{12}\text{C}}\right)_{atm}} \right] \quad (2.16)$$

Deste modo, é possível corrigir a concentração medida utilizando a abundância natural na atmosfera entre os isótopos estáveis, a razão entre eles medida, e a razão entre o isótopo radiativo e estável medida. A concentração corrigida é expressa então por:

$$C_{\text{corrigida}} = C_{\text{medida}} \left[\frac{\left(\frac{^{13}\text{C}}{^{12}\text{C}}\right)_{\text{abundancia na atm}}}{\left(\frac{^{13}\text{C}}{^{12}\text{C}}\right)_{\text{medida}}} \right]^2 \quad (2.17)$$

Já corrigido o fracionamento, podemos igualar a concentração isotópica inicial de uma dada amostra a concentração na atmosfera ($C_{0A} = C_{atm}$). Com isso, a concentração atmosférica pode ser calculada por uma medida de concentração de uma amostra padrão atual C_P , também corrigida para o fracionamento isotópico:

$$\frac{C_{Acorrigida}}{C_{Pcorrigida}} = \frac{C_{Amedida}}{C_{Pmedida}} \left[\frac{\left(\frac{^{13}C}{^{12}C} \right)_{Pmedida}}{\left(\frac{^{13}C}{^{12}C} \right)_{Amedida}} \right]^2 \quad (2.18)$$

Para facilitar comparações foi convencionado expressar a razão dos isótopos estáveis também em função de um padrão de referência (CRAIG, 1957):

$$\left(\frac{^{13}C}{^{12}C} \right)_A = \left(1 + \frac{\delta^{13}C_A}{1000} \right) \left(\frac{^{13}C}{^{12}C} \right)_{PDB} \quad (2.19)$$

O $\delta^{13}C_A$ consiste no valor de $^{13}C/^{12}C$ medido para uma dada amostra **A**, expresso em relação ao padrão de referência PDB. Que é a razão isotópica $^{13}C/^{12}C$ de uma amostra padrão, em partes por mil (‰):

$$\delta^{13}C_A = \left(\frac{\left(\frac{^{13}C}{^{12}C} \right)_A - \left(\frac{^{13}C}{^{12}C} \right)_{PDB}}{\left(\frac{^{13}C}{^{12}C} \right)_{PDB}} \right) 1000 \quad (2.20)$$

O padrão PDB era inicialmente uma amostra de carbonato de cálcio fóssil de um organismo marinho extinto, (Belemnite) *Belimnitella americana*, coletado na formação Pee Dee na Carolina do Sul, nos Estados Unidos. Esta nomenclatura foi recentemente alterada para VPDB (NBS19), pois o material se esgotou e foi substituído (COPLIN,

1994). Através do $\delta^{13}\text{C}$ a relação entre a razão dos estáveis (13/12) para uma amostra e o padrão PDB são relacionados.

No início do uso da técnica de datação por ^{14}C , amostras regionais de madeira eram utilizadas como padrão para níveis de comparação. A partir de 1959 uma amostra de ácido oxálico do National Bureau of Standards (NBS) foi adotada como padrão. Foi escolhido o ano de 1950 como ano de referência, o padrão teria 95% da atividade do ácido oxálico (OX-I) em 1950, onde era normalizada para $\delta^{13}\text{C} = -19\text{‰}$. As idades deveriam ser expressas em AP, anos antes do presente (antes de 1950). Entretanto, reservas do ácido oxálico acabaram e com isso foi preciso produzir uma nova amostra padrão (produzida a partir de açúcar de beterraba). A atividade do novo padrão (OX-II) se relaciona com a anterior por um fator 0.7459 (STUIVER, 1983).

2.6 Idade convencional

Na década de 50 não havia um consenso sobre o valor da meia-vida do ^{14}C . As datações eram feitas através da análise radiométrica e os resultados não eram expressos de forma padronizada. Em 1962 novas determinações de meia vida foram discutidas na conferência em Cambridge, e um valor médio de 5730 ± 40 anos foi estabelecido e passou então a ser adotado (GODWIN, 1962).

Na conferência de 1965 em Washington ficou estabelecido que apesar do valor de 5730 continuar sendo o mais acurado, deveria ser utilizada a meia-vida de Libby (5568 ± 30 anos) para cálculo das idades, de forma que fosse mais fácil fazer comparações entre laboratórios distintos e com as datas calculadas até então.

Por isso, foi estabelecido regras para expressar os resultados de forma que eles poderiam ser comparados entre todos os laboratórios de radiocarbono. Esse resultado é conhecido como idade convencional de radiocarbono ou idade de Libby e pressupõe:

- O uso da meia vida de Libby como meia vida do ^{14}C (5568 ± 30 anos).
- Correção do fracionamento isotópico através do $\delta^{13}\text{C}$ relativo a amostra padrão de ácido oxálico (OX).
- Produção de ^{14}C constante no tempo.
- Idade em anos AP (antes de 1950), relacionada através da amostra padrão.
- Amostra estar em equilíbrio isotópico com atmosfera.

A chamada idade de Libby pode ser escrita como:

$$T = -8033 \ln (C_A / C_{1950}) \quad (2.21)$$

Para uma dada amostra **A**, onde a vida média está relacionada com o valor da meia vida de Libby. C_A representa a concentração isotópica da amostra e C_{1950} a concentração isotópica de uma amostra padrão do ano de 1950, representando a concentração isotópica hipotética da atmosfera desse ano (GODWIN, 1962). A concentração é normalizada para $\delta^{13}\text{C} = -25\text{‰}$, correspondente ao valor médio postulado para a madeira (STUIVER e POLACH, 1977). Esta madeira da era pré-industrial foi corrigida para o ano de 1950 (WIGLEY e MULLER, 1981). E o padrão é normalizado para $\delta^{13}\text{C} = -19\text{‰}$.

Além da idade de radiocarbono, normalmente os resultados de radiocarbono são expressos em termos da fração de carbono moderno ou o percentual de carbono moderno pMC (SCHUUR et al., 2016). Estes podem ser definidos como:

$$F = \frac{C_A}{C_{1950}} \quad (2.22)$$

Que representa a fração moderna de carbono relacionada a amostra padrão referente ao ano de 1950.

$$pMC = 100 \times \frac{C_A}{C_{1950}} \quad (2.23)$$

Que representa o percentual de carbono moderno.

Os resultados de radiocarbono também podem ser expressos em termos do $\Delta^{14}\text{C}$.

$$\Delta^{14}_6\text{C} = \left[\left(\frac{C_A}{C_{1950}} \right) - 1 \right] \times 1000 \quad (2.24)$$

A idade convencional de radiocarbono não representa a idade de calendário de forma fidedigna. Como dito anteriormente, ela serve para efeitos comparativos entre laboratórios, para que a idade tenha uma acurácia é preciso entender e corrigir alguns pressupostos que são errôneos, como as variações da concentração do carbono na atmosfera, diferenças entre reservatórios que causam variações nas idades e a meia vida do carbono correta. No próximo capítulo serão discutidos algumas dessas variações e como corrigi-las para idade de calendário.

Capítulo 3. Variações: Causas e Efeitos

3.1 Variações Naturais da concentração de ^{14}C na atmosfera

A datação de radiocarbono se baseia no pressuposto de que a concentração atmosférica de ^{14}C é constante no tempo e espaço. Mas isto não é verdade, sabe-se que diversos fatores causam variações na produção do ^{14}C , influenciando assim a concentração atmosférica e distribuição deste radionuclídeo na biosfera. Dentre os fatores naturais podemos citar o as variação do campo geomagnético, atividade solar, latitude e altitude (PLICHT, 2007).

O máximo de produção do ^{14}C é alcançado a uma altitude de 15 a 26 km acima da superfície, dependendo da latitude e do nível de atividade solar (BAZILEVSKAYA et al., 2008). Isso ocorre devido à intensidade máxima de energia das partículas secundárias dos RCG e pelo fato da abundância de átomos de ^{14}N ser maior nessas altitudes, ou seja, na estratosfera (O'BRIEN, 1979; AITKEN, 1990). Além disso, a produção do radionuclídeo de origem cosmogênica é maior em altas latitudes (regiões polares) e isso é devido à interação dos RCG com o campo magnético da Terra (**Figura 3.1**). O campo magnético pode defletir partículas carregadas que chegam dependendo de sua direção, na **figura 3.1** temos raios cósmicos chegando na direção \vec{v}_B perpendicular ao campo e \vec{v}_A paralela ao campo. Nos pólos as partículas que entram paralelas não tem sua trajetória defletida. Esta interação varia grandemente com a latitude, isso é mostrado na **figura 3.2** em que a produção de ^{14}C (número de núcleos/cm²/s) é plotado como uma função da latitude geomagnética (PLICHT, 2007). A força à qual a partícula está sujeita devido ao campo magnético da Terra é derivada da **equação 3.1** de força de Lorentz (HEINRICH et al., 1999).

$$\vec{F} = q (\vec{v} \times \vec{B}) \quad (3.1)$$

Onde q é a carga, \vec{v} é a velocidade do vetor e \vec{B} é o campo magnético vetorial.

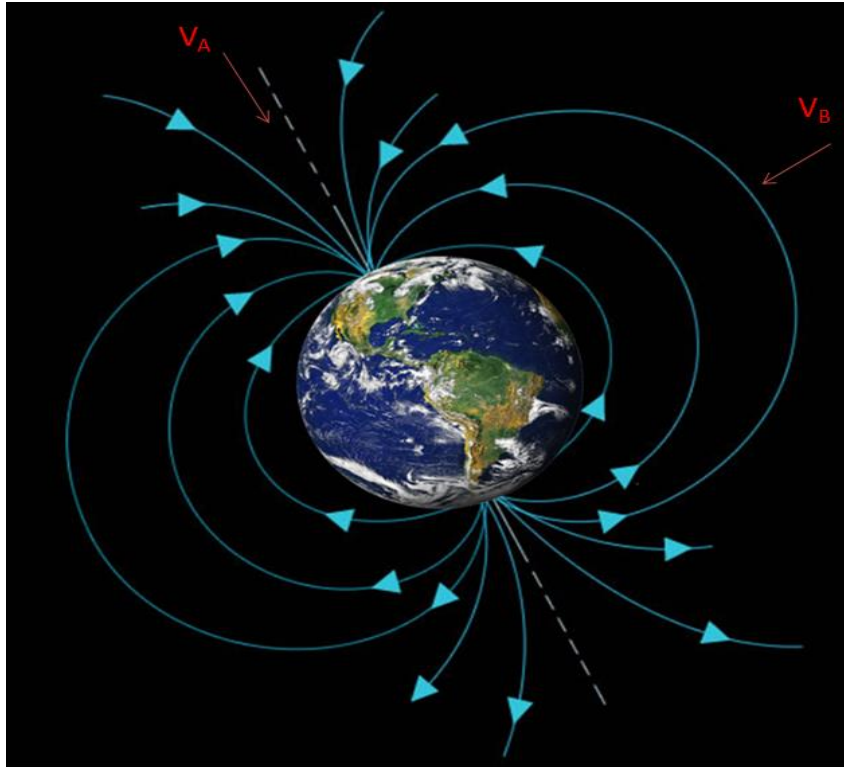


Figura 3.1 Representação do campo geomagnético. Fonte: modificada de Brasil Escola.

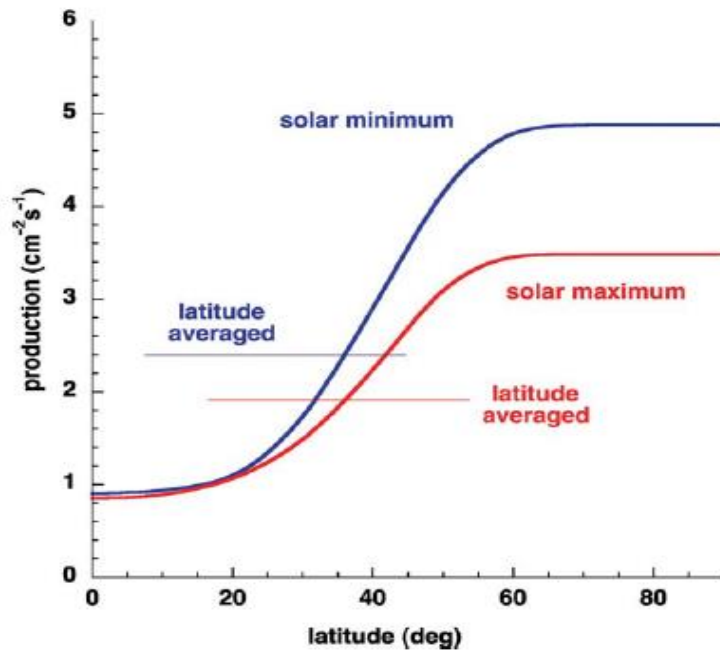


Figura 3.2 Produção natural do ^{14}C (número de núcleos/cm²/s) em função da latitude geomagnética (Van Der PLICHT, 2007).

A intensidade do campo magnético ao longo do tempo também não é constante e influencia diretamente a produção de ^{14}C . Sua variação de intensidade pode aumentar ou diminuir as deflexões dos RCG (STUIVER et al., 1997; MUZIKAR et al., 2003). Além disso, o campo magnético da Terra não é uniforme, há locais onde a sua intensidade diminui, um grande exemplo disto é a região do AMAS – Anomalia magnética do Atlântico Sul (HARTMANN, 2005).

O Sol também possui um campo magnético, podendo variar no tempo e no espaço e inverter-se de polaridade. Essas variações do campo magnético do Sol modulam o fluxo dos RCG ao longo do sistema solar. Essa modulação é a principal fonte da variabilidade dos RCG que penetram na atmosfera terrestre influenciando assim a produção do ^{14}C . A intensidade do campo magnético solar é correlacionada com o número observado de manchas solares. O número de manchas solares é o índice mais antigo da atividade solar, com observações de manchas solares estendendo-se desde 1611, servindo como uma medida da atividade magnética geral do Sol (ECHER et al.,

2003). Quando a atividade solar aumenta, o número de partículas magnéticas solares que desviam os raios cósmicos também aumenta. A atividade solar é inversamente proporcional à taxa de produção de ^{14}C (STUIVER et al., 1997).

As variações dos RCG tanto temporais quanto espaciais estão ligadas ao ciclo solar de 11 anos, mostrando que a atividade solar envolve fases de aumento e decréscimo. Na **figura 3.3** é possível verificar as flutuações da atividade solar ao longo dos anos. Os fluxos de RCG são maiores durante os períodos de mínima atividade solar e diferem significativamente na produção no período de máxima de atividade solar (USOSKIN et al., 2009). Durante os períodos de mínimo da atividade solar, a produção do ^{14}C alcança um valor máximo de 1.15 vezes da taxa de produção normal (MASARIK e BEER, 1999).

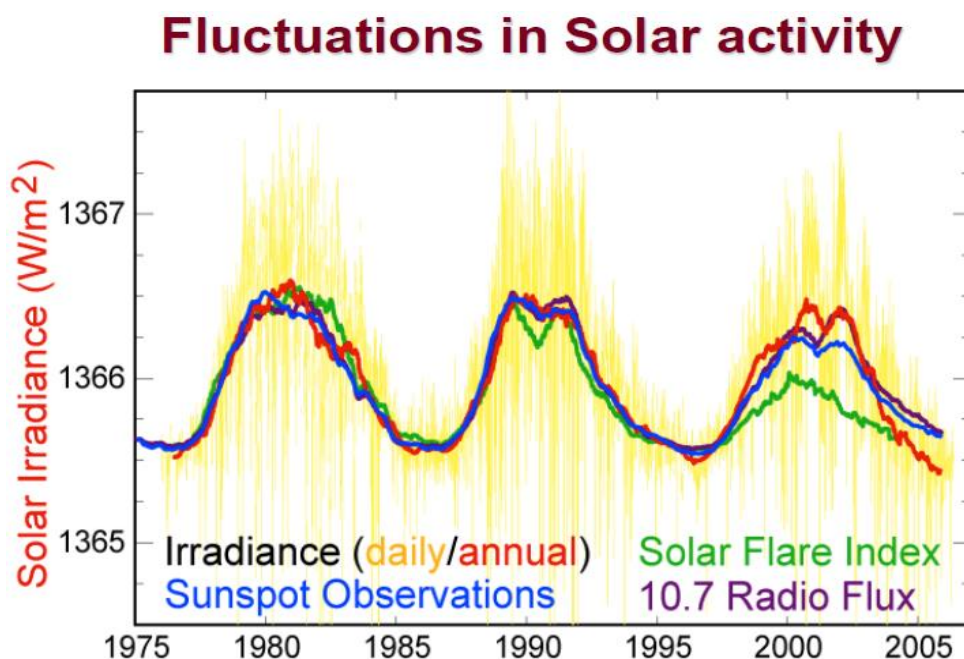


Figura 3.3 Flutuações na atividade solar (Imagem criada por Robert A. Rohde/Global Warming Art.)

Além disso, outro fator é a ejeção da radiação cósmica solar (RCS) onde 98% são prótons e 2% partículas α . Essas partículas em média não são muito enérgicas, causando reações apenas em latitudes geomagnéticas altas e só no topo da atmosfera, portanto não contribuem significativamente para a produção de ^{14}C . Mas

partículas de baixa energia (0.3 a 3 keV), emitidas pelo sol, formam os ventos solares (**Figura 3.4**). Esses ventos solares contribuem inversamente na produção do radiocarbono, variando periodicamente devido aos ciclos solares. De fato, os ventos solares servem como um escudo que deflete as partículas carregadas de radiações cósmicas galácticas, blindando a entrada de prótons na atmosfera terrestre e contribuindo para a diminuição das taxas de produção de ^{14}C (KORFF e MENDELL, 1980).

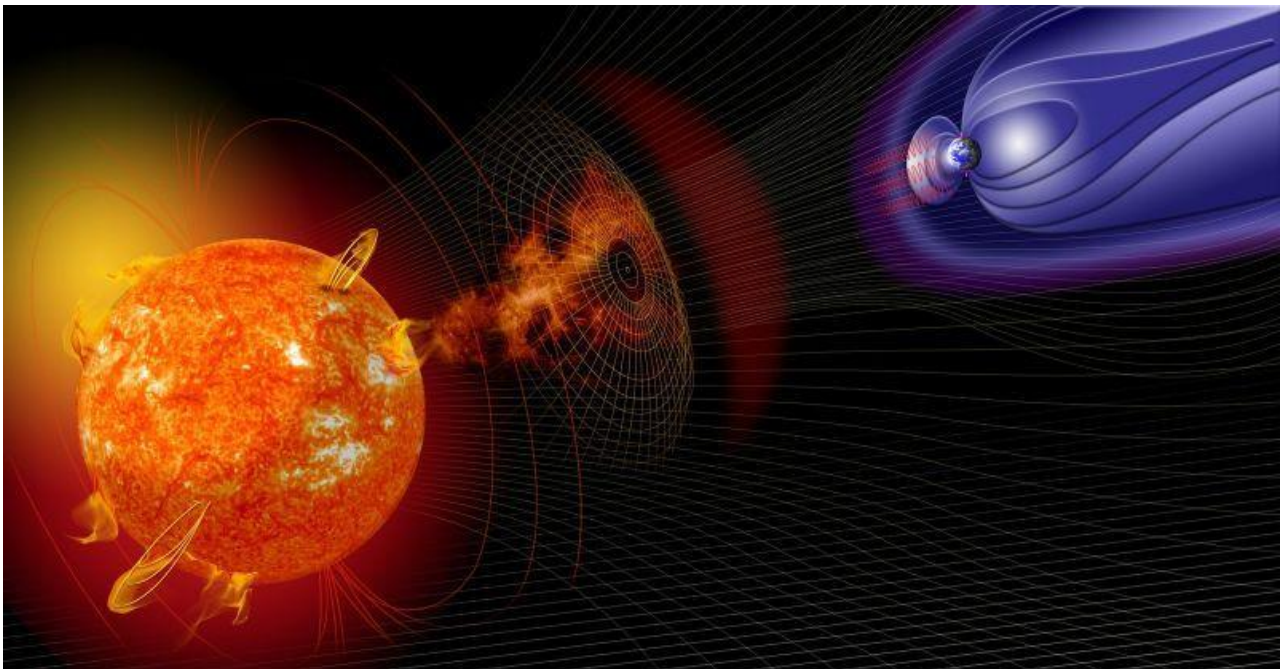


Figura 3.4 Ventos solares e campo magnético do Sol e da Terra. Créditos: NASA

3.2 Fontes Antropogênicas

Além dos efeitos naturais que causam variações da produção do ^{14}C , este radioisótopo pode variar devido a fontes antropogênicas, que mudam a concentração isotópica na atmosfera. Pode-se mencionar três influências antropogênicas mensuráveis que causam a variação da concentração do radiocarbono: o uso de combustíveis fósseis, os testes nucleares e os subprodutos da energia nuclear industrial, este último efeito sendo menor (DAVIS, 1977; BURR, 2007).

3.2.1 Efeito Suess

A queima de combustível fóssil causa a diluição do ^{14}C na atmosfera. Este efeito é conhecido como Efeito Suess, uma vez que Hans Suess (1955) foi o primeiro a descobrir o efeito ao medir concentrações em anéis de crescimento de árvores no início do século 18 e observar uma redução de 2% de ^{14}C na atmosfera (SUESS, 1955). Essa redução pode ser observada através do $\Delta^{14}\text{C}$ na **figura 3.5** abaixo. As datações de anéis de crescimento de árvores mostram que a atividade de ^{14}C na madeira mais recente (1950 AD (Anno Domini)) é menor que na madeira mais antiga (1850 AD) (AITKEN, 1990). Com a revolução industrial, principalmente a partir de 1850, a queima de combustíveis fósseis passou a ser a principal fonte de energia do mundo.

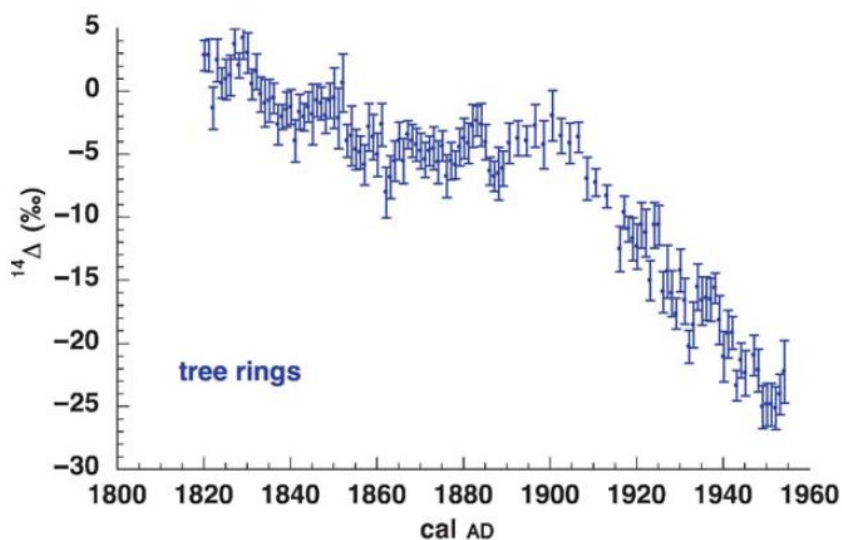


Figura 3.5 Efeito Suess mostrado em anéis de árvores através do decréscimo do $\Delta^{14}\text{C}$ até 1950 (Van Der PLICHT, 2007).

A queima teve um impacto significativo desde o século XVIII até hoje. Esta redução causada pela revolução industrial pode ser explicada pelo fato de que os combustíveis fósseis são livres de ^{14}C , já que eles são compostos formados por processos naturais da decomposição de organismos soterrados que permaneceram ali por milhões de anos. A quantidade de ^{14}C contida neles já não é mais mensurável (Van Der PLICHT,

2007). Esses materiais possuem grande quantidade de carbono e por isso são utilizados para a combustão em processos industriais. O dióxido de carbono proveniente da queima é rico em carbono 12 e 13, pois estes são estáveis. Com isso, durante a emissão do $^{12}\text{CO}_2$ e $^{13}\text{CO}_2$, eles se misturam ao CO_2 presente na atmosfera, diluindo a concentração do $^{14}\text{CO}_2$. Como mencionado esses isótopos são incorporados a biosfera através do ciclo do carbono, essas concentrações são incorporadas por diferentes reservatórios. O efeito Suess é detectado globalmente em registros de concentração atmosférica a partir do final do século XIX, principalmente nas áreas mais industrializadas do globo onde o efeito é notavelmente maior (De JONG e MOOK, 1982).

O efeito colateral devido ao efeito Suess é um platô, que faz com que as idades de radiocarbono sejam ambíguas para diferentes anos de calendário. Tornando-se indistinguíveis entre os séculos XVIII a XX. Mas, após 1950, o efeito Suess passou a ser menos problemático devido a outro efeito causado pelos testes nucleares.

3.2.2 Testes nucleares

Os testes nucleares realizados em meados da década de 50, liberaram grande quantidade de nêutrons como produto das explosões de bombas nucleares, e, conseqüentemente, produziram grande quantidade de ^{14}C . De Vries (1958) foi o primeiro pesquisador a identificar o efeito causado pelas explosões chamado efeito da bomba. Esse ^{14}C produzido pela reação nuclear é freqüentemente chamado de artificial. A liberação de nêutrons energéticos na atmosfera causou a mesma reação que a produção cosmogênica $^{14}\text{N}(n,p)^{14}\text{C}$, sendo o radiocarbono injetado na estratosfera durante os testes e chegando na troposfera dentro de alguns anos. O número de átomos de carbono produzido pelas explosões foi quase igual ao número de nêutrons liberados (NYDAL, 1963).

Esses testes produziram um pico da atividade do radiocarbono tendo seu máximo em 1963. Nessa época o nível de ^{14}C na atmosfera do Hemisfério Norte (HN) quase dobrou, a fração moderna de carbono 14 ($F^{14}\text{C}$) atingindo 2,0. Sendo o Hemisfério

Norte a região onde a maioria dos testes foram realizados. Enquanto que no Hemisfério Sul (HS) esses valores atingiram F^{14C} igual a 1,6, acima do seu nível natural em 1965. Isto porque apenas alguns testes foram realizados no HS (HUA et al., 2013). Após o Tratado de Proibição de Teste Parcial (PTBT) que proibiu testes de armas nucleares no espaço e sob a água, o ^{14}C seguiu de uma diminuição significativa devida a sua incorporação na biosfera e no oceano (van der PLICHT, 2007). Os níveis antrópicos de ^{14}C levaram cerca de 10 anos para cair para metade do pico, devido às trocas de CO_2 entre a atmosfera e a superfície do oceano, os valores de superfície do radiocarbono oceânico aumentaram (NYDAL et al., 1980; LINICK, 1980), além da biosfera em geral. Esse ^{14}C artificial tem sido reconhecido como um traçador muito útil na investigação de mecanismos de troca de carbono nos reservatórios, estudos de circulação oceânica e ciclo global do carbono (HUA et al., 2013).

Hoje em dia, o ^{14}C já não está sendo produzido por testes de armas nucleares, mas ainda possui influência antropogênica através de subprodutos da indústria de energia nuclear (BURR, 2007).

3.3 Dendrocronologia e *Cross dating*

A dendrocronologia foi desenvolvida nos Estados Unidos como técnica de datação, através dos trabalhos de Andrew Douglass (DOUGLASS, 1919), que estabeleceu o primeiro laboratório de árvores na Universidade em Tucson, Arizona, em 1937. Esta técnica utiliza incrementos de crescimento anuais em troncos de árvores como base para construção de uma cronologia. As árvores crescem produzindo novas células e estas são adicionadas ao perímetro na parte exterior do tronco durante a primavera e verão, e durante o inverno o crescimento é inativo. Sendo a demanda por água maior na primavera, as células produzidas nesta estação tendem a ser maiores. Enquanto que, células menores com paredes espessas costumam-se desenvolver no verão e no outono (WALKER, 2005). Tendo como resultado uma diferença entre as células

formando uma série de linhas que são conhecidas como anéis de crescimento (*tree-rings*), essas linhas são claramente definidas como na **figura 3.6**. A contagem destes anéis anuais permite que a idade da árvore seja estabelecida (WALKER, 2005).



Figura 3.6 Anéis de crescimento de árvores

Fonte: https://www.allianz.com/en/about_us/openknowledge/topics/environment/articles/111118-natures-climate-archives-corals-wood-and-pollen.html/

Algumas árvores, no entanto, tem tendências de crescimento mais variáveis. Dentre estas, algumas exibem um contraste entre as células formadas na primavera e no verão, mas outras, possuem pouca diferença no tamanho dos poros entre os incrementos da madeira de crescimento entre essas estações (WALKER, 2005). Ou seja, há uma diferença considerável na natureza dos tipos de anéis formados entre as espécies, e como alguns não apresentam incrementos anuais claramente definidos, nem todas as árvores podem ser utilizadas para datação (WALKER, 2005).

Douglass e outros pesquisadores, como Edmund Schulman e Hans Fritts, foram responsáveis pelo desenvolvimento dos primeiros registros de cronologias com anéis de crescimento, além disso, perceberam o grande potencial das árvores para arquivos de informação climática, esse campo de estudo é chamado de dendroclimatologia (DOUGLASS, 1919; SHULMAN, 1956; FRITTS, 1976). Dentre as árvores de grande

longevidade, o pinheiro *bristlecone*, por exemplo, foi utilizado no trabalho dendrocronológico inicial de Douglass e Shulman (DOUGLASS, 1919; SCHULMAN, 1956). Esses tipos de árvores crescem em locais secos e rochosos em altitudes de até 4 mil metros e podem atingir idades de cerca de 4700 anos. As árvores de vida longa formam anéis de crescimento finos e altamente sensíveis. A combinação de longevidade e sensibilidade produz um registro confiável das variações climáticas passadas (JOHNSON, 1999; WALKER, 2005).

A dendrocronologia pode ser aplicada a uma variedade de contextos. A árvore não precisa estar viva para que se obtenha informação de sua idade, podendo a técnica ser utilizada para árvores derrubadas, madeira de construção, enterramento num sítio arqueológico ou depósitos naturais como turfeiras (WALKER, 2005). Em alguns casos, a madeira pode vir de um contexto secundário, como uma pilha de madeira de um edifício demolido ou de alguma operação de drenagem (BAILLIE, 1995).

Árvores vivas são amostradas usando um tubo de metal cilíndrico (trado) que retira o incremento de madeira de um pequeno diâmetro do tronco (**figura 3.7**).



Figura 3.7 Trado, utilizado para retirar o incremento radial da árvore. Fonte: <http://ringwidth.com/gallery/tree-ring-sampling.html>

Já a madeira morta ou subfossil pode ser cortada como um disco transversal, de modo que as seqüências de anéis sejam expostas na seção. As amostras de madeira são limpas e a contagem dos anéis é realizada visualmente ou com auxílio de um microscópio. Outras abordagens envolvem o uso de equipamentos de medição eletrônicos (COOK e KARIUKISTIS, 1990). É possível também utilizar densitometria de raios-X para determinar as variações anuais na densidade da madeira (SCHWEINGRUBER, 1988). O crescimento da árvore depende muito do clima, a largura (ou a densidade da madeira) de cada anel anual variará dependendo das condições climáticas em cada ano, podendo ser favorável ou hostil ao crescimento das árvores. Com isso, os anéis terão padrões de crescimento, podendo as larguras dos anéis variar em resposta às mudanças climáticas locais ou regionais.

Os anéis distintos que marcam padrões de crescimento podem ser utilizados como uma base para uma correspondência de datação cruzada. Esta é feita através de comparativo do crescimento da madeira de indivíduos de faixa etária sobreposta. Este cruzamento entre os padrões dos anéis é uma técnica conhecida como *cross-dating*. Podemos ver um exemplo na **figura 3.8**. O *cross-dating* permite que árvores vivas sejam relacionadas à madeira morta. E estas podem ser combinadas com materiais ainda mais antigos. A cronologia combinada permite que uma flutuação (exemplo: uma seqüência de anéis não estabelecida no tempo) seja ancorada a uma cronologia através desta técnica. Assim, amostras de madeira da data desconhecida podem ter uma idade precisa do calendário (WALKER, 2005).

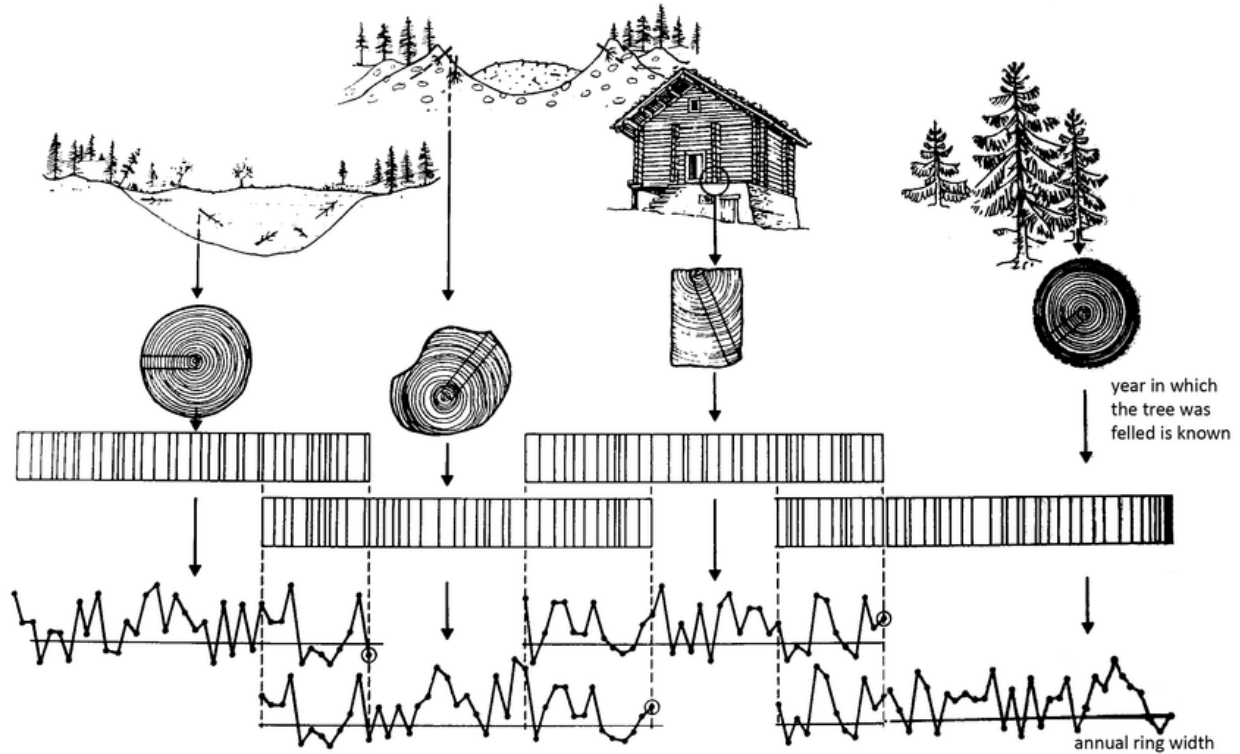


Figura 3.8 Figura representando o *Cross-dating*, técnica que utiliza o cruzamento entre os padrões dos anéis para estender a cronologia (SCHWEINGRUBER et al.,1988).

Alguns problemas associados:

- A. Como o crescimento da árvore é mais rápido em árvores jovens, estas tendem a apresentar uma redução em largura do anel com a idade. Isso pode representar problemas no *cross-dating*, pois a dependência da largura do anel com fatores climáticos ou ambientais pode ser mascarada.
- B. A largura dos anéis das árvores varia com a altura do tronco, e para fragmentos da árvore, no caso de madeira subfossil, não há como saber com precisão de que altura do tronco a amostra se originou.

Essas dificuldades podem ser superadas ao padronizar a série da largura dos anéis para gerar índices de densidade de anéis (BAILLIE, 1982). Uma série de técnicas

estatísticas, incluindo análise de regressão, são agora disponíveis para gerar esses índices.

C. Em algumas regiões, as árvores crescem em circunstâncias onde há pouca ou nenhuma variação no clima, ou onde as flutuações climáticas ou mudanças de estação podem ter sido de tão baixa amplitude que os níveis de estresse nas árvores não são suficientes para causar alguma inatividade no seu crescimento, podendo não haver variação na largura do anel através do tempo. As seqüências de anéis de crescimento de árvores deste tipo são denominadas séries complacentes e são de pouco valor em dendrocronologia, já que os anéis não constituem marcadores (padrões) que viabilizem cruzar informações através do *cross-dating*. A dendrocronologia é mais facilmente aplicada às árvores que crescem ou já cresceram em áreas onde algum grau de estresse climático (baixas temperaturas, escassez de umidade, precipitações, etc.) gerando séries sensíveis. Em contrapartida, árvores que sofrem estresse extremo simplesmente podem não produzir um anel em um determinado ano ou produzir novo material celular em somente uma parte do tronco. Nesses casos, portanto, pode haver anéis ausentes ou parciais na série de crescimento. Por outro lado, pode ocorrer um evento climático num determinado ano com mudanças na amplitude, fazendo com que mais de um anel se desenvolva. Estes são referidos como anéis falsos ou bandas de crescimento intra-anuais. Pode não ser fácil de reconhecer em série de árvores individuais. A única maneira pela qual os anéis faltantes e falsos podem ser identificados e corrigidos é por replicação de tais registros com grande cautela e a utilização de outras árvores com *cross-dating* (WALKER, 2005).

3.4 Curvas de calibração

As idades de radiocarbono não são idades do calendário, como dito na sessão **2.6**, elas sempre são reportadas em anos antes do presente (AP) ou *before present* (BP). Sendo estas calculadas partindo de pressupostos que assumem que a concentração atmosférica de radiocarbono sempre foi à mesma que em 1950, e que a meia vida do radiocarbono é 5568 anos (meia vida de Libby). Como vimos neste capítulo, a proporção de radiocarbono na atmosfera variou muito ao longo dos anos seja por causas naturais ou antropogênicas. Além disso, a incorporação de radiocarbono é mais lenta em determinados ambientes, e ainda, a meia vida utilizada é incorreta. Para a obtenção de uma idade de radiocarbono significativa em termos da idade verdadeira é preciso saber como a concentração atmosférica mudou com o tempo. Desde a descoberta de que as idades de radiocarbono eram discrepantes com as idades dendrocronológicas a comunidade internacional de radiocarbono tem buscado uma base confiável para converter os anos de radiocarbono em anos reais de calendário (WALKER, 2005).

Nas décadas de 1960 e 1970, os especialistas em dendrocronologia do Laboratório Tree-Ring em Tucson colaboraram com cientistas de radiocarbono em trabalho pioneiro sobre a calibração das idades de radiocarbono (SUESS 1970; FERGUSONE e GRAYBILL 1983). Isto porque como visto na sessão **3.3**, alguns tipos de árvores produzem de forma confiável um anel de crescimento por ano. A celulose contida nesses anéis uma vez depositada permanece ali inalterada durante a vida da árvore, sem trocar carbono com o ambiente (LEAVITT et al., 1993; HADJAS et al., 2016). Este fato é muito útil, visto que as árvores são capazes de guardar registros da concentração de radiocarbono do passado. Se temos um registro de muitos anéis podemos medir a concentração de radiocarbono de cada um e correlacionar com os anos do calendário. Há registros de milhares de anos com a ajuda do *cross-dating* que permite utilizar o fato das larguras dos anéis das árvores variarem no tempo devido a mudanças climáticas fazendo correlações com padrões de outras árvores, aumentando

assim a escala de tempo dos registros. É possível construir um banco de dados de anéis de árvores de diferentes idades de calendário.

Isso já foi feito para pinheiros nos Estados Unidos, carvalhos na Irlanda e na Alemanha e kauri na Nova Zelândia para fornecer registros que se estendem nos últimos 10.279 anos AP (STUIVER et al., 1998). Os cientistas alemães ligaram uma cronologia de Pinheiros alemães a esta curva que estende o radiocarbono baseado em dendrocronologia para 12179 anos AP (KROMER e SPURK, 1998). Para períodos mais antigos, podemos usar outros registros de diferentes materiais ou outros tipos de técnicas de datação que permitem comparações com as idades de radiocarbono, como por exemplo, a datação de Th-U. A informação das medidas em anéis de crescimento de árvores e outras amostras de idade conhecida (incluindo espeleotemas, varvas, corais marinhos e amostras de registros sedimentares) são compiladas como um banco de dados para a construção de curvas de calibração. O grupo responsável por tal feito é o grupo IntCal (Reimer et al., 2013). Através das idades dendrocronológicas, série de urânio e varvas estenderam a curva de calibração IntCal98 para 15585 anos AP (**Figura 3.9**) (WALKER, 2005).

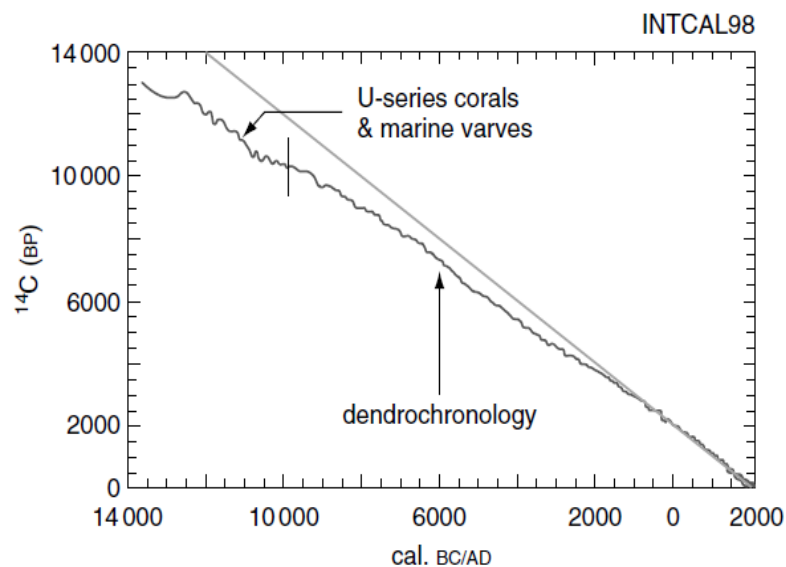


Figura 3.9 Curva IntCal98 com dados de amostras de árvores, varvas e corais (WALKER, 2005).

Após a curva IntCal98 que foi estendida até 24000 anos AP (STUIVER et al.,1998), novos dados foram atribuídos a curva e também modelos que estendem as idades para 50.000 anos AP. Com isso, ao longo dos anos, novas curvas foram sendo estabelecidas, sendo aprovadas pela comunidade de radiocarbono. As curvas mais recentes até o momento são IntCal13 e Marine13 (REIMER et al.,2013), SHCal13 (HOGG et al., 2013) e as curvas do pico da bomba (HUA et al.,2013).

3.4.1 Intcal13 e Marine13

As curvas de calibração IntCal13 e Marine13 representam os reservatórios atmosféricos do HN e um hipotético reservatório marinho global, respectivamente. Este último serve de base para as variações oceânicas regionais (REIMER et al., 2013). A curva IntCal13 é utilizada para calibrar idades de radiocarbono de amostras que estavam em equilíbrio isotópico com a atmosfera no HN. Já a curva Marine13 é utilizada para calibrar qualquer amostra de origem oceânica. A **figura 3.10** abaixo mostra as curvas, e é possível notar a diferença das idades de radiocarbono para a curva marinha e terrestre. A diferença da idade corresponde ao efeito de reservatório marinho global.

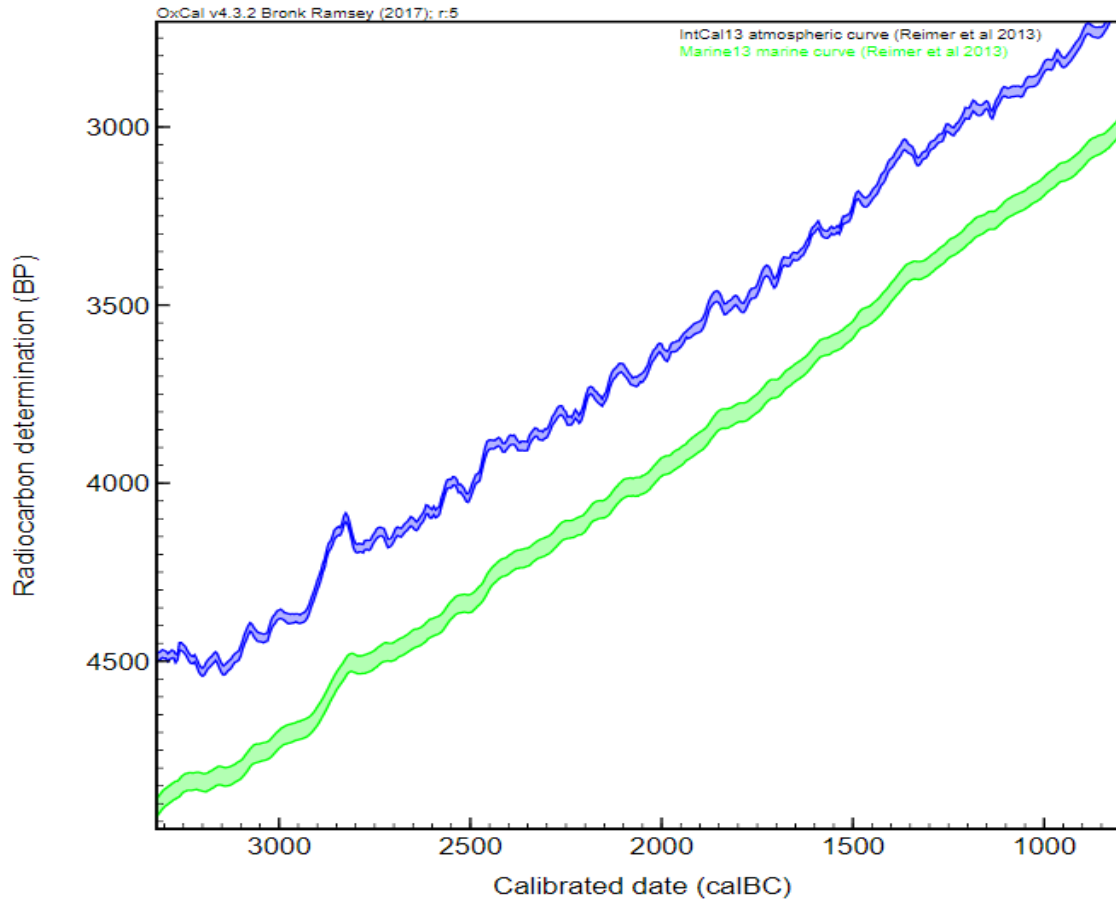


Figura 3.10 Curva IntCal13 em azul (REIMER, 2013) e Marine13 em verde (HOGG, 2013) utilizando software OxCal v4.3 (RAMSEY, 2009a).

O banco de dados das curvas pode ser acessado em: <http://intcal.qub.ac.uk/intcal13/>

A curva de calibração do Hemisfério Norte e a curva marinhas são bem definidas por medidas de anel de crescimento de 0 a 13,900 AP e complementadas pela adição dos dados de microfósseis do lago Suigetsu, o único outro registro atmosférico de *bona fide*, de 13.900 AP. A curva anterior a IntCal13 era a IntCal09 (Reimer et al. 2009), onde existiam porções da curva em que os dados atmosféricos eram escassos ou altamente variáveis, ou ainda onde havia discrepâncias entre conjuntos de dados que não poderiam ser atribuídas a algum tipo de mudança no ciclo global do carbono. Para resolver o problema utilizou-se conjuntos de dados “chave” que fornecem uma

aproximação de primeira ordem da reconstrução das mudanças do ^{14}C atmosférico em períodos passados. Especificamente, o grupo IntCal explorou dados de foraminíferos marinhos, que apresentam grandes incertezas em idade de calendário, mas forneceram uma espinha dorsal para a curva atmosférica, além de corais e espeleotemas datados com a técnica de Th-U, ambos com idades de calendário precisas. Embora o oceano tenha uma resposta atrasada às mudanças no ^{14}C atmosférico devido à sua incorporação neste meio, e também variar de forma atenuada o sinal em escala decenal e centenário (STUIVER e BRAZIUNAS, 1993). Os registros marinhos, no entanto, podem ser usados para apoiar a reconstrução dos níveis atmosféricos do ^{14}C . Do mesmo modo que as primeiras edições das curvas de calibração para ^{14}C não representam um registro direto apenas do ^{14}C atmosférico, mas incluem também uma fração de carbono da interação com reservatórios distintos (REIMER et al., 2013). Vários arquivos marinhos ou de espeleotemas disponíveis, dão suporte à curva de calibração. Com isso, esta atualização traz dados mais robustos, fazendo uma curva mais fidedigna.

As amostras provenientes do HS não podem ser calibradas com a curva IntCal13. Isto porque ocorrem discrepâncias entre os reservatórios atmosféricos dos Hemisférios Norte e Sul, causando uma diferença de idade entre eles de cerca de 56 ± 24 anos de ^{14}C (MCCORMAC et al., 2004). Essa diferença pode ser explicada pela área oceânica do HS ser maior que a do HN, resultando numa maior interface de troca ar-oceano, e como foi discutido anteriormente, os carbonatos que permanecem no oceano são empobrecidos em ^{14}C quando comparados com a atmosfera que lhes é contemporânea. O resultado disto é que no HS existe um retorno maior desses carbonatos para a atmosfera quando ocorrem as trocas, exibindo assim atividade de ^{14}C menores em relação ao HN. Esta diferença não é minimizada pelas correntes eólicas, pois os ventos alísios equatoriais divergem, impedindo a homogeneização do reservatório atmosférico (AITKEN, 1990; LEVIN et al., 1987). Por este motivo é fundamental a existência de curvas de calibração específicas para os dois hemisférios.

3.4.2 SHCal13

A curva de calibração SHCal13 representa o reservatório atmosférico do Hemisfério Sul (HOGG et al., 2013) e é utilizada para calibrar idades de amostras que estiveram em equilíbrio isotópico com a atmosfera deste hemisfério. Na **figura 3.11** é possível verificar a diferença entre as curvas do HN (IntCal13) e HS (SHCal13). Note que esta diferença não é constante no tempo.

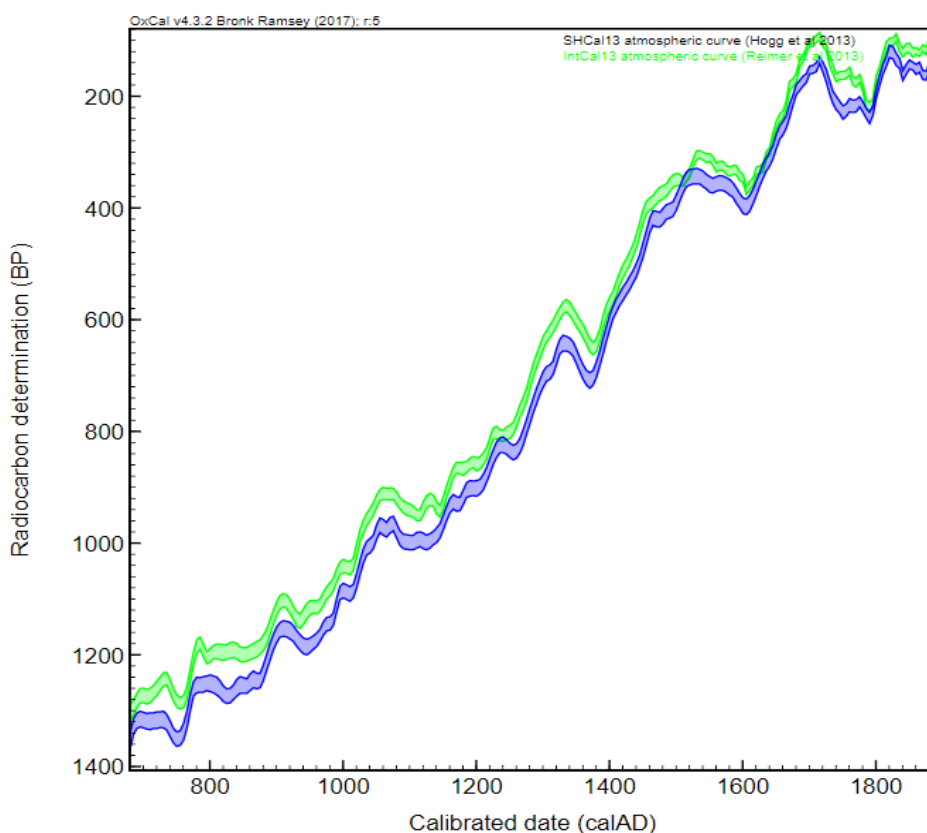


Figura 3.11 SHCal13 em azul (HOGG et al., 2013) e IntCal13 em verde (REIMER et al., 2013) utilizando o software OxCal v4.3 (RAMSEY, 2009a).

Essa diferença (*offset*) é o resultado do desvio inter-hemisférico ou desvio Norte-Sul, ou seja, a diferença entre idades de radiocarbono de anéis de crescimento de árvores formadas ao mesmo tempo em hemisférios opostos onde estavam em equilíbrio

isotópico (HUA et al., 2009). A primeira curva construída para o HS foi criada em 2002, a SHCal02 (MCCORMAC et al., 2002). Com amostras da Nova Zelândia, Chile e África do Sul para AD 950-1850, fora desse intervalo foi usada a curva IntCal98 e corrigida para um *offset* de 41 ± 14 anos. Em 2004 foram usados os mesmos dados da curva SHCal02, e completou-se a curva usando um *random effect model* do *offset* com a curva IntCal04. Ou seja, a curva era empírica de 0-1000 AP e a partir desse valor foi toda construída com modelagens. A curva atualizada SHCal13, foi construída com dados de amostras provenientes do HS de 0 – 1000 cal AP já utilizadas na curva anterior SHCal04 (MCCORMAC et al. 2004), além disso novos dados analisados no laboratório de ANSTO cobrem o período de 325-175 AP (HUA et al., 2004). CAMS Lawrence Livermore Nat. lab. cobrem 2115 – 855 AP (ZIMMERMAN et al., 2010). Dados do lab de Uni Waikato cobrem 1205 – 1075 AP (HOGG et al., 2013a), no mesmo laboratório foram analisados dados provenientes da Nova Zelândia que cobrem 2145-955 AP (HOGG et al., 2011). E ainda 4 subfósseis de troncos de pinheiro-de-Huon, provenientes da Tasmânia e retirados de sedimentos aluviais foram utilizados, com dificuldades para se obter datas somente por *cross-dating*, foi usado então *wiggle-matching*, que é uma maneira de contornar os problemas causados por flutuações na curva de radiocarbono. Esta é uma técnica que aproveita as flutuações de curto prazo na curva de calibração para aumentar a precisão das datações, com um conjunto de amostras para o qual se conhece o intervalo de tempo entre as datas (exemplo: anéis de crescimento de árvores) e, em certas circunstâncias, fornecem cronologias mais precisas do que poderia ser obtidos através da calibração de datas individuais de radiocarbono na curva (WALKER, 2005; RAMSEY et al., 2001). As idades encaixam em uma determinada parte da curva. E as datas ficaram entre 12.679 ± 11 a 12.073 ± 11 AP, após este período até a extensão de 50,000 cal AP, a curva é ajustada por um *offset* médio de 43 ± 23 anos, modelado através da IntCal13.

Na **Figura 3.12** é possível verificar as flutuações que causam ambigüidades na curva devido ao efeito Suess. Onde o intervalo de 1650 a 1950 tem vários pontos com flutuações. Também é possível visualizar o ponto de intercessão entre as curvas onde o efeito Suess passou a ser mais acentuado no HN.

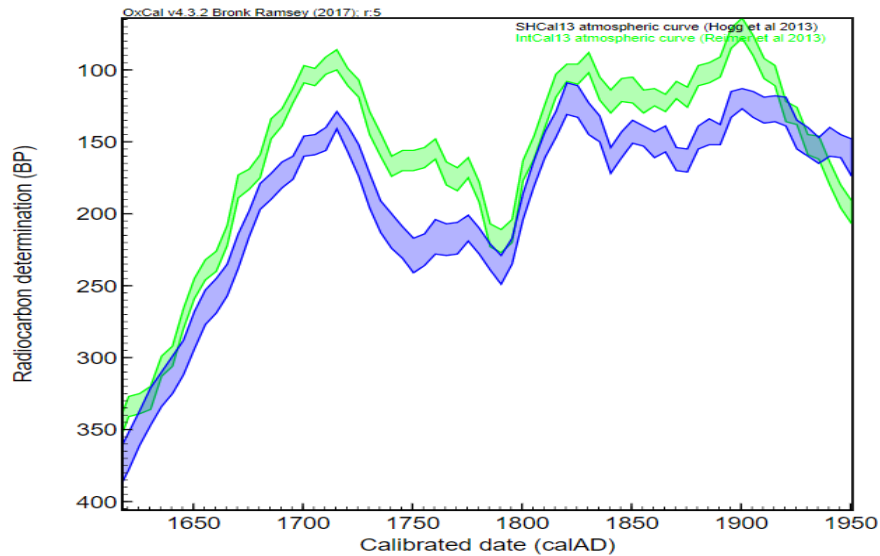


Figura 3.12 Efeito Suess refletidos nas curvas IntCal13 (verde) e SHCal13 (azul). Utilizando o software OxCal v4.3 (RAMSEY, 2009a).

3.4.3 Curva do pico da bomba

A curva do pico da bomba é uma compilação do radiocarbono proveniente do CO₂ atmosférico para o período 1950-2010, com base em dados publicados utilizando registros de anéis de crescimento anuais de árvores e amostras atmosféricas. Através desta curva é possível verificar e calibrar idades de radiocarbono de amostras provenientes deste período que sofreram o efeito dos testes nucleares. Os dados anuais foram divididos em conjuntos de diferentes zonas, 3 zonas do HN e 2 do HS. São compilados no período correspondente ao crescimento das árvores para a estação do verão. A **figura 3.13** mostra a divisão das zonas de calibração (HUA et al., 2013).

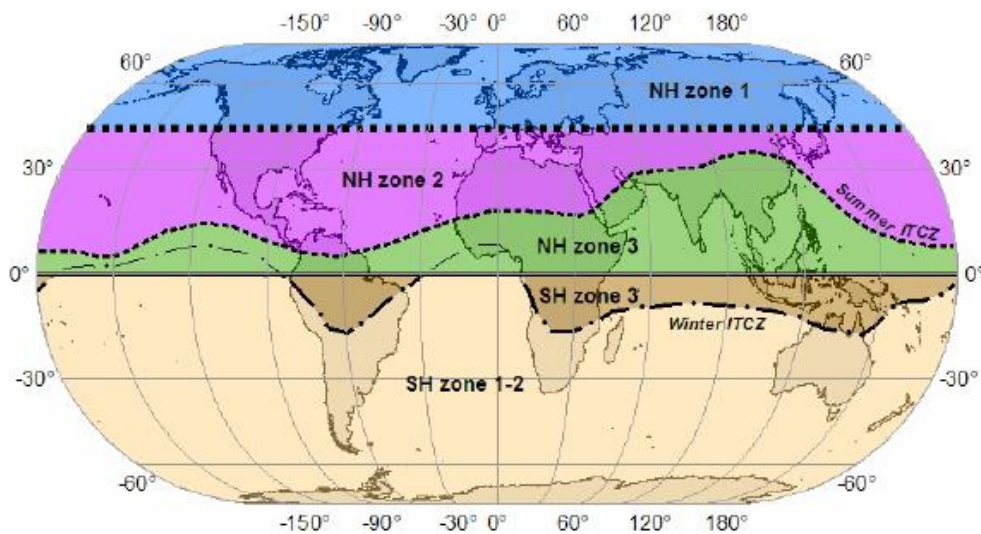


Figura 3.13 Mapa mundi apresentando as diferentes zonas de calibração em resposta aos testes nucleares (HUA et al., 2013).

Essas diferentes zonas entre os hemisférios são causadas devido à não homogeneização do CO₂ para estes pontos neste período de tempo. Visto que as amostras das diferentes zonas apresentavam registro de $\Delta^{14}\text{C}$ em quantidades distintas. Para uma calibração fidedigna, idades de amostras provenientes de cada zona podem ser calibradas com a curva específica para a região do mapa. Na **figura 3.14** estão todas as curvas compiladas provenientes destas 5 zonas para estação do verão (HUA et al., 2013).

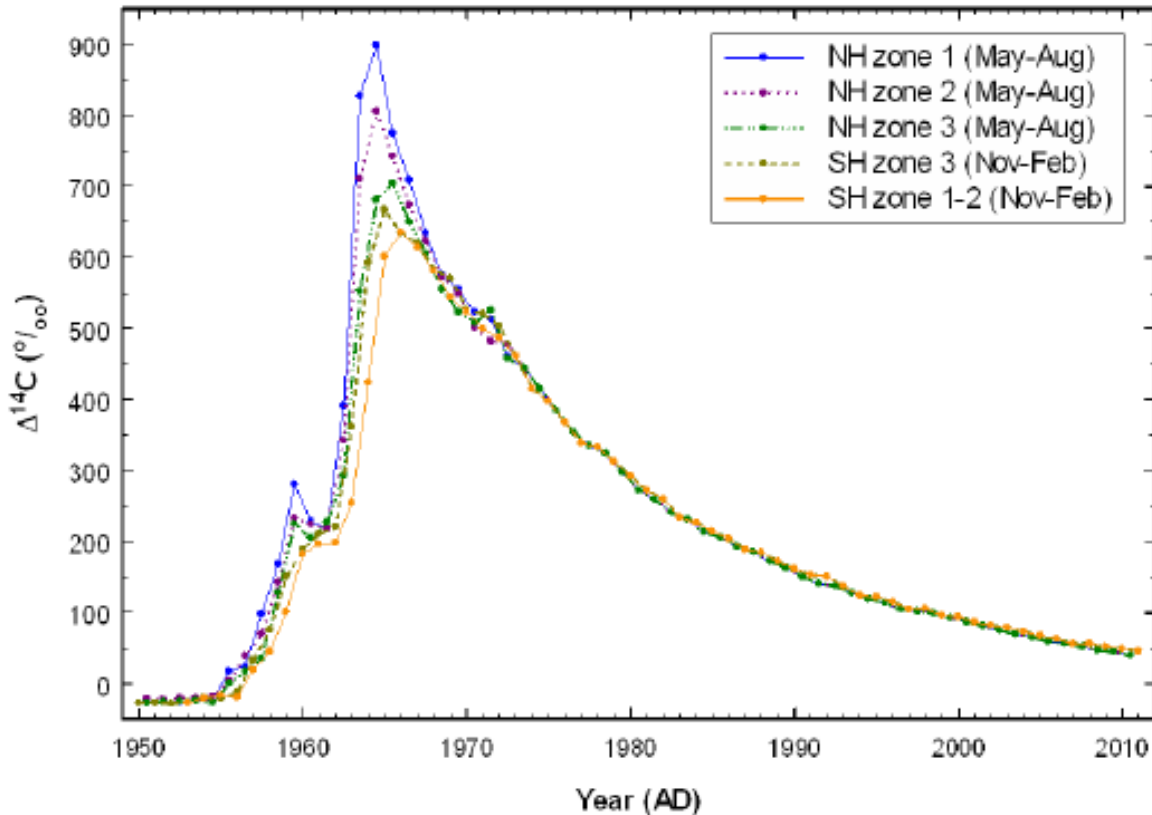


Figura 3.14 Curvas para as 5 diferentes zonas (NH zona 1, NH zona 2, NH zona 3, SH zona 3 e SH zona 1-2) compiladas com dados do crescimento dos anéis no verão (HUA et al. 2013).

A curva da zona 1 do HN foi construída com alguns dados de amostras atmosféricas e anéis de crescimento de árvores da Noruega, Áustria, EUA, Alemanha, Polônia, Suíça, Espanha e Hungria. A curva da zona 2 do HN com dados da Espanha, Israel, Senegal, Japão, Coréia e EUA. A curva da zona 3 do HN com dados da Etiópia, Índia, Vietnã e Tailândia. A curva da zona 3 do HS com dados de anéis de crescimento de árvores da Indonésia. E a curva da zona 1-2 do HS com dados de amostras atmosféricas de Fiji, Madagascar, África do Sul, Nova Zelândia e Antártica e anéis de árvores da Austrália. Esses dados e as referências podem ser encontrados na tabela 1 do artigo Hua et al. (2013).

3.4.4 Calibração

A calibração para idades é realizada com a utilização das curvas de calibração. Em princípio, a calibração é feita através da comparação do valor de concentração de radiocarbono medido da amostra, com os valores de concentração de radiocarbono da atmosfera a cada ano do calendário. Como a produção do carbono varia ao longo do tempo, as concentrações atmosféricas oscilam gerando ambigüidades. Ou seja, uma mesma idade de radiocarbono pode representar diferentes pontos na curva de calibração, levando a intervalos de confiabilidade com distribuições de probabilidade assimétricas. Com isso, as idades calibradas são dadas em probabilidades com intervalos de confiabilidade de 1σ , 2σ ou 3σ . O efeito das variações da concentração de radiocarbono pode ser evidenciado em um exemplo específico. A **figura 3.15** mostra o valor medido de radiocarbono de 3000 ± 30 AP (BP), sendo calibrado pela curva IntCal13 (REIMER et al., 2013) utilizando o software Oxcal 4.3. (RAMSEY, 2009a).

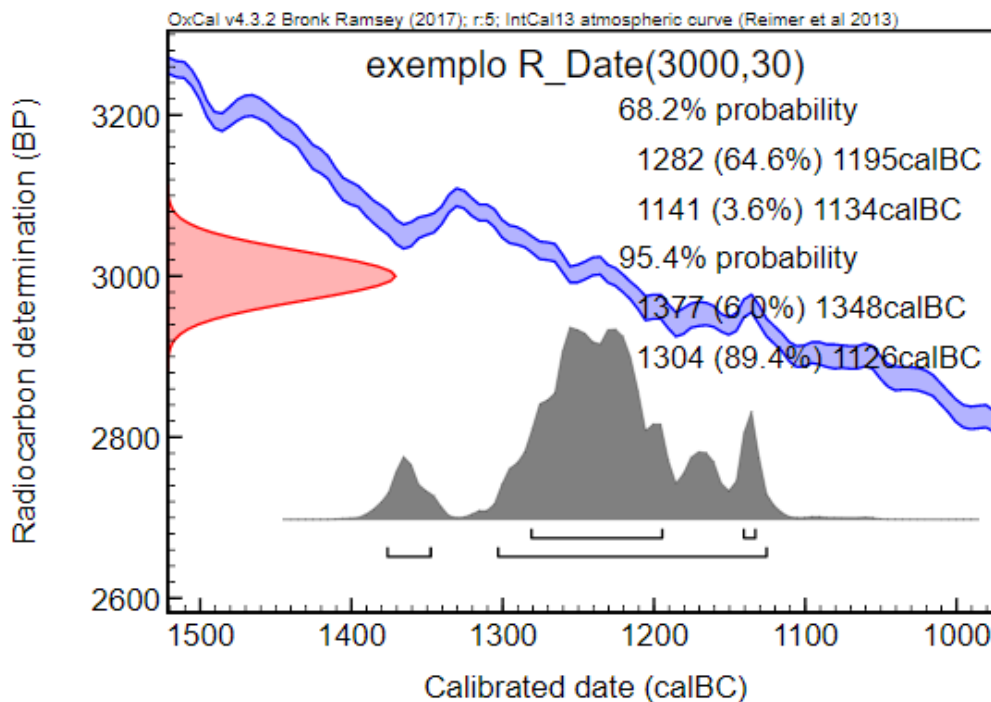


Figura 3.15 Calibração de uma idade de radiocarbono, utilizando OxCal v4.3 e Curva IntCal13 (RAMSEY, 2009; REIMER et al., 2013).

O eixo vertical mostra a idade de Libby expressa em anos "antes do presente" (BP) e o eixo horizontal mostra os anos do calendário (em anno domini). A curva azul mostra a curva IntCal13, e sua largura é relativa ao erro relacionado (desvio padrão). A distribuição gaussiana vermelha à esquerda indica a idade de Libby da amostra medida. A distribuição cinza mostra possíveis idades para a amostra (quanto maior a área relativa sob a curva, maior é a probabilidade daquele intervalo de tempo). Neste plot foram considerados 2 intervalos de confiabilidade: 1σ (68,2%) e 2σ (95,4%). Ao aplicar as curvas de calibração nas idades de radiocarbono, deve-se ter em mente dois fatores. As idades de radiocarbono calibradas são expressas em termos de probabilidades, ao se fazer uma interpretação com base em uma estimativa de idade específica. Além disso, as perturbações na curva de calibração, que refletem as variações naturais na atividade de longo prazo e curto prazo de ^{14}C , podem resultar em ambigüidades, com idades de radiocarbono que levam a mais de uma idade de calendário. Em alguns conjuntos de amostras podem ser utilizados modelos que melhoram essas distribuições e a precisão das idades. No próximo capítulo veremos o modelo para anéis de crescimento de árvores que será utilizado neste trabalho.

Uma vez calibrada, uma idade de radiocarbono deve ser expressa em termos de cal BC, cal AD ou cal BP, em inglês, ou cal AC/DC e cal AP em português. O prefixo cal indica que as datas são o resultado da calibração. Existem dois métodos principais utilizados para calcular os intervalos de idade a partir da curva de calibração. O primeiro método foi chamado de método de intercepção porque pode ser feito através do desenho de intercepções em um gráfico (a curva), gerando um intervalo. O segundo método, que é usado com mais frequência, é chamado de método de probabilidade. Requer um computador, uma vez que os cálculos são mais complicados. Este dá o intervalo de tempo, a partir do grau de confiabilidade. Existem vários programas de calibração disponíveis para isto (utilizam estatística bayesiana), incluindo o programa OxCal e CALIB, que são executados em plataformas e versões online.

Capítulo 4. Materiais e métodos

Neste capítulo serão descritas as espécies de árvores utilizadas no trabalho, o tratamento realizado nas amostras a fim de convertê-las na forma conveniente para técnica de datação, o método de espectrometria de massa com aceleradores (AMS), além do software e modelo utilizado no tratamento dos dados.

4.1 Árvores utilizadas para o estudo

Nenhum dado de árvores crescidas no Brasil foi incluído na construção das curvas de calibração até o momento. Além disso, existem poucos estudos de radiocarbono para validação de espécies de árvores no Brasil para construção de cronologias, um exemplo que pode ser citado foi feito para esta finalidade utilizando a espécie de *Araucaria angustifolia* na região do estado de Minas Gerais (SANTOS et al., 2015) e outras espécies da floresta amazônica (LINARES et al., 2017). Porém, no Brasil temos estudos que utilizam a dendrocronologia para estudar a variação climática e impactos ambientais nesta região tropical. Apesar da região dos trópicos possuírem uma grande diversidade de espécies de árvores, a maioria não é adequada para a dendrocronologia (COOK e KIRIUKSTIS, 1989). Os requisitos para que uma espécie seja viável para a construção de cronologias a partir de anéis de crescimento são:

- a. Apresentar um crescimento radial anual, por meio da atividade e inatividade do crescimento que é induzida por algum fator climático ou ambiental;
- b. Os anéis formados serem de crescimento distinto e visíveis macroscopicamente, permitindo demarcações claras das zonas de crescimento formadas em cada ano;
- c. Variáveis de crescimento com consistência medida entre uma mesma árvore e entre árvores de uma mesma região (sítio), que possibilita a construção de cronologias por *cross-dating* (STAHLE et al., 1999).

Até agora, o principal mecanismo que mostrou ser capaz de induzir a formação de anéis anuais distintos e sincronizados em espécies tropicais foi a sazonalidade bem definida das precipitações (BRIENEN, SCHÖNGART e ZUIDEMA, 2016; DÜNISCH et al., 2002; STAHLER et al., 1999). No período de seca o estresse hídrico cessa a atividade cambial e, quando a árvore volta a crescer, uma camada distinta de madeira (com novas células) é formada (BRIENEN, SCHÖNGART e ZUIDEMA, 2016; FRITTS, 1976). Inundações podem gerar condições anaeróbicas que acarretam respostas fenológicas como deciduidade das folhas e a formação de anéis anuais anatomicamente distintos (SCHÖNGART *et al.*, 2002; WORBES, 1997). Os eventos como inundações e sazonalidade de chuvas, além de promoverem a formação de anéis distintos, ocasionam, em condições de estresse, modificações nas estruturas anatômicas (**Figura 4.1**) ao longo da vida das árvores (BRAUNING et al., 2016; SCHWEINGRUBER, 1983).

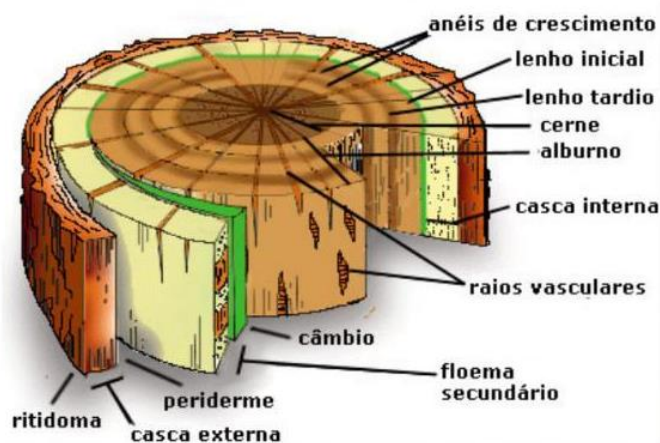


Figura 4.1 Estrutura anatômica do caule. Fonte: <http://www.ebah.com.br/content/ABAAAAppcAF/microscopia-coniferas>

A seguir, as árvores utilizadas neste trabalho serão apresentadas. Com a colaboração de especialistas em dendrocronologia da Universidade de São Paulo (USP) e Universidade Federal de Lavras (UFLA), foi possível estabelecer a cronologia das espécies de *Hymenaea courbaril* e *Cedrela fissilis*. Posteriormente, essa cronologia foi utilizada para a validação do crescimento anual dos anéis e reconstrução do reservatório atmosférico de radiocarbono para a região de estudo.

4.1.1 *Hymenaea courbaril*

Nome Popular: Jatobá

Nome Científico: *Hymenaea courbaril*

Família: Fabaceae

Altura média: 15-20 metros

Informações:

A árvore utilizada no presente trabalho cresceu em uma floresta tropical sazonalmente seca, na região de Terra Ronca Parque localizado no município de São Domingos, estado de Goiás (**figura 4.2**). Foi amostrado para este trabalho 1 indivíduo desta espécie com colaboração de pesquisadores da USP. Essa espécie de árvore já havia sido estudada em um trabalho anterior, que utilizou incrementos de 19 indivíduos amostrados para o estudo. Os anéis foram identificados, medidos, e datados dendrocronologicamente. A cronologia foi estabelecida com 17 indivíduos, e foi correlacionada com o clima local e regional (LOCOSSELLI et al., 2016). O estudo tinha o objetivo de observar as mudanças climáticas do ambiente e como elas afetam o crescimento das árvores.

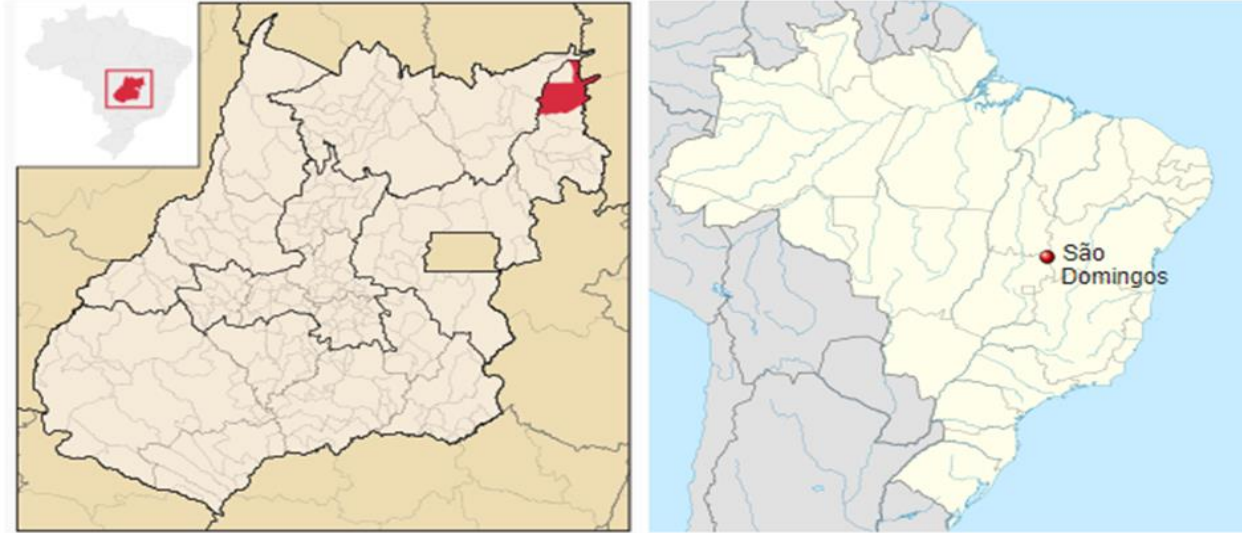


Figura 4.2 Município de São Domingos localizado em Goiás, Brasil.

O local onde a árvore foi coletada tem baixa precipitação anual e longos períodos de seca. Sendo a disponibilidade de água o principal fator restritivo do crescimento desta espécie na região do centro do Brasil. O estresse ao qual a árvore é submetida devido a sazonalidade das chuvas é o motivo principal para a formação dos anéis anuais. *H. courbaril* é considerada uma espécie *brevi-deciduous* com base na troca de todas as folhas durante um período curto da estação seca (para mais informações, veja LEE e LANGENHEIM, 1975, LOCOSSELLI et al., 2016).

Na literatura, pesquisas afirmam que esta espécie tem a formação de anéis anuais (LUCHI 1998; WESTBROOK et al., 2006; LISI et al., 2008) e foi usada com sucesso em um estudo dendrocronológico anterior (LOCOSSELLI et al., 2013).

Com o objetivo de verificar seu crescimento anual através da incorporação do radiocarbono atmosférico, foi amostrado para este trabalho 1 indivíduo desta espécie, com anéis correspondentes aos anos de **1840, 1850, 1860, 1890, 1900, 1910, 1958, 1960, 1963, 1965, 1970, 1975, 1980**. Estes foram escolhidos por observações nas curvas de calibração SHCal13 e Bomb13SH 1-2 nos pontos de inflexão e ambigüidades.

Outro trabalho com a mesma finalidade, utilizou esta espécie para validação do crescimento anual, o disco de anéis foi coletado perto da cidade de Davi, Panamá. A comparação dos valores $\Delta^{14}\text{C}$ em anéis de crescimento com os valores atmosféricos de $\Delta^{14}\text{C}$ sugerem que os anéis eram anuais nesta região provavelmente associados à estação seca anual no Panamá (WESTBROOK et al., 2006).

4.1.2 *Cedrela fissilis*

Nome popular: Cedro

Nome científico: *Cedrela fissilis*

Família: Meliaceae

Altura média: 10-25 metros

Informações:

O indivíduo amostrado para este trabalho cresceu em floresta tropical sazonalmente seca, no município de Montalvânia, estado de Minas Gerais (MG) (**figura 4.3**). A espécie de *Cedrela fissilis* tem uma ocorrência freqüente nesta região e apresenta todos os requisitos para os estudos dendrocronológicos. A sazonalidade das chuvas induz demarcações anuais dos anéis de crescimento (MARCATI, ANGYALOSSY e EVERT; 2006). Um indivíduo foi amostrado para este trabalho em colaboração com pesquisadores da UFLA. A cronologia foi estabelecida pela técnica de dendrocronologia utilizando 152 árvores do município de Montalvânia - MG e 26 no Parque Nacional Cavernas do Peruaçu, no município de Januária – MG (PEREIRA et al. 2018). Os anéis amostrados correspondem aos anos de **1958, 1960, 1963, 1965, 1970, 1975, 1980** e casca (que correspondem às idades de **2014, 2015 e 2016**).



Figura 4.3 Município de Montalvânia localizado em Minas Gerais, Brasil.

No trabalho de Baker et al. 2017, foi utilizada a datação de carbono 14 e a curva do pico da bomba com o objetivo de testar o crescimento anual da Cedrela e os fatores que controlam a formação do anel em quatro locais da América do Sul (BAKER et al., 2017). Na Bolívia, Equador e Venezuela os anéis de crescimento anuais se mostraram confiáveis, enquanto que as árvores do Suriname formavam regularmente dois anéis de crescimento por ano.

É necessário assim considerar que mesmo que uma determinada espécie apresente anéis anuais em uma região, isso não implica que os anéis sejam formados anualmente em árvores crescendo em outros locais. Estudos realizados em locais novos nos trópicos requerem primeiro uma validação da natureza anual dos anéis das árvores independentemente de como as espécies estudadas se comportam em outras localizações (BAKER et al., 2017). A datação por carbono 14 utilizando a curva do pico da bomba pode ser utilizada como um traçador fundamental para testar a validação do crescimento anual dos anéis.

4.2 Preparação das amostras no LAC-UFF

Para que as amostras possam ter sua razão isotópica medida é necessário que elas sejam convertidas a uma matriz específica, no caso, o grafite. Para tal, estas devem ser preparadas com protocolo específico para o tipo de material. No laboratório de radiocarbono da UFF (LAC-UFF), a técnica de datação utilizada é o AMS (Espectrometria de Massa com Aceleradores). Como as amostras utilizadas neste trabalho são constituídas de madeira (material orgânico), será apresentado o protocolo usual para amostras orgânicas mais o adicional do protocolo específico para o caso de anéis de crescimento. É importante mencionar que além de preparar e medir amostras de idade desconhecida, é fundamental que se tenha controle da qualidade do processo e para isto são preparadas amostras de fundo, referência (padrão) e controle. As amostras de fundo têm o objetivo de avaliar as contagens originadas por impurezas agregadas durante a preparação no laboratório ou falsos positivos referentes à eletrônica do equipamento. As amostras de referência e padrão são amostras cujas idades são conhecidas, e que permitem verificar a contaminação, durante cada etapa do processo de preparação, além de servirem para normalização dos dados.

4.2.1 Pré-tratamento físico

Este primeiro passo consiste em retirar todos os materiais que, visivelmente, não façam parte da amostra ou mesmo a superfície do material que possa ter sido contaminada pelo contato com outras substâncias (exemplos: cola, tinta de caneta). O pré-tratamento é realizado com raspagem da superfície do material, com ajuda de um bisturi. E ainda pode ser utilizada água ultra pura (H_2O UP, água deionizada e livre de impurezas) para lavagem do material. Esse passo é importante, pois deve-se ter muito cuidado para obter o carbono original, e por isso, deve-se remover os átomos de carbono que estiverem aderidos à superfície da amostra. Também se estima a quantidade de amostra para produzir 1 mg de grafite ao final de todos os processos. No

caso deste trabalho, não foi necessário fazer raspagem pois não havia contaminantes visíveis, apenas foi feita a lavagem das amostras com água ultra pura. Com o auxílio de um bisturi, o material foi cortado (**figura 4.4**) e pesado utilizando uma balança de precisão (**figura 4.5**). Para o protocolo de preparação de amostras de madeira é necessário utilizar massas entre 20 e 40 mg. Todos processos são feitos com utilização de luvas sem amido, sempre com o objetivo de não contaminar amostras. Após a pesagem, as amostras são colocadas em tubos de ensaio individuais.



Figura 4.4 Corte do anel



Figura 4.5 Balança de precisão.

4.2.2 Pré-tratamento químico

Após o pré-tratamento físico, o pré-tratamento químico se faz necessário. Este tem o objetivo de eliminar átomos de carbono que tenham aderido à amostra posteriormente a sua morte e que não representam a idade real desta (HEDGES et al. 1989). Portanto este passo é fundamental para se obter uma idade fidedigna a época em que se quer datar.

Seguindo o protocolo para amostras orgânicas, a extração do carbono original é realizada através do tratamento denominado Ácido - Base - Ácido (**ABA**). Nesta etapa, as amostras colocadas em tubos de ensaio de 13 mm sofrem reação com a adição de ácido clorídrico (HCl 1,0 M), inserido com auxílio de uma pipeta descartável de aproximadamente 3 ml durante 2 horas a 90°C (**figura 4.6.A**). Este passo tem o objetivo de remover os carbonatos que façam parte da amostra e pode ser repetido até que o sobrenadante fique transparente. Em seguida é utilizado hidróxido de sódio (NaOH 1,0 M) durante 1h a 90°C (**figura 4.6.B**) também em repetidas vezes até o sobrenadante permanecer límpido (cor de palha clara) com a finalidade de remover ácidos húmicos e fúlvicos que podem ser produzidos devido os processos de decomposição do material. Por fim, outro passo de acidificação, idêntico ao primeiro, é necessário para eliminar a possível contaminação atmosférica moderna introduzida na reação com NaOH (GOH e MOLLOY 1972; HEDGES et al., 1989). Entre os tratamentos com esses reagentes, as amostras são lavadas com H₂O UP e centrifugadas. São utilizadas pipetas individuais para cada uma das amostras para a lavagem e retirada dos reagentes. (**Figura 4.6.C**).



Figura 4.6 Tratamentos ácido (A) e básico (B) e amostras lavadas em H₂O UP (C).

Alguns desses passos demandam muitas horas podendo ser necessário mais do que um dia de tratamentos. Neste caso, deve-se realizar lavagens com H₂O UP e amostra deve ser mantida em ácido clorídrico 0.1M durante a noite (com o objetivo de evitar contaminação através da absorção do CO₂ atmosférico). No dia seguinte, o tratamento prossegue após outras lavagens. Após a última acidificação, as amostras são enxaguadas cinco vezes com H₂O UP. Para a maior parte das amostras orgânicas, o tratamento ABA é suficiente. Mas em alguns casos para obter uma datação mais confiável, pode ser necessário não apenas separar o carbono orgânico e retirar contaminantes externos, mas isolar uma fração específica, abrindo mão do restante da amostra.

No caso dos anéis de crescimento de árvores é crucial que se tenha uma alta precisão retirando o máximo de contaminantes, com isso, é preciso que se isole a celulose através de um processo denominado *bleaching*. A celulose é produzida

durante o crescimento do incremento e é confinada no anel de crescimento sem trocar carbono com a atmosfera (para mais informações ver LEAVITT et al., 1993; HAJDAS et al., 2016). A celulose é extraída utilizando simultaneamente 3 ml de cloreto de sódio 1,0M (NaClO_2) e 3 ml de ácido clorídrico 1,0 M (HCl) a 70 °C durante 3 a 4 horas. A coloração do sobrenadante com a mistura se torna amarelo ouro (**Figura 4.7**). O processo é repetido, até as amostras ficarem brancas, o que acontece em média depois de 2 a 3 vezes (SANTOS et al 2001, 2013; SOUTHON et al., 2010).



Figura 4.7 Processo de *bleaching* para extração da celulose

Após o *bleaching*, as amostras são lavadas várias vezes com H_2O UP até o pH se tornar neutro. As amostras são então colocadas para secar (no banho seco ou estufa) a temperatura de 60° C.

4.2.3 Combustão

Após o pré-tratamento químico, as amostras são colocadas em tubos de combustão. Estes são previamente preparados, utiliza-se 60-70 mg de óxido cúprico (CuO) e 1 fio de prata (Ag) de cerca de 3 mg. Este tubos são de quartzo com cerca de 6 mm de diâmetro externo e 15 cm de comprimento. Tanto os tubos como os reagentes são aquecidos antes do preparo a 900°C por 3 horas para queimar qualquer contaminante orgânico presente.

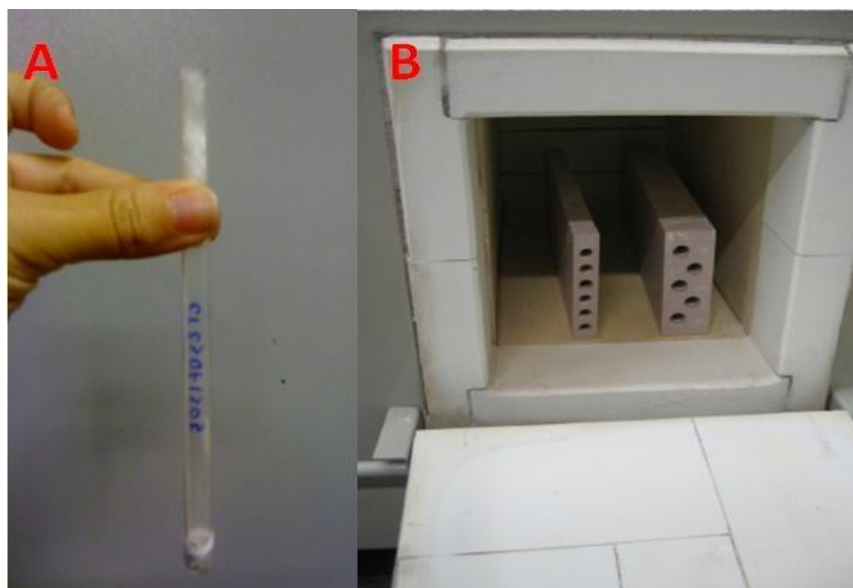


Figura 4.8 Tubo de combustão com amostras, reagentes e lã de vidro (A). Mufla utilizada para combustão (B).

Com as amostras já secas, cerca de 6-7 mg de amostra são inseridas no tubo de combustão. Na extremidade do tubo é colocada lã de vidro (**Figura 4.8.A**). Os tubos são conectados à linha de vácuo e a lã de vidro tem a função de impedir a sucção da amostra. Através da linha, todo CO_2 atmosférico será retirado. A válvula da linha é cuidadosamente aberta para evitar uma diferença abrupta na pressão. Após a leitura no medidor de pressão atingir 10^{-4} Torr, o tubo é selado a vácuo. Nele estarão amostra e reagentes que serão levados a mufla para combustão (**Figura 4.8.B**). O processo de combustão é utilizado para extrair dióxido de carbono de amostras orgânicas, os tubos selados são colocados na mufla a uma temperatura de $900\text{ }^\circ\text{C}$ durante 3 horas. O CuO será um oxidante do processo, já a prata reagirá com os compostos sulfúreos liberados.

4.2.4 Purificação do CO₂

Durante a combustão a amostra libera dióxido de carbono (CO₂), mas podem ser formadas outras substâncias, dependendo da composição do material, além de água por exemplo. Portanto, para realizar o processo de grafitação, é necessário purificar o CO₂. A purificação é feita através da linha de vácuo (MACARIO et al., 2015), (**Figura 4.9**) com armadilhas de temperatura.

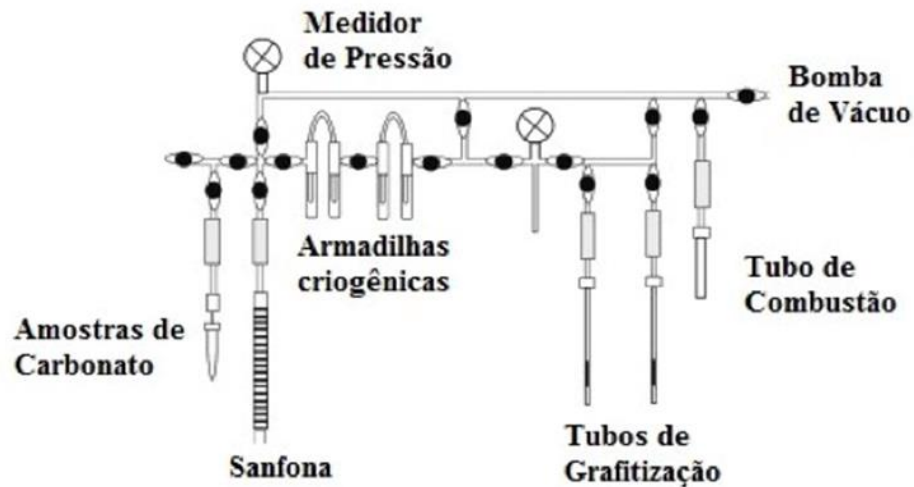


Figura 4.9 Esquema da linha utilizada (ANJOS et al., 2013).

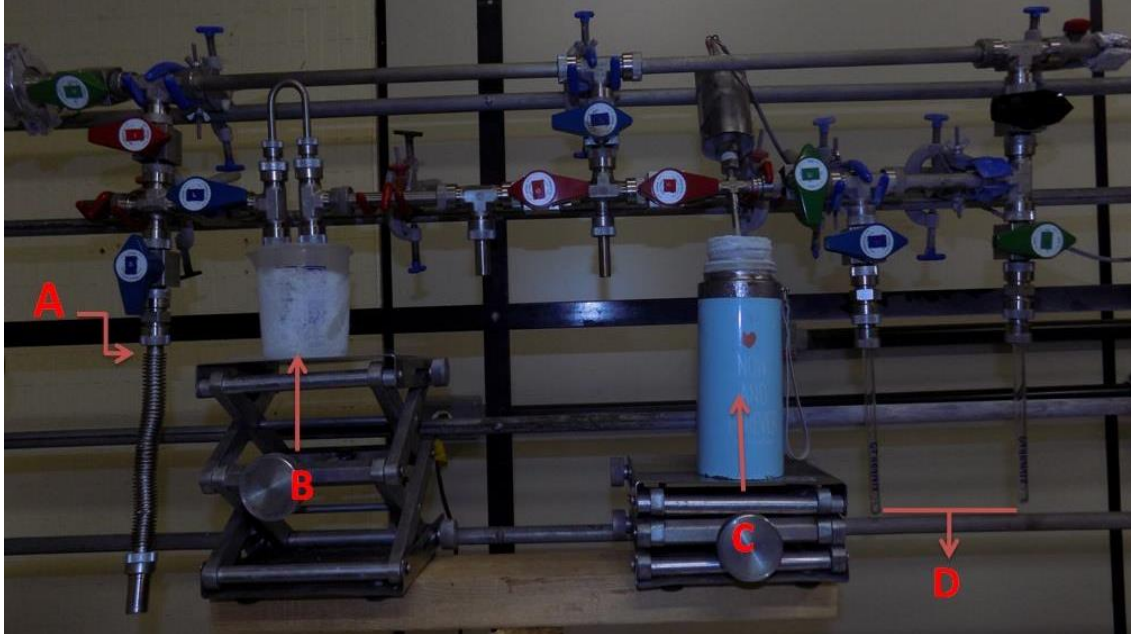


Figura 4.10 Foto da linha. Sanfona onde o tubo de combustão é colocado (A) . Armadilha de temperatura com gelo seco e álcool (B). Armadilha de temperatura com nitrogênio líquido (C). Tubos de grafitação (D).

Os tubos de combustão são inseridos na linha através de uma sanfona (**Figura 4.10.A**). As válvulas são então abertas para que a linha e a sanfona fiquem completamente em vácuo. Para isso, a pressão deve estar menor ou igual a 10^{-4} Torr. Fecham-se algumas seções da linha e o tubo é quebrado dentro da sanfona. A válvula da sanfona é aberta para que o gás aprisionado sofra uma expansão livre, e encontre a primeira armadilha de temperatura.

1º Armadilha de temperatura (Figura 4.10.B): É Colocada uma mistura de álcool e gelo seco, com temperatura de -78°C . Quando o gás passa neste ponto a água (e qualquer outro componente com temperatura de condensação superior a -78°C) presente no tubo será aprisionado na armadilha, enquanto o dióxido de carbono seguirá na linha de vácuo. O gás que seguirá na linha encontrará a segunda armadilha de temperatura.

2º Armadilha de temperatura (Figura 4.10.C): utiliza-se nitrogênio líquido a uma temperatura de -196°C com o objetivo de causar o deslocamento do gás e congelar o dióxido de carbono presente. O restante de gás que pode não ser congelado é

descartado através da abertura da válvula para a bomba de vácuo. Nesta etapa a armadilha é posicionada em um tubo ligado a um medidor de pressão.

Em seguida o dióxido de carbono puro é descongelado, através do aquecimento sofrendo expansão entre as válvulas dentro de um volume conhecido. Tendo sua pressão medida e registrada, para permitir o cálculo da quantidade de CO₂ obtida e que será então convertida em grafite. Nesta etapa é possível fracionar o gás a fim de se obter a quantidade desejada. O gás seguirá para o tubo de grafitização (**Figura 4.10D**). Utilizando novamente a armadilha de nitrogênio líquido. O gás é aprisionado no tubo de grafitização e selado utilizando um maçarico de oxi-acetileno (**Figura 4.11**).

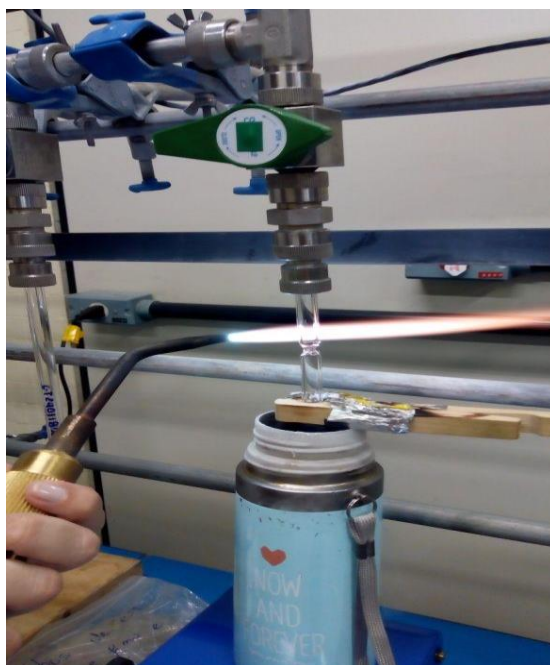


Figura 4.11 Tubo de grafitização sendo selado.

O tubo de grafitização selado é removido e colocado em um bloco dentro da mufla (**Figura 4.12**).

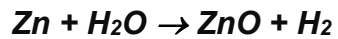
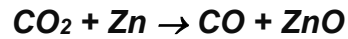
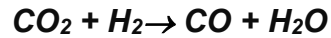


Figura 4.12 Mufla com blocos para conversão do CO_2 para grafite.

4.2.5 Grafitização

O tubo de grafitização é preparado previamente, antes de ser conectado à linha de vácuo. Este é feito de Pirex e possui cerca de 15 cm de comprimento, com 9 mm de diâmetro externo e 7 mm de diâmetro interno. No fundo do tubo são colocados zinco (Zn) e hidreto de titânio (TiH_2) (XU et al., 2007). Há uma protuberância interna que impede que um segundo tubo, nele contido, toque os reagentes. No tubo interno é colocado ferro (Fe) em pó, que funciona como um catalisador para permitir a reação. O tubo é selado e então levado à mufla onde a temperatura deve permanecer em 550°C , durante 7 horas para que as seguintes reações aconteçam e o grafite se forme sobre o ferro, no tubo interno.

Reações na mufla:



4.2.6 Prensagem

O tubo de grafitização é escareado e quebrado, para que o tubo interno contendo a mistura de ferro e grafite seja removido. As amostras são prensadas uma a uma em catodos de alumínio com 1 mm de orifício (**Figura 4.13**). Estes são colocados em uma roda de catodos onde então seguem para medir sua fração isotópica.



Figura 4.13 Catodo prensado e roda de catodos.

4.3 Descrição do aparato experimental

A técnica de Espectrometria de Massa com aceleradores (AMS), diferentemente do método radiométrico convencional, permite a contagem direta dos isótopos ao invés da medida da atividade da amostra (MULLER, 1977). Portanto, há uma redução na quantidade de amostra necessária para datação (de gramas de material para miligramas) e no tempo de medida (minutos ao invés de horas) (MACARIO, 2003; SCHURR, DRUFFEL e TRUMBORE 2016).

No caso do AMS, utiliza-se um espectrômetro de massas acoplado a um acelerador de partículas, com a finalidade de medir diretamente a concentração isotópica em uma amostra de carbono através da separação e contagem dos isótopos ^{14}C , ^{13}C e ^{12}C . A técnica de espectrometria se baseia no fato de que uma partícula carregada, na presença de um campo magnético \mathbf{B} transversal ao seu movimento, sofre deflexão de sua trajetória em função da sua massa M . Os íons de carga q são extraídos de uma amostra e acelerados com determinada energia cinética E através do feixe produzido, e são direcionados a um campo magnético uniforme. O raio de curvatura r , do qual a partícula é desviada é função desses parâmetros:

$$\frac{ME}{q^2} \propto (Br)^2 \quad (4.2)$$

Para permitir a separação dos isótopos por massa é preciso utilizar energias da ordem de MeV, obtidas em aceleradores de partículas desenvolvidos para o estudo da Física Nuclear mas adaptados para AMS ou aceleradores fabricados para esta finalidade. Espectrômetros de massa convencionais medem as correntes em copos de Faraday, devido sua baixa energia não é possível detectar o ^{14}C por isso utiliza-se o AMS.

Após a separação dos isótopos abundantes (^{12}C e ^{13}C) suas correntes são medidas em copos de Faraday, enquanto que o isótopo de ^{14}C é contado em átomos individuais em detector de barreira de superfície. Assim é determinada a concentração isotópica.

O sistema AMS (**Figura 4.14**) consiste, basicamente, de uma fonte de íons, um injetor magnético, um acelerador de partículas acoplado com *stripper*, analisadores magnéticos e eletrostáticos e um detector.

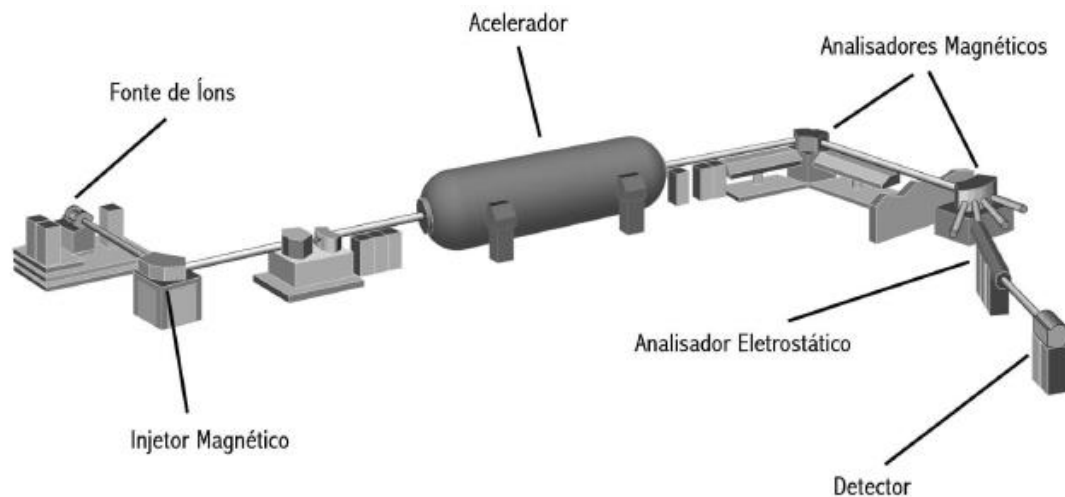


Figura 4.14 Sistema AMS (ELMORE et al., 1997).

A seguir serão descritas as etapas e a função de cada parte do equipamento.

4.3.1 Fonte de íons:

Os catodos são colocados em um mostrador na fonte de íons. Através do bombardeio de íons positivos do céσιο o feixe de C^- (íons negativos) é extraído da amostra. A fonte de íons usada para emissão do ^{14}C é negativa porque o ^{14}N , que pode ser um isótopo contaminante na detecção, não forma íons negativos (LITHERLAND, 1980). Este tipo de fonte é do tipo *sputter* (MIDDLETON, 1983) pois tem íons negativos ejetados devido ao bombardeio de íons positivos de um elemento pesado. O céσιο é utilizado por ser alcalino (fácil de produzir íons positivos) e pesado com alta seção de choque. O reservatório contendo céσιο é aquecido, produzindo vapor, que é jogado numa superfície de um eletrodo metálico ionizador, dando origem a um feixe de Cs^+ . Através de um campo eletrostático o feixe é focalizado num pequeno ponto de dentro da amostra em forma de grafite contida no catodo. Átomos de carbono são então arrancados da amostra gerando um feixe negativo que será acelerado em sentido contrário (Figura 4.15). Este feixe segue para o injetor magnético.

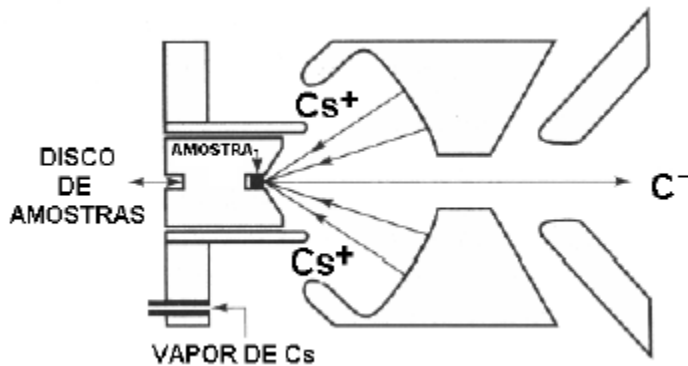


Figura 4.15 Fonte de Íons (MIDDLETON, 1983).

Utiliza-se um sistema giratório na roda de catodos que permite posicionar a amostra exatamente no ponto de foco do feixe de Cs^+ . Enquanto acontece uma medida as demais amostras ficam isoladas em vácuo. Trocadas uma a uma em ciclos, as amostras são substituídas sem interromper o funcionamento da fonte de íons e do acelerador.

4.3.2 Injetor magnético:

Após o feixe ser extraído, o injetor magnético é responsável pela seleção dos íons que devem entrar no acelerador em função de sua massa utilizando para isso um campo magnético. Ao passar por ele o feixe é defletido do ângulo determinado pelo seu valor de ME/q^2 , sendo E a energia do feixe, q sua carga e M a massa de cada íon. Ajustando a energia do feixe pode-se fazer a separação de massa dos isótopos. De acordo com o ajuste os outros íons serão defletidos por ângulos diferentes e não entrarão no tubo acelerador. Ajustando novamente pode escolher outro íon e descartar os demais. Automatizando-se uma seqüência de ajustes do imã pode-se trocar de isótopo ao passo que se faz a medida. Porém, para serem direcionados simultaneamente para o acelerador um deles é selecionado pelo campo e outro é ajustado por um conjunto de lentes de óptica iônica, a injeção pode ser seqüencial ou simultânea dependendo somente do equipamento utilizado. O inconveniente da injeção de feixe é a entrada de íon de massas que podem ser semelhantes ao selecionado, sendo também injetados no acelerador. Este problema pode ser resolvido com o uso de um *stripper*.

4.3.3 Tubo acelerador e *Stripper*:

No tubo acelerador, o feixe de íons ganha energia necessária para a quebra das moléculas presentes no feixe e a separação das massas no analisador magnético para permitir a discriminação de isóbaros e isótopos. Esta energia do feixe é adquirida pois partículas carregadas são aceleradas quando sujeitas a uma diferença de potencial elétrico. O acelerador então fornece energia ao feixe de íons proporcionalmente à sua carga e à diferença de potencial. O *stripper* (Figura 4.16) está acoplado ao acelerador e é constituído de uma câmara de argônio, este tem a finalidade de quebrar íons moleculares indesejados, pois são isóbaros como, por exemplo, ${}^7\text{Li}_2$, ${}^{12}\text{CH}_2$, ${}^{13}\text{CH}$ que

podem ser confundidos com o ^{14}C . Ao retirar elétrons dos íons incidentes, o feixe passa a ter estado de carga positivo.

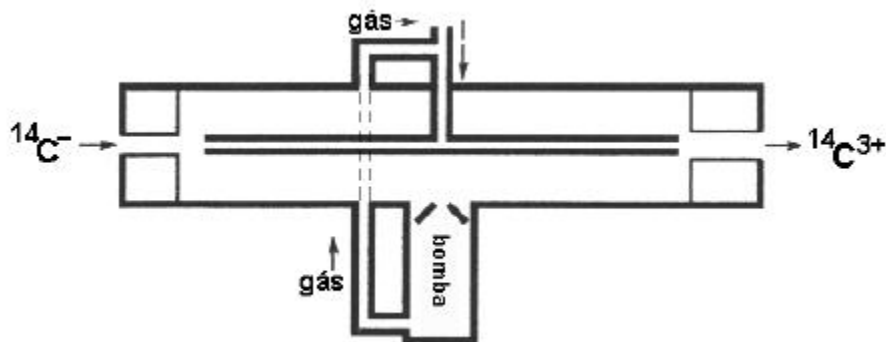


Figura 4.16 Stripper (BONANI et al., 1990).

4.3.4 Analisador magnético:

Os íons saem do *stripper* com vários estados de carga possíveis devido à interação com o argônio. No analisador magnético é possível escolher um dado estado de carga de modo a otimizar a intensidade do feixe e minimizar a interferência de isóbaros moleculares que possam ser confundidos com os íons que se deseja medir. Alguns aceleradores como o *single stage* utilizam o estado de carga +1, o tipo Tandem utiliza o estado +3 (PURSER et al, 1977; SCHURR, DRUFFEL e TRUMBORE 2016). Após a eliminação da interferência, o feixe selecionado segue para detecção do isótopo.

4.3.5 Copo de Faraday:

O feixe estável é selecionado e a corrente é medida num copo de Faraday. Esse sistema funciona como um detector projetado para capturar partículas carregadas provenientes do feixe de íons, o copo metálico em vácuo faz a captura e gera uma corrente elétrica resultante que pode ser medida e usada para determinar o número de

átomos que atinge o copo. Esse detector mede apenas a intensidade da corrente do feixe. Na técnica AMS precisa-se obter a relação entre o número de átomos de ^{14}C e de ^{13}C ou (^{12}C), presentes na amostra, esse dispositivo é utilizado para detectar os isótopos estáveis.

4.3.6 Detector de barreira de superfície:

Este detector do tipo barreira tem a propriedade de produzir um pulso que é proporcional a energia do íon que atinge o detector, enquanto uma câmara de ionização distingue os íons pelo número atômico. Ele faz a contagem do ^{14}C que atinge a barreira.

Todo o percurso do feixe e os parâmetros de cada componente do sistema são controlados através de computador. As medidas são feitas em ciclos variando a energia do feixe de modo a obter as correntes dos isótopos estáveis e as contagens do isótopo de ^{14}C , e assim determinar a concentração isotópica. O processo é repetido por cerca de 1500 vezes para alcançar boa estatística. Os níveis de fundo medidos são subtraídos dos resultados. A concentração isotópica é calculada tanto para a amostra desconhecida quanto para a amostra padrão. O resultado final é a razão entre a concentração isotópica medida para a amostra desconhecida e aquela para a amostra padrão. O fracionamento isotópico é corrigido na análise computacional dos dados. Com isso a idade convencional de radiocarbono é obtida.

4.4 Software e modelo *tree ring*

Como dito anteriormente, as idades de radiocarbono não correspondem as idades de calendário e por isso devem ser corrigidas através de curvas de calibração. Essas curvas podem ser acessadas por softwares produzidos para este fim. No caso das amostras deste trabalho, foi utilizado o software OxCal (RAMSEY, 2009a; RAMSEY e

LEE, 2013). O programa OxCal destina-se a fornecer a calibração e análise de radiocarbono de informações cronológicas arqueológicas e ambientais. Ele emprega uma estrutura estatística bayesiana na análise. Esta permite que informações prévias sobre as amostras sejam incorporadas na calibração da idade de radiocarbono. Com isso, o cálculo das distribuições de probabilidade tanto de uma seqüência cronológica ou de idades individuais leva em consideração informações a priori. A estatística bayesiana difere da estatística clássica, pois o conhecimento prévio e os pressupostos são expressos explicitamente no cálculo da probabilidade, ao contrário de ser aplicado antes da manipulação estatística (WALKER, 2005).

O teorema de Bayes pode ser expresso como:

$$p(\mathbf{t}|\mathbf{y}) = p(\mathbf{y}|\mathbf{t})p(\mathbf{t})/p(\mathbf{y}) \quad (4.3)$$

Onde \mathbf{t} é o conjunto de parâmetros e \mathbf{y} são as observações ou medições (informação a priori). Temos então $p(\mathbf{t})$ como a estimativa de \mathbf{t} sem o conhecimento de \mathbf{y} , $p(\mathbf{y}|\mathbf{t})$ como probabilidade da medição de um dado parâmetro \mathbf{t} dado \mathbf{y} , $p(\mathbf{t}|\mathbf{y})$ é a probabilidade condicional, probabilidade de \mathbf{t} dado que \mathbf{y} ocorreu. Já $p(\mathbf{y})$ é uma função de normalização.

Com a estatística bayesiana na análise é permitido inserir os pressupostos antes de se obter os resultados das idades de calendário. Um dos pressupostos em que pode ser considerado é de que a cronologia pode ser dividida em eventos. Por exemplo, uma fase de atividade em um sítio arqueológico, ou um período de deposição em um sedimento, estes são delimitados por um evento de início e um evento final. Também é possível correlacionar amostras diferentes no mesmo contexto estando em fase. Ou por conhecimento prévio obrigar uma a ser anterior a outra. A idade de corte de uma árvore, por exemplo, pode ser considerada como uma condição de contorno onde sua idade não pode ser posterior à data corte. Todos os exemplos citados podem mudar a distribuição de probabilidade das idades calibrados medidas. Uma discussão completa sobre a calibração de idades de radiocarbono pode ser encontrada em Ramsey (2009).

Para a calibração das idades dos anéis de árvores é possível utilizar o modelo *tree-ring sequence*. Este modelo permite uma seqüência cronológica e, além disso, é possível inserir as informações prévias dos anos de crescimento entre os anéis, estabelecendo uma melhor distribuição de probabilidades das idades. O modelo de seqüência de anéis de árvores pode ser inserido com o comando *D_Sequence*. Esse comando é utilizado por considerar o exato intervalo de tempo entre dois pontos conhecidos:

$$t_{i+1} = t_i + g_i \quad (4.4)$$

Para todo i que satisfaz $a \leq i < b$, onde g_i é o intervalo (*gap*) entre um ponto e o outro. Nesse caso, a única variável independente é o início da seqüência t_a . Se a priori t_a é uniforme, a probabilidade posterior é:

$$p(t|y, g) \propto p(y|t(t_a, g)) \quad (4.5)$$

No OxCal também é possível inserir idades de calendário e simular as possíveis medidas de radiocarbono que representariam aquela idade. Esta simulação pode ser feita através do comando *R_simulate*. Como exemplo do uso do modelo de anéis de árvores, foi utilizado o *R_simulate* para algumas idades dos anéis datados dendrocronologicamente (1840, 1850, 1860, 1890, 1900 e 1910) e a calibração foi feita com a curva SHCal13 primeiramente sem o modelo. Na **figura 4.17** tem-se um multiplot que mostra o resultado da distribuição. Devido ao efeito Suess para os anos citados, existem muitos pontos de ambigüidades e com isso as idades podem estar em qualquer intervalo mostrado na distribuição. Para esses mesmos anos (1840, 1850, 1860, 1890, 1900 e 1910) foi utilizado na **figura 4.18** o modelo seqüencial de anéis de árvores (*tree ring*). Com este modelo é possível observar no multiplot que as distribuições seguem valores mais localizados e distintos, pois agora é considerado o *gap* entre os anéis.

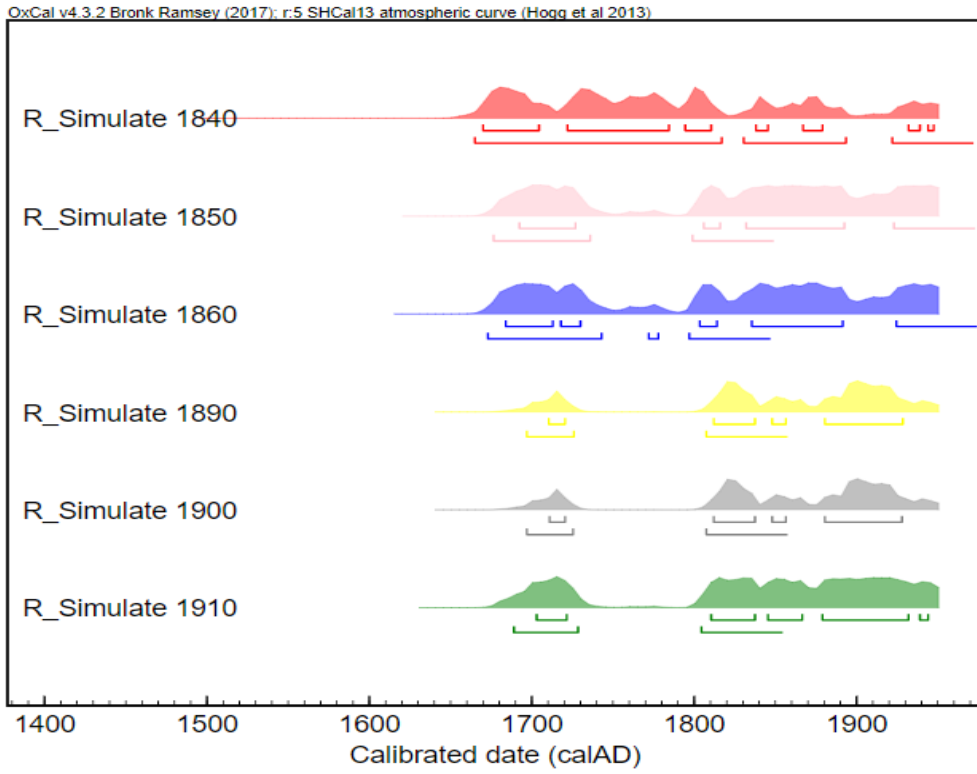


Figura 4.17 Calibração das idades utilizando curva SHCal13 e software OxCal v4.3 (RAMSEY, 2009; HOGG et al 2013).

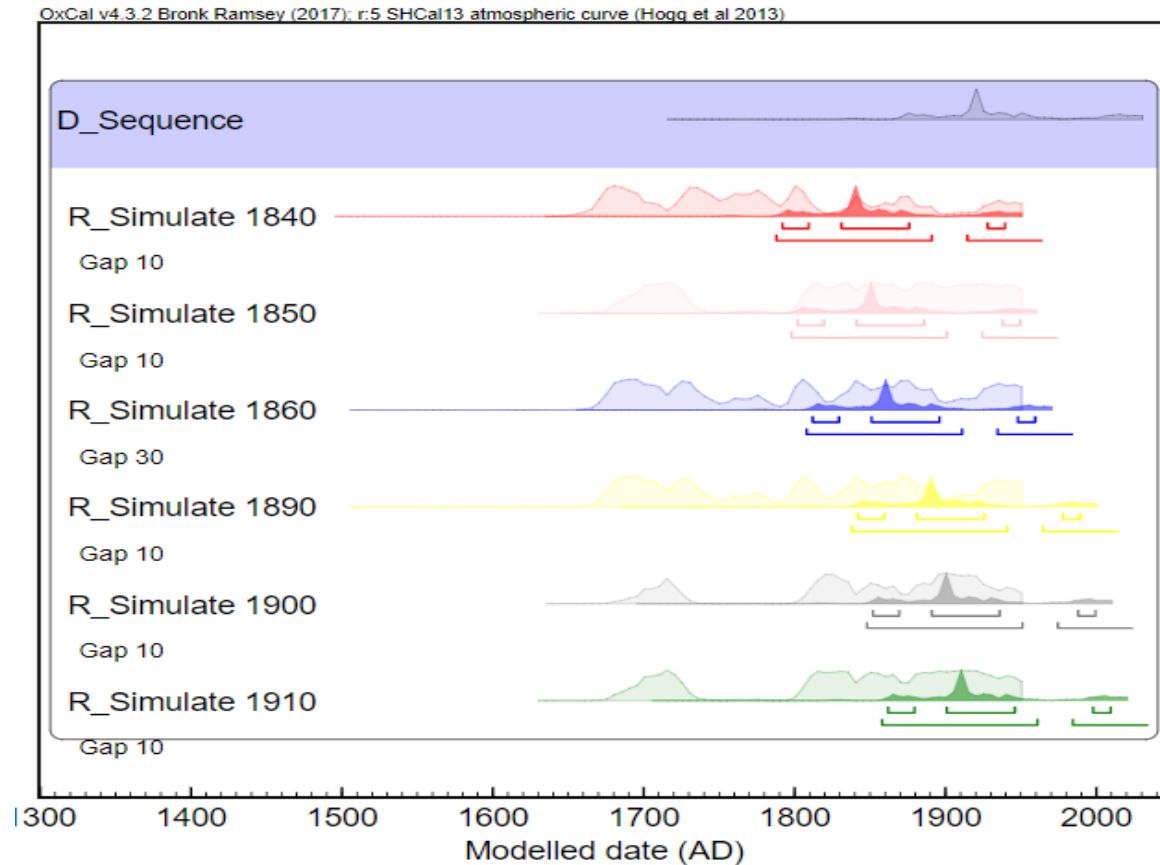


Figura 4.18 Calibração com modelo de anéis de árvores utilizando curva SHCal13 e software OxCal v4.3 (RAMSEY, 2009; HOGG et al, 2013).

No caso do pico da bomba, a curva tem ambigüidades devido ao acréscimo e decréscimo da fração do carbono 14 na atmosfera devido aos testes nucleares. Na **figura 4.19** foi utilizado o *R_Simulate* com o modelo de anéis de árvores, no multiplot é possível verificar que, exclui-se todos os possíveis pontos de ambigüidades e a distribuição de probabilidade das idades apresentam uma maior precisão estatística. Com a curva do pico da bomba é possível fazer uma validação do crescimento anual de determinada espécie de árvore. Visto que os anéis desta absorvem a fração moderna do carbono, eles devem apresentar a variação correspondente ao pico da bomba em seus registros.

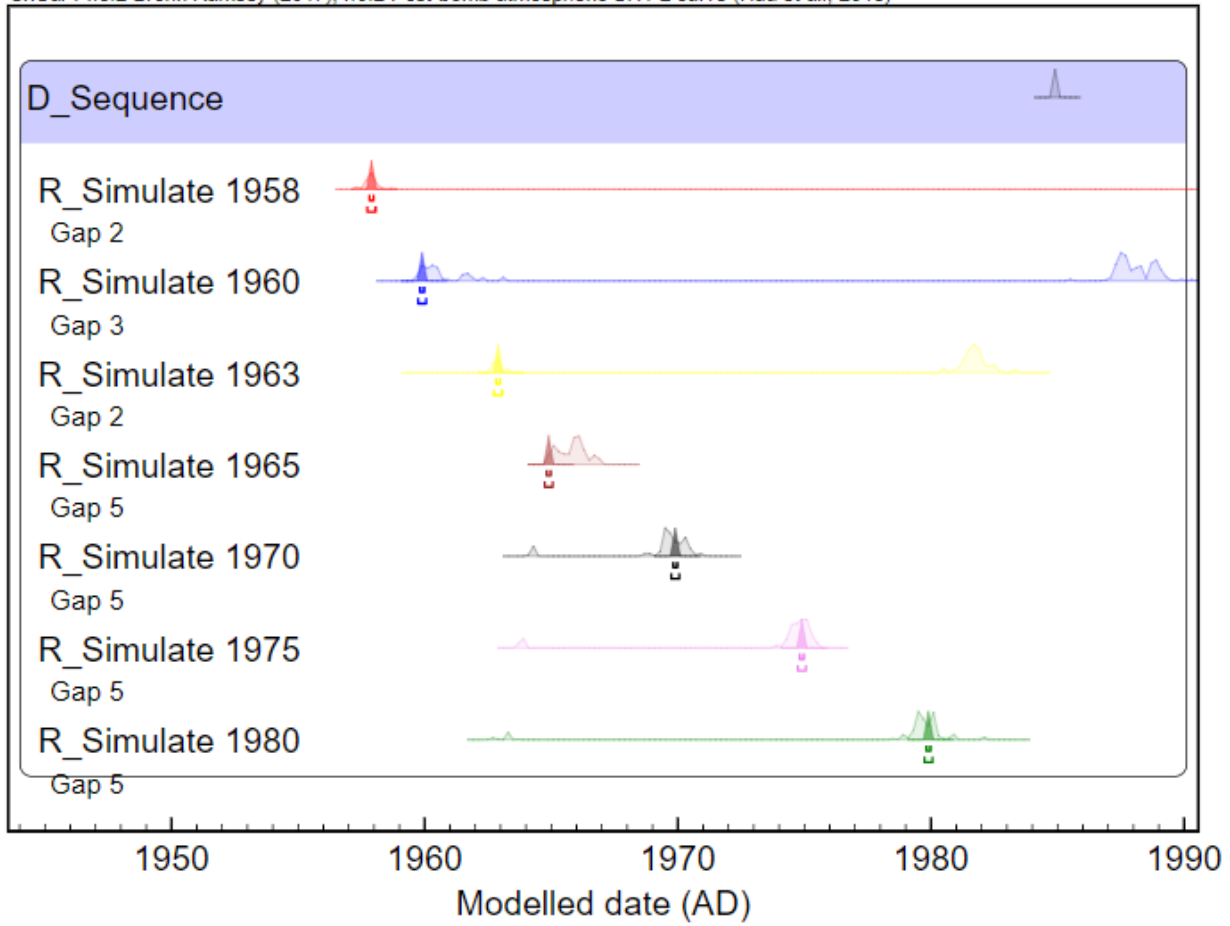


Figura 4.19 Calibração com modelo de anéis de crescimento de árvores utilizando curva do pico da bomba e software OxCal v4.3 (RAMSEY, 2009; HUA et al, 2013).

Capítulo 5. Resultados e discussões

Com o objetivo de validar o crescimento anual dos anéis, as amostras preparadas no Laboratório de Radiocarbono da UFF foram prensadas em catodos e medidas no CAIS na Universidade da Georgia, EUA (CHERKINSKY et al., 2010). Na **tabela 5.1** abaixo encontram-se o código do laboratório LAC-UFF, as idades datadas por dendrocronologia o percentual de carbono moderno (pMC) e suas respectivas incertezas para o cedro (*Cedrela fissilis*). Na **tabela 5.2** estão as respectivas informações para o jatobá (*Hymenaea courbaril*). Os percentuais de carbono moderno não foram calibrados.

Tabela 5.1 Dados do cedro

<i>Cedrela fissilis</i>			
Código LAC	Dendrocronologia (AD)	pMC	Incerteza
17P53A01-x	1958	110.02	0.42
17P53A02	1960	119.97	0.40
17P53A03	1963	128.55	0.40
17P53A04-x	1965	163.72	0.57
17P53A05	1970	150.41	0.40
17P53A06-x	1975	140.31	0.47
17P53A07	1980	127.70	0.38
17P53A08	Casca (2014,2015,2016)	104.10	0.32

Tabela 5.2 Dados do Jatobá

<i>Hymenaea courbaril</i>			
Código LAC	Dendrocronologia (AD)	pMC	Incerteza
17P11A02	1840	97.85	0.31
17P11A04-X	1850	98.45	0.30
17P11A05-X	1860	97.60	0.28
17P11A08-Y	1890	98.25	0.29
17P11A10-X	1900	98.78	0.29
17P11A12-X	1910	98.65	0.29
17P11A18-X	1958	99.93	0.29
17P11A19-X	1960	99.44	0.29
17P11A20	1963	99.48	0.30
17P11A21-Y	1965	99.56	0.29
17P11A22	1970	98.38	0.31
17P11A23-X	1975	98.82	0.29
17P11A24-X	1980	98.62	0.29

Observando as duas tabelas de forma a comparar os valores do pMC medidos correspondente ao mesmo ano estabelecido pela dendrocronologia observamos valores discrepantes entre elas. É sabido que as árvores cresceram em ambientes sazonalmente secos, o que favorece o crescimento anual dos anéis. Embora as regiões de crescimento sejam distintas, elas são próximas, sendo o jatobá proveniente da região de Terra Ronca, parque localizado no estado de Goiás, e o cedro do município de Montalvânia, em Minas Gerais. Como as espécies são diferentes, suas funções fotossintéticas e respostas dos anéis em meio às mudanças climáticas como períodos de precipitação e secas podem ser diferenciadas. Além disso, pesquisas mostram que a principal causa de anéis anuais bem definidos são as oscilações anuais de precipitação e seca (BRIENEN, SCHÖNGART e ZUIDEMA, 2016; DÜNISCH et al., 2002; STAHLÉ et al., 1999). É sabido que as duas espécies sofrem com o estresse hídrico causado pelo clima sazonal seco, mas para confirmar o crescimento anual era necessário um marcador confiável para validação. Felizmente, a curva do pico bomba

funciona como um traçador para variados reservatórios e, no ambiente terrestre, as árvores registram na celulose a concentração de carbono absorvida à medida que incorporam em seus anéis.

Com isso, foram utilizados anéis que correspondem ao período pós 1950 para calibração. Pois neste período existe um aumento abrupto da concentração do isótopo radioativo de carbono devido aos testes nucleares. Através da comparação da concentração isotópica medida nos anéis com os valores correspondentes da curva, é possível estudar e avaliar o crescimento anual dessas espécies. O Brasil concentra-se na maior parte (93%) no hemisfério sul, inclusive as regiões de estudo, por isso foi utilizada a curva do pico da bomba SHzone1-2 para calibração dos índices de pMC medidos.

Os resultados das concentrações isotópicas dos anéis de crescimento do tronco do cedro (**tabela 5.1**) foram calibrados (**figura 5.1**) com a curva do pico da bomba SHzone1-2 utilizando o software OxCal v4.3 (RAMSEY, 2009; HUA et al., 2013). Nesta calibração não foi considerada nenhuma informação a priori. Na figura é possível observar o plot dos resultados calibrados na curva, com os pontos de interceptação e as respectivas distribuições de probabilidade das idades de crescimento dos anéis. Na **figura 5.2** temos o multiplot dessas distribuições em idades de calendário. Os códigos do programa estão no **apêndice**.

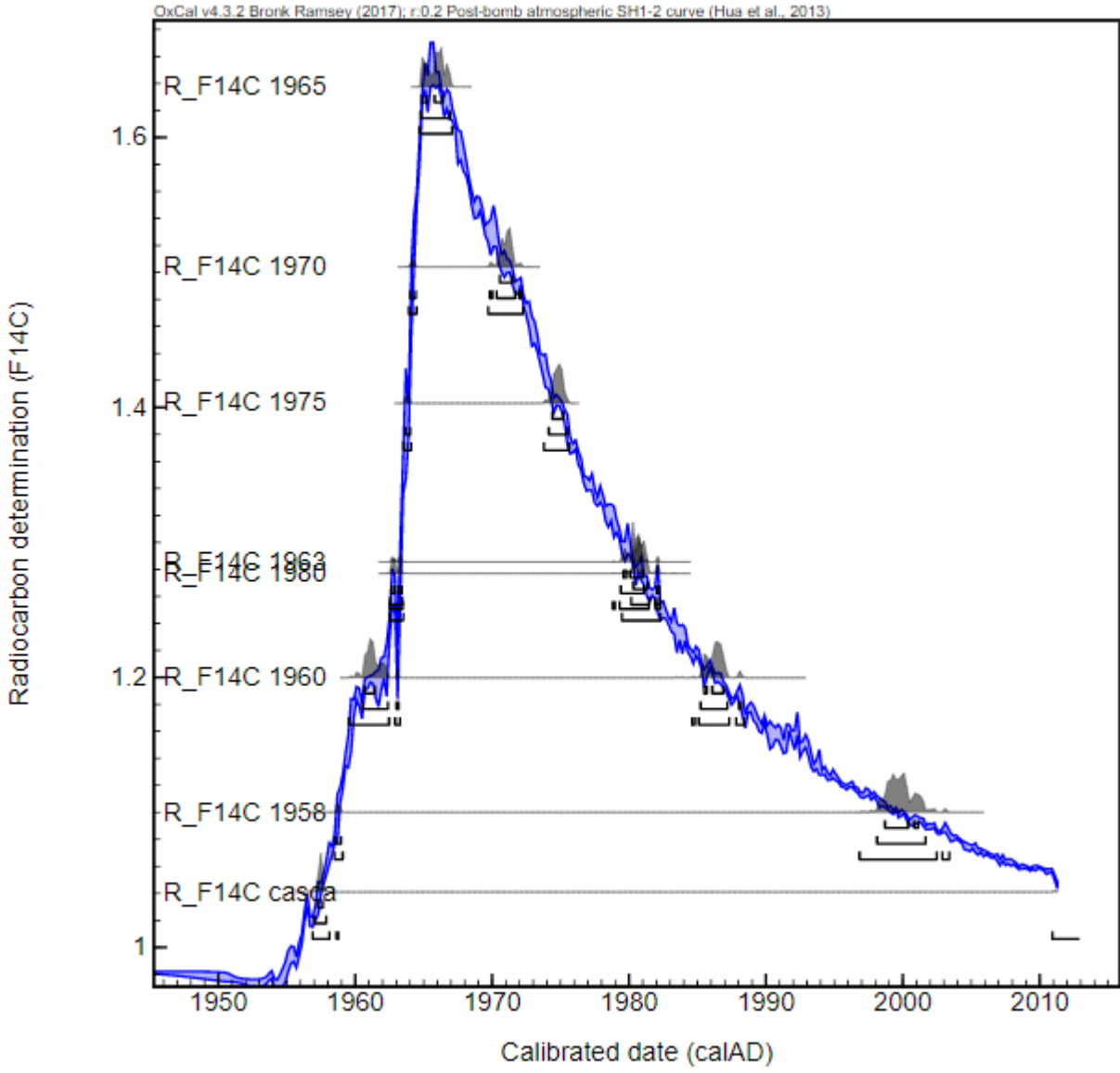


Figura 5.1 Plot na curva do pico da bomba sem modelos (RAMSEY, 2009; HUA et al.; 2013).

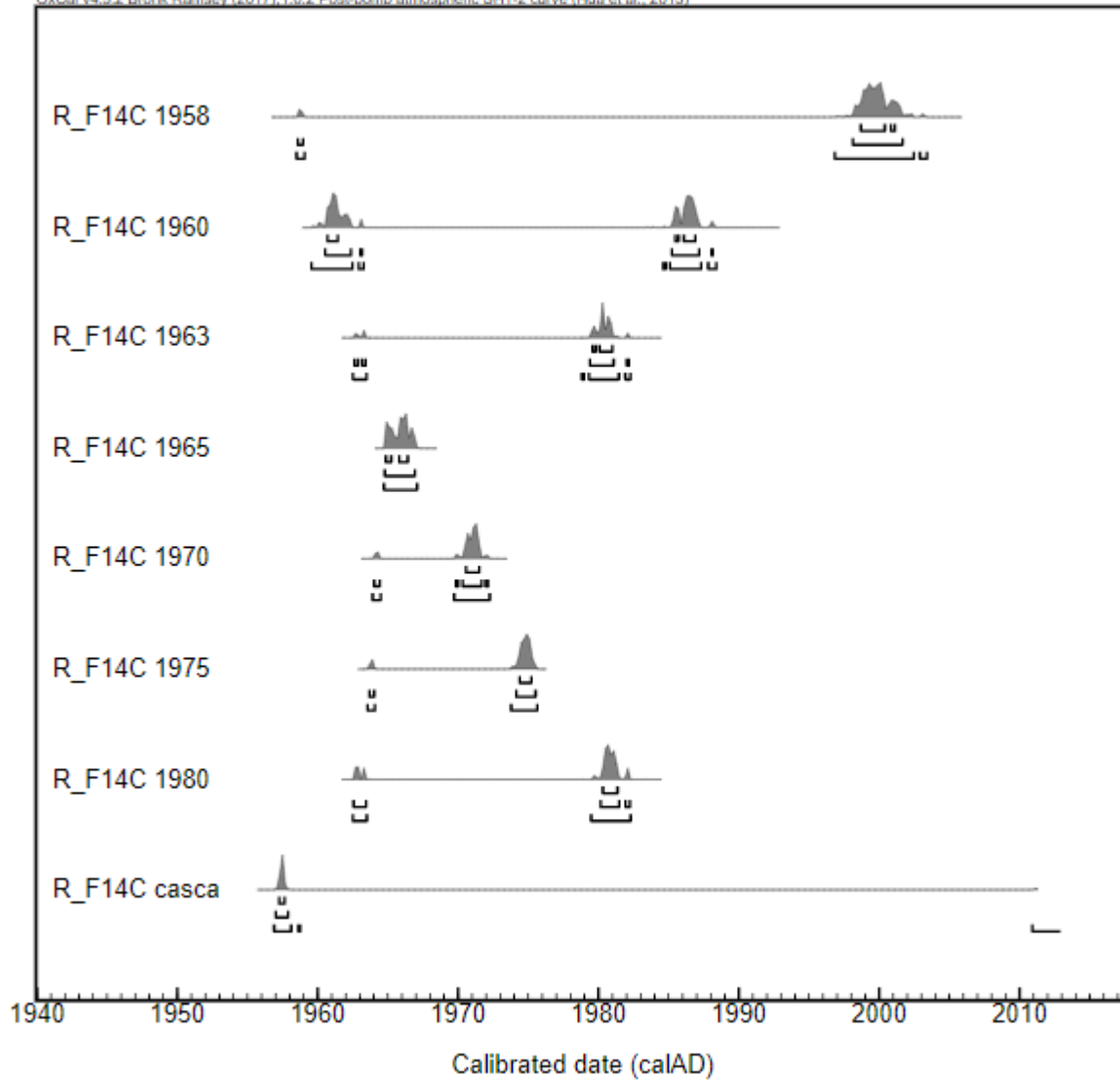


Figura 5.2 Multiplot utilizando a curva do pico da bomba (RAMSEY, 2009; HUA et al., 2013).

É observado que para alguns anos existem ambigüidades na curva, e por isso as distribuições de probabilidade tem 2 pontos distintos, onde cada um tem uma probabilidade distinta. Por exemplo, ao observar a distribuição para o ano dendrocronológico de 1958, os intervalos para 2σ de confiança consistem em 1958, sendo este mais improvável, e 1998 á 2001 sendo este mais provável, já para o ano de 1965 não existem pontos de ambigüidades, concluindo-se que a razão isotópica medida realmente pertence a este ponto da curva.

Porém, é sabido que os anéis de crescimento crescem em uma ordem cronológica. A partir disto, podemos fazer um modelo de sequência simples considerando a ordem cronológica do crescimento dos anéis relatados pela dendrocronologia. Na **figura 5.3** são plotadas as distribuições na curva, agora considerando a ordem cronológica dos anéis. Já na **figura 5.4** temos o multiplot deste modelo de sequência.

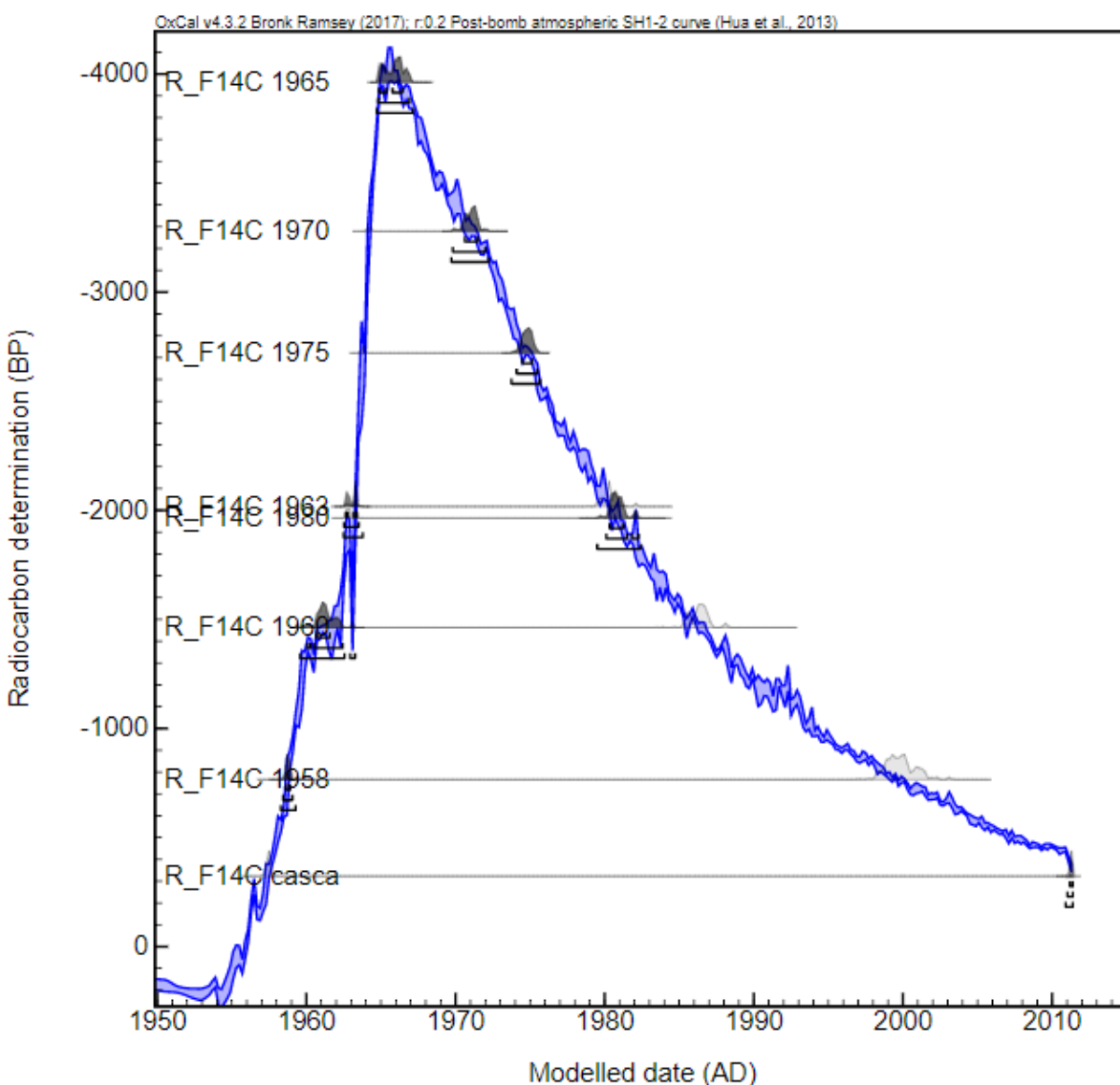


Figura 5.3 Plot na curva do pico da bomba com modelo de sequência (RAMSEY, 2009; HUA et al.; 2013).

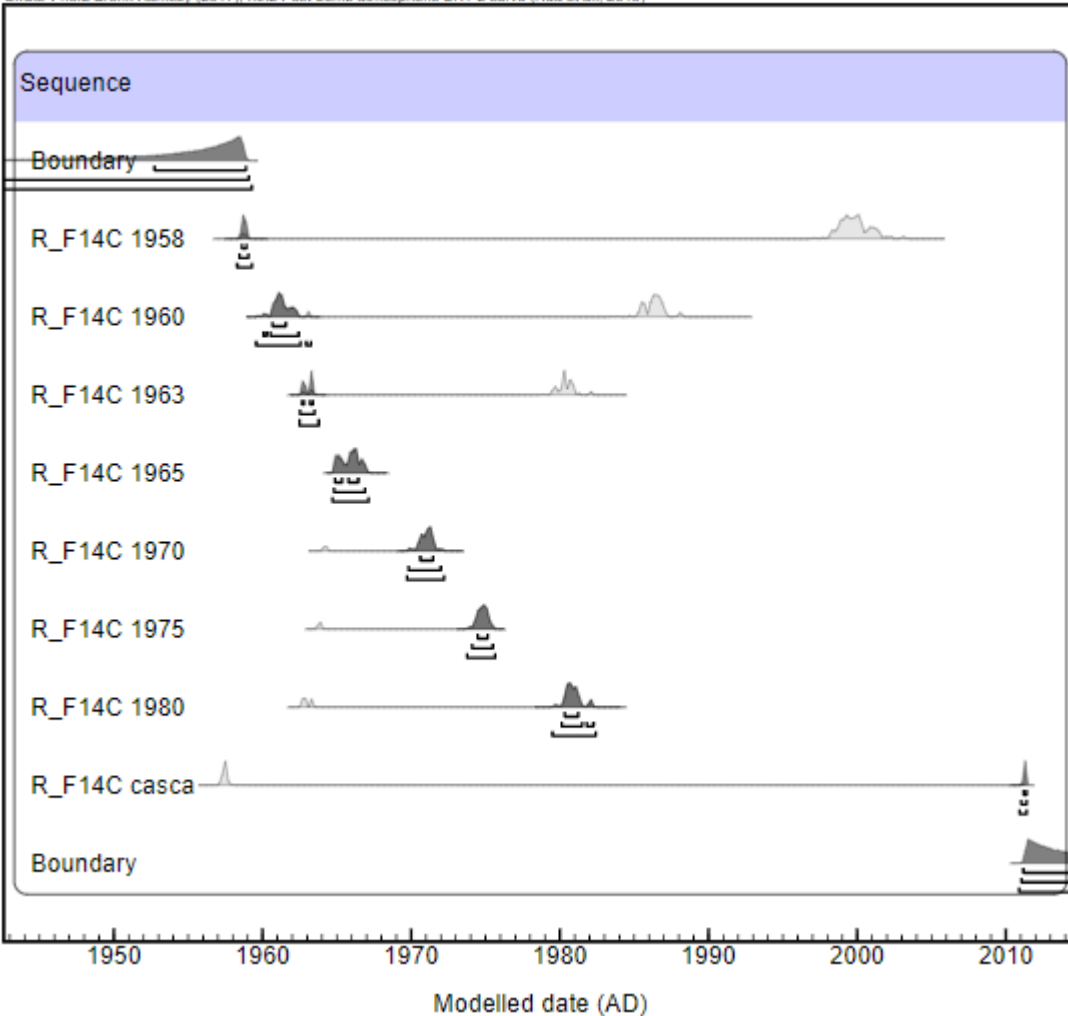


Figura 5.4 Multiplot utilizando a curva do pico da bomba, com o modelo de sequência (RAMSEY, 2009; HUA et al., 2013).

Através deste modelo o resultado se altera, as distribuições em cinza escuro representam a nova distribuição, que considera a informação a priori (ordem cronológica do crescimento dos anéis). Com a observação dos resultados calibrados, podemos ver que as ambigüidades de valores são eliminadas pelo novo cálculo das probabilidades. Concluímos através desta análise que os anéis apresentam os anos dendrocronologicamente relatados, obtendo razões isotópicas do carbono consistentes com os dados da curva, e assim validamos seu crescimento anual.

Como os anéis de crescimento apresentaram consistência com os dados de radiocarbono, utilizamos um novo modelo utilizando informações dendrocronológicas.

Neste é considerado o *gap* da diferença etária entre os anéis, além da informação a priori de que os anéis crescem em uma ordem cronológica. Este modelo é selecionado através do software OxCal como *tree-ring sequence*. Na **figura 5.5** temos o plot deste modelo na curva do pico da bomba (RAMSEY, 2009; HUA et al., 2013). Na **figura 5.6** temos o multiplot dos anéis e suas respectivas distribuições de probabilidade.

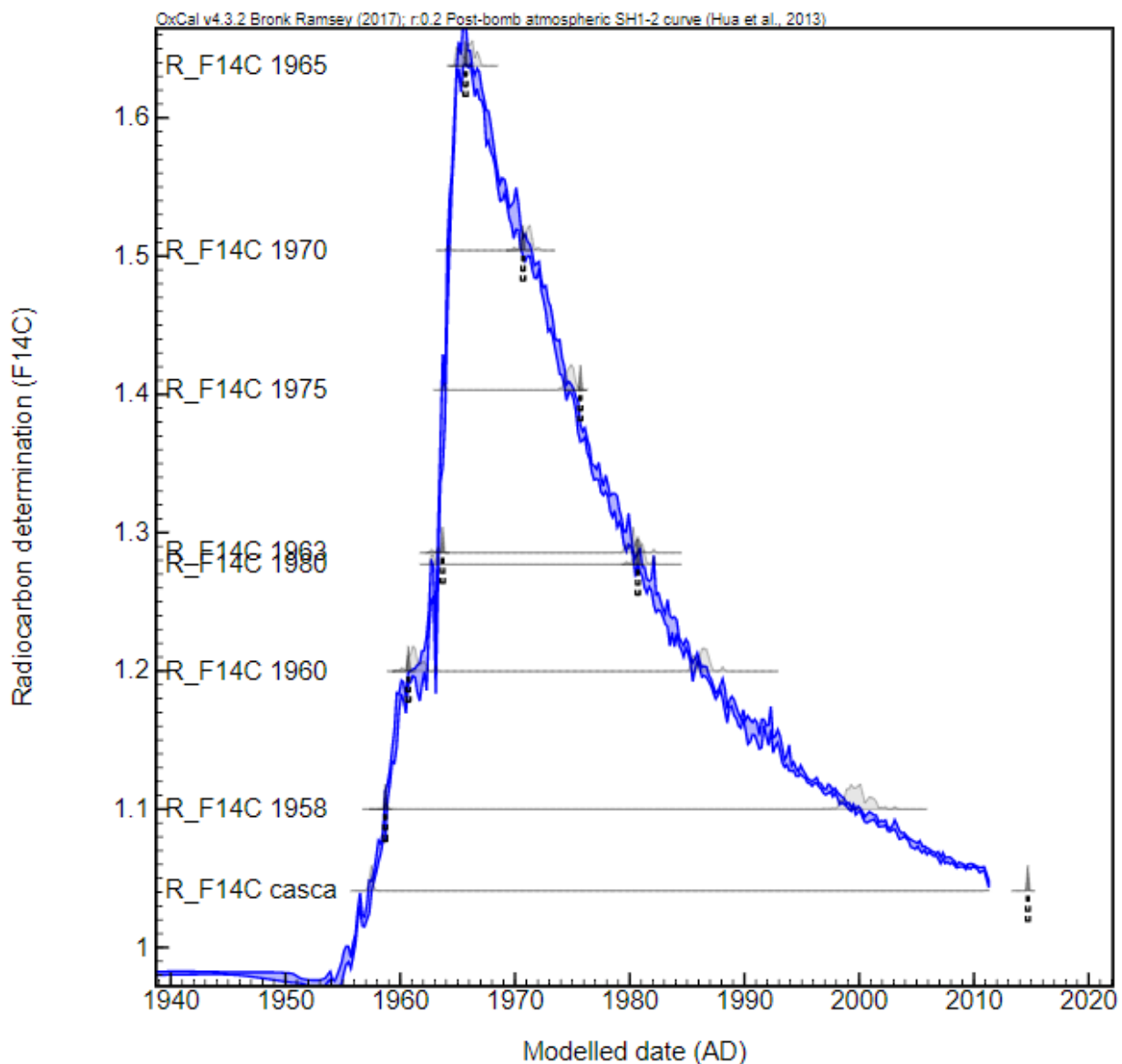


Figura 5.5 Plot na curva do pico da bomba com modelo de D_ sequencia (*tree-ring*) (RAMSEY, 2009; HUA et al.; 2013).

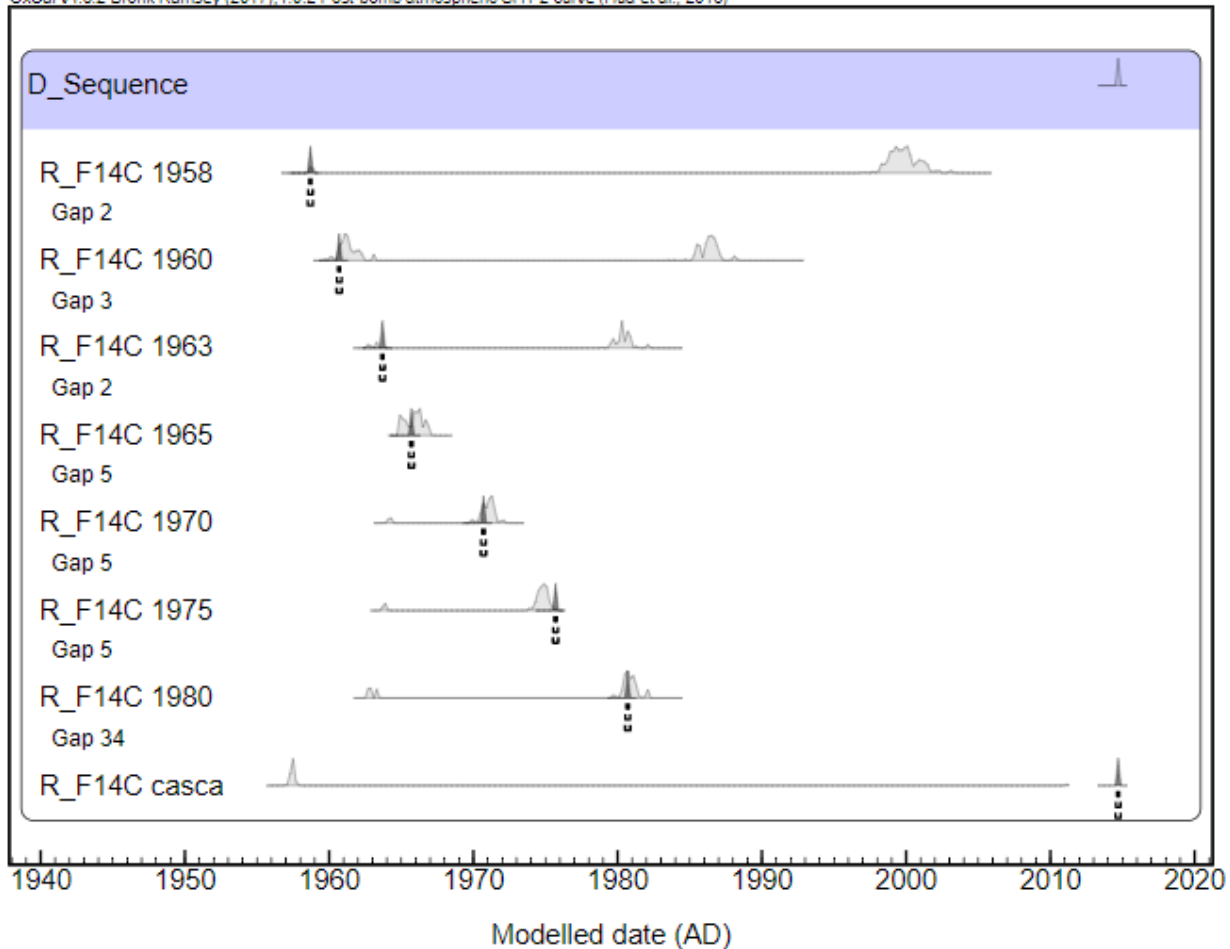


Figura 5.6 Multiplot utilizando a curva do pico da bomba e com o modelo de D_sequencia (RAMSEY, 2009; HUA et al., 2013).

Podemos observar na **figura 5.5** e **figura 5.6** que a distribuição foi ajustada com o *gap* da diferença etária entre as amostras, sendo esta mais pontual. Também é possível verificar que mesmo a curva não tendo dados dessa região específica brasileira, a *Cedrela fissilis* apresentou o mesmo percentual correspondendo à zona1-2, o que indica que a curva atual representa bem o Hemisfério Sul. Na **tabela 5.3** abaixo estão os valores respectivos das probabilidades feitos para cada calibração (sem modelo, com modelo de sequência simples e com modelo tree-ring) com cada do ano de crescimento dos anéis. As calibrações estão com 1σ , 2σ e 3σ de confiança. É possível observar que os resultados são diferenciados quando são utilizadas as informações a priori, os modelos mostram resultados precisos e satisfatórios.

Tabela 5.3 Valores das probabilidades do cedro para diferentes modelos

Idades	Idades calibradas sem modelo			Idades calibradas com sequência simples			Idades calibradas com sequência <i>tree-ring</i>		
	1 σ (68,2%)	2 σ (95,4%)	3 σ (99,7%)	1 σ (68,2%)	2 σ (95,4%)	3 σ (99,7%)	1 σ (68,2%)	2 σ (95,4%)	3 σ (99,7%)
1958	1998-2001	1958 1998-2001	1958-1959 1998-2003	1958	1958-1959	1958-1959	1958	1958	1958
1960	1960-1961 1685-1986	1960-1963 1985-1988	1959-1963 1984-1988	1960-1961	1960-1962	1959-1963	1960	1960	1960
1963	1979-1981	1962-1963 1979-1982	1962-1963 1978-1982	1962-1963	1962-1963	1962-1963	1963	1963	1963
1965	1964-1966	1964-1966	1964-1967	1964-1966	1964-1966	1964-1967	1965	1965	1965
1970	1970-1971	1964 1969-1972	1963-1964 1969-1972	1970-1971	1969-1972	1973-1975	1970	1970	1970
1975	1974-1975	1963-1964 1974-1975	1963-1964 1973-1975	1974-1975	1974-1975	1973-1975	1975	1975	1975
1980	1980-1981	1962-1963 1980-1982	1962-1963 1979-1982	1980-1981	1980-1982	1979-1982	1980	1980	1980
2014-2016	1957	1957	1956-1958 2010-...	2011	2011	2010-2011	2014	2014	2014

Os resultados das concentrações isotópicas dos anéis de crescimento do jatobá (**tabela 5.2**) apresentam discordância dos valores correspondentes às frações de carbono moderno da região da curva do pico da bomba para as idades dendrocronológicas relatadas. Na **figura 5.7** são plotadas as idades sem modelos para a curva do pico da bomba SHzone1-2 (HUA et al., 2013). O modelo de anéis de crescimento não pode ser adicionado pois este quando inserido apresentou erro de concordância (*agreement*), devido a não correlação dos dados obtidos, calibrados com

a curva e considerando as informações a priori adicionadas. Na figura constata-se que se os dados correspondessem ao pico da bomba, esses deveriam mostrar algumas distribuições posteriores a 1950, pois existem 8 anéis pertencentes a este intervalo datado dendrocronologicamente, porém não é isso o observado, as distribuições pertencem majoritariamente a idades antes de 1950. É importante mencionar que a curva do pico da bomba no OxCal engloba dados do intervalo de 1650 a 2010 e por isso, foi possível calibrar as idades medidas.

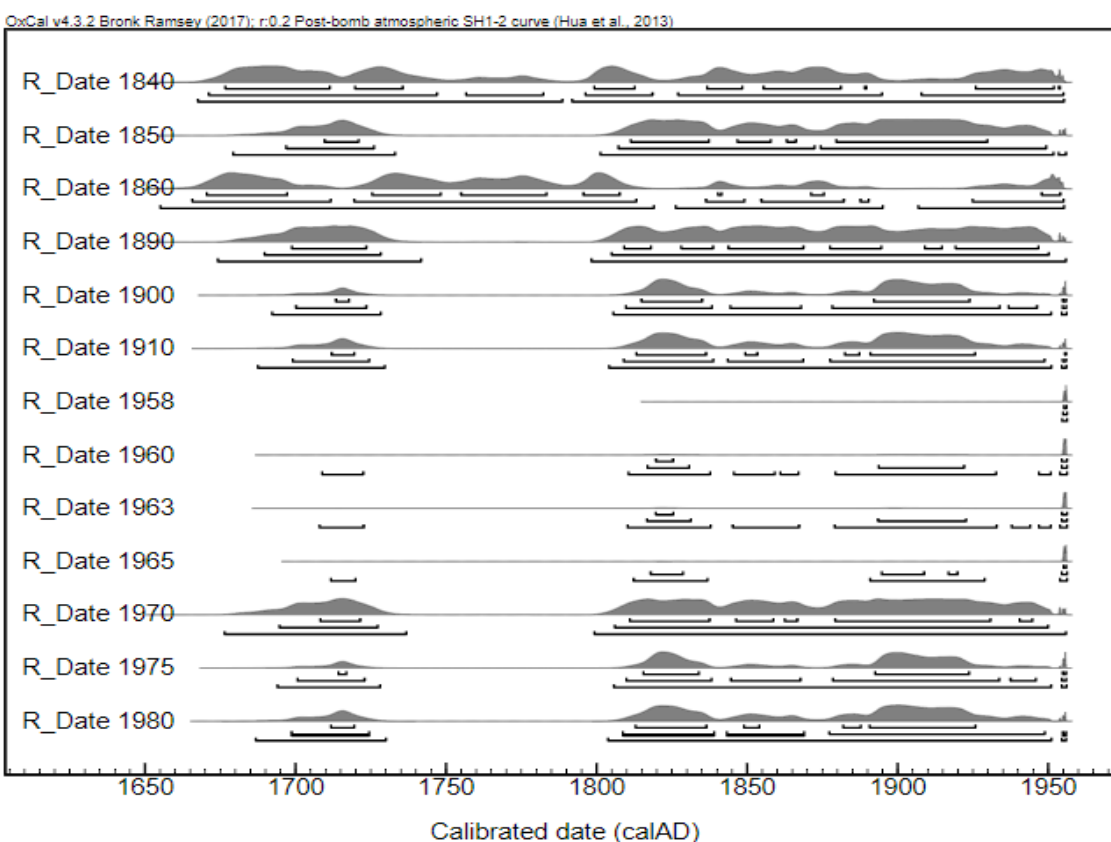


Figura 5.7 Idades calibradas do jatobá, com a curva do pico da bomba (HUA et al., 2013, RAMSEY, 2009)

A curva SHCal13 pode ser utilizada para calibrar idades de amostras provenientes do HS da época correspondente a 50 mil anos AP até 1950. Como os dados calibrados com a curva do pico da bomba englobaram os anos anteriores a 1950, foi utilizada a curva SHCal13 para calibrar as idades do jatobá com o objetivo de testar em que

período a árvore cresceu. Os dados dendrocronológicos foram utilizados como informação a priori. Utilizou-se o fato dos anéis de crescimento terem uma ordem cronológica com o *gap* definido, com o objetivo de analisar as probabilidades. Na **figura 5.8** abaixo, utilizamos o modelo *tree-ring* (RAMSEY, 2009; HOGG et al., 2013).

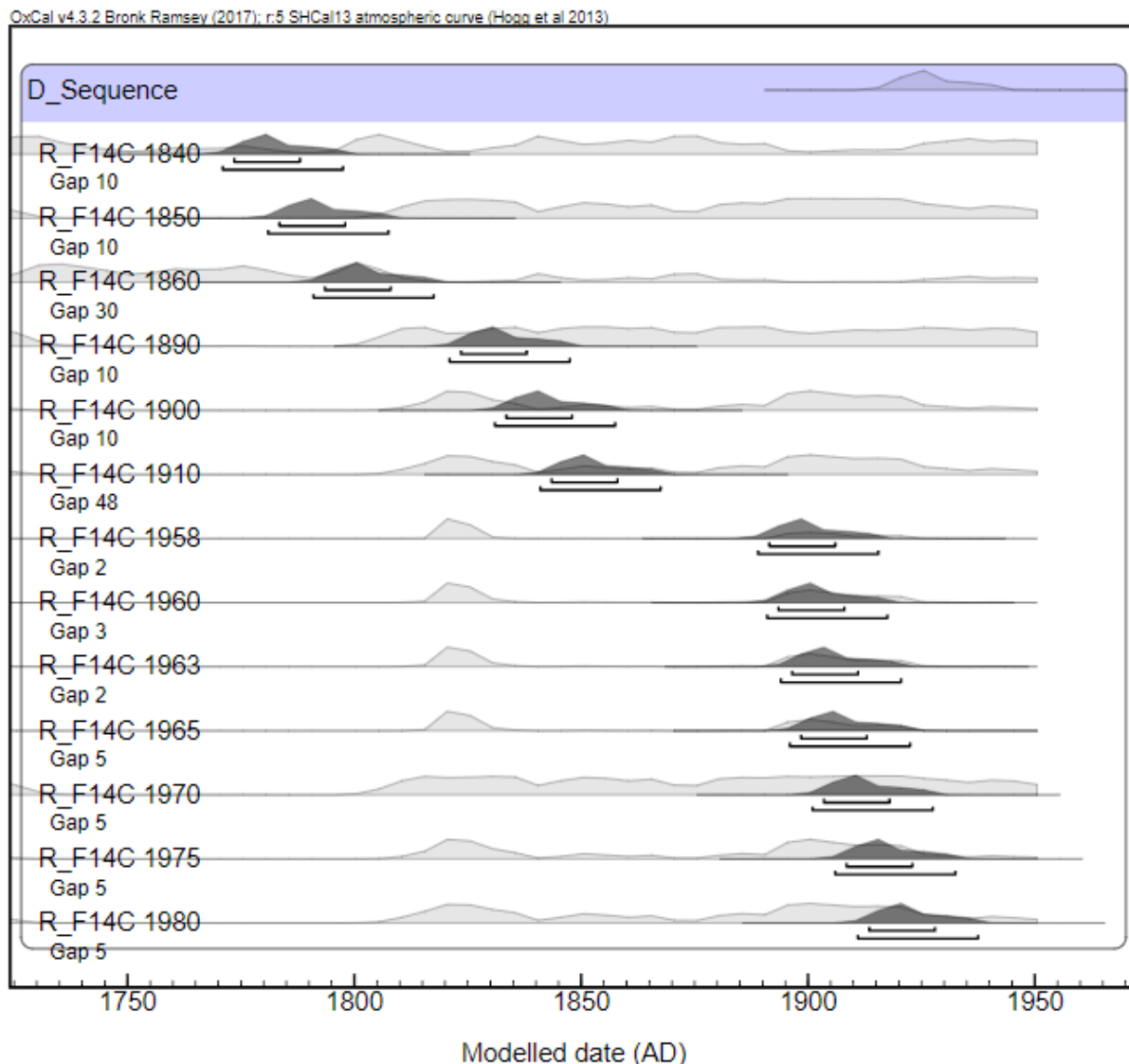


Figura 5.8 Multiplot das distribuição de probabilidade dos anéis de Jatobá, com a curva SHCal13, modelo *tree-ring sequence* (RAMSEY, 2009; HOGG et al., 2013).

Nesta **figura 5.8** é possível verificar que sem a utilização de um modelo, os dados seguiriam a distribuição cinza claro e a probabilidade assumiria valores de cerca 200

anos de incerteza, onde os anéis se encaixariam em qualquer um desses intervalos prováveis. Porém, com o modelo dos anéis, a distribuição fica mais localizada. Por outro lado, como esta região da curva corresponde a um platô devido ao efeito Suess, a distribuição continua com uma incerteza grande e em alguns valores há erros de concordância. Neste trecho não podemos afirmar a localização certa destes anéis, só é possível afirmar que estes mostram concentrações de anos anteriores a 1950.

Na **tabela 5.4** abaixo estão os valores respectivos das probabilidades do ano de crescimento dos anéis calibrados com 1σ , 2σ e 3σ de confiança com este modelo. É possível observar que os resultados são inconsistentes com a dendrocronologia. É importante dizer que não foi colocado as idades sem o modelo, pois estas variam em 200 á 300 anos, sendo não pertinentes para a análise.

Tabela 5.4 Valores das probabilidades para o Jatobá

Idades dendro (AD)	1σ (68,2%)	2σ (95,4%)	3σ (99,7%)
1840	1772-1787	1770-1797	1766-1800
1850	1782-1797	1780-1807	1776-1810
1860	1792-1807	1790-1817	1786-1820
1890	1822-1837	1820-1847	1816-1850
1900	1832-1847	1830-1857	1826-1860
1910	1842-1857	1840-1867	1836-1870
1958	1890-1905	1888-1915	1884-1918
1960	1892-1907	1890-1917	1886-1920
1963	1895-1910	1893-1920	1889-1923
1965	1897-1912	1895-1922	1891-1925
1970	1902-1917	1900-1927	1896-1930
1975	1907-1922	1905-1932	1901-1935
1980	1912-1927	1910-1937	1906-1940

Embora os anéis de jatobá tenham respondido a um crescimento anual no trabalho anterior no Panamá através do percentual de carbono moderno medido (WESTBROOK et al, 2006), neste o percentual não correspondeu com a dendrocronologia relatada,

com isso não podemos afirmar, pelo menos com base nas datações de ^{14}C , que o crescimento dos anéis do jatobá é anual.

No trabalho de Baker et al. (2017), sobre o crescimento anual do cedro, com árvores amostradas em diferentes regiões (Bolívia, Equador, Venezuela e Suriname) foi observado que para Bolívia, Equador e Venezuela o cedro cresceu em anéis anuais em resposta ao clima e o ambiente, enquanto que no Suriname o cedro formava dois anéis por ano (BAKER et al., 2017). Isso mostra que para diferentes locais uma mesma espécie pode crescer de forma distinta devido ao clima. Numa situação dessas, caso na contagem dos anéis estes fossem considerados anuais, isso acarretaria em uma dendrocronologia errônea. Em uma análise de dendrocronologia são verificados os anéis faltantes ou falsos para que isto não ocorra.

A dendrocronologia feita anteriormente para o jatobá da região de Terra Ronca, em Goiás pode ser considerada robusta por ter como base a análise de 17 indivíduos e devido ao diagnóstico da cronologia com softwares e utilizando *cross-dating* para correlacionar esses indivíduos. Os resultados obtidos têm ainda relações climáticas locais (sazonalidade das chuvas, temperatura) e tele-conexões (LOCOSSELLI et al., 2016). As idades de radiocarbono mostram cerca de 30 a 50 anos de defasagem com as idades dendrocronológicas, o que não é consistente visto que as análises dendrocronológicas do trabalho têm fundamento e resultados robustos.

Caso existissem anéis faltantes, estes não poderiam ser tão significativos devido ao clima local onde esta árvore cresceu. Na cronologia foi calculada apenas 2-3% de anéis faltantes. Dentre outras possibilidades, o crescimento de 2 anéis anuais faria com que os anéis contados fossem na verdade mais recentes, e suas razões isotópicas seriam maiores. Também é descartada a possibilidade de inatividade do crescimento por muitos anos, as árvores deste ambiente não sofrem drasticamente, visto que no regime climático onde elas vivem tem uma estação seca bem definida, com períodos de precipitações anuais e foi mostrada a relação anual com a precipitação (a transição entre a estação seca e chuvosa) na cronologia. Também não há possibilidade da

árvore estar morta no momento da coleta, pois o jatobá foi amostrado vivo com o uso de trado pelos especialistas em dendrocronologia. Ou seja, a idade da coleta é confiável. Com isso, é necessário buscarmos mais hipóteses para compreender os resultados inconsistentes.

Devem ser consideradas fontes de contaminação durante o tratamento no LAC-UFF que poderiam ter alterado a razão isotópica original. Através desta hipótese, o risco de contaminação no laboratório se dá por contaminação moderna. Por exemplo, as amostras absorverem carbono da atmosfera atual. Porém, caso houvesse alguma fonte de contaminação de carbono moderno, as razões isotópicas medidas corresponderiam a idades mais recentes, além disso, os dados das amostras de controle são consistentes.

Para exemplificar uma fonte de contaminação moderna, abaixo foram colocadas duas Frações modernas ($F^{14}C = FM$).

(a) $FM = 1.64$

(b) $FM = 0.96$

Estas correspondem a idades calibrada de (a) com 1σ corresponde a 1964-1966 e (b) com 1σ corresponde a 1512-1646.

Caso estas fossem contaminadas por uma fonte de contaminação moderna em 20% a fração medida seria:

$$FM_m = FM_a \times 80\% + FM_c \times 20\% \quad (5.1)$$

Sendo FM_a a fração da amostra e FM_c a fração da contaminação.

Considerando que $FM_c = 1.04$, sendo esta a fração atmosférica atual.

Exemplo (1)

Para o caso **(a)** temos:

$$FM_m = 1.64 \times 80\% + 1.04 \times 20\%$$

$$FM_m = 1.51$$

Este valor calibrado corresponderia ao intervalo de 1970-1971 com 1σ .

Para o caso **(b)** temos:

$$FM_m = 0.96 \times 80\% + 1.04 \times 20\%$$

$$FM_m = 0.97$$

Este valor calibrado corresponderia ao intervalo de 1653-1797 com 1σ .

Ou seja, nos dois exemplos podemos constatar que as razões isotópicas mudariam e quando calibradas deixariam as amostras mais recentes. No exemplo **(a)** a razão diminui e quando calibrada nota-se que esta pertence a uma região na curva mais recente, é claro que para 3σ , estes valores podem assumir ambigüidades devido à forma da curva. Entretanto é preciso fazer uma análise sobre a amostra e se existe alguma informação a priori antes de calibrar. No caso do exemplo as amostras foram calibradas sem qualquer informação a priori considerada. No exemplo **(b)** a razão isotópica consiste na região de influência do efeito Suess e por isso o intervalo da idade é grande, mas é fácil observar que a idade também ficaria mais recente e, por isso, a possibilidade de ter havido contaminação no preparo das amostras no LAC-UFF é facilmente descartada.

Outro fator que deve ser levantado é se existe alguma fonte de contaminação por carbono morto (rico em carbono 12 e carbono 13). Um exemplo de uma contaminação

por esta fonte é a existência de alguma indústria que emita CO₂ de origem fóssil, e a árvore absorver parte desta contaminação pela fotossíntese. Ou a absorção de carbono morto no solo. Através desta hipótese é necessário avaliar se esta árvore teria absorvido carbono morto suficiente para causar essa diminuição das razões isotópicas dos anéis que corresponderiam à curva do pico da bomba. Fazendo uma eliminação do traçador de carbono 14 proveniente dos testes nucleares. O que provavelmente seria difícil, visto que poluentes de carbono morto não seriam o suficiente para eliminar parte da absorção do acréscimo do carbono 14 na atmosfera, de forma que ele não fosse mais detectável. Sendo assim acredita-se que o pico se tornaria mais atenuado. Abaixo temos um exemplo de contaminação de carbono morto (livre de ¹⁴C), utilizando as mesmas razões exemplificadas acima.

$$(a) FM = 1.64$$

$$(b) FM = 0.96$$

Caso estas fossem contaminadas por uma fonte de contaminação livre de carbono em 20% a fração medida seria:

$$FM_m = FM_a \times 80\% \quad (5.2)$$

Visto que a fração moderna da contaminação é aproximadamente 0. A fração medida seria 80% da fração original da amostra.

Exemplo (2)

Para o caso (a) temos:

$$FM_m = 1.64 \times 80\%$$

$$FM_m = 1.31$$

Este valor calibrado corresponderia ao intervalo de 1978-1979 com 1σ .

Para o caso **(b)** temos:

$$FM_m = 0.96 \times 80\%$$

$$FM_m = 0.76$$

Este valor calibrado corresponderia ao intervalo de 352-147 AC com 1σ .

Nota-se que os valores das razões isotópicas próximas ao pico da bomba sofreriam uma leve atenuação e mostrariam idades mais recentes ou antigas dependendo do intervalo de confiança utilizado, pois a curva do pico da bomba tem ambigüidades. Já no caso de uma amostra de origem anterior a 1950, ou seja, que não sofreu o acréscimo do radiocarbono devido os testes nucleares mostram uma decréscimo enorme na sua razão resultando em idades muito antigas. Com isso, acreditamos que seja improvável que os anéis do jatobá tenham sofrido algum tipo de contaminação de carbono morto. Pois os valores dos anéis provenientes da curva não apresentam um comportamento de atenuação da curva, todos eles mostram razões isotópicas anteriores aos testes nucleares.

Mais uma hipótese que deve ser considerada é se o jatobá utiliza reserva de carbono fixado há muitos anos atrás para o crescimento corrente. As pesquisas recentes mostram que amido e açúcares solúveis formados há décadas atrás podem ficar disponíveis para serem utilizados pelas árvores (LOCOSSELLI e BUCKERIDGE, 2017). Existem trabalhos também que mostram que há um volume muito grande destes estoques nos caules (RICHARDSON et al., 2015, GESSLER e TRYDET 2016). Esta hipótese pode ser testada através de novas datações por carbono 14 em anéis mais recentes, pois o pico da bomba ficaria defasado em décadas posteriores ao original.

Capítulo 6. Conclusão

Utilizando a análise de radiocarbono por AMS, foi possível estudar a cronologia de duas espécies de árvores tropicais para validação do crescimento anual dos seus anéis. Para o jatobá (espécie) não foi possível confirmar seu crescimento anual. Os resultados mostraram discrepâncias com a dendrocronologia. Com isso, através das hipóteses levantadas fica proposto como trabalho futuro uma nova avaliação do mesmo indivíduo através da datação dos anéis correspondentes aos anos de 1990, 2000 e casca. Essa avaliação terá como objetivo verificar se valores isotópicos mais altos, correspondentes ao pico da bomba, ocorrem com defasagem temporal. Esta hipótese se justificaria caso a árvore utilizasse estoques de carbono armazenados em seu tronco.

Para o cedro (espécie), foi verificado que para região de coleta (MG), esta apresentou anéis anuais muito consistentes. Também foi possível verificar que, embora a curva do pico da bomba SHzone1-2 não tenha dados compilados provenientes do Brasil, o cedro apresentou o mesmo percentual de carbono moderno da curva, validando também a curva para esta região. Como perspectivas futuras, seria desejável estender a cronologia para o período anterior a 1950, correspondente ao efeito Suess. Com o crescimento anual verificado é possível medir as concentrações do carbono deste período onde há muitas flutuações na concentração do carbono. E com isso poderíamos utilizar *wiggle-matching* como forma de localizar esses pontos de inflexão e encaixar a cronologia na curva, melhorando e acrescentando dados que poderão ser compilados em atualizações para a SHcal13.

Apêndice:

No trabalho foi utilizado o software OxCal v4.3 com objetivo de calibrar os percentuais de carbono moderno medidos.

Abaixo segue o código correspondente a análise das concentrações isotópicas do cedro para os anéis de crescimento da tabela 5.1.

Calibração simples, equivalente as figuras 5.1 e 5.2:

```
Options()  
{  
  Resolution=0.2;  
  Curve="Bomb13SH12.14c";  
};  
Plot()  
{  
  R_F14C("1958",1.1,0.0042);  
  R_F14C("1960",1.1997,0.004);  
  R_F14C("1963",1.2855,0.004);  
  R_F14C("1965",1.6375,0.0057);  
  R_F14C("1970",1.5041,0.004);  
  R_F14C("1975",1.4031,0.0047);  
  R_F14C("1980",1.2770,0.0038);  
  R_F14C("casca",1.041,0.0032);  
};
```

Calibração com o modelo de sequencia, equivalente as figuras 5.3 e 5.4:

```
Options()  
{  
  Resolution=0.2;  
  Curve="Bomb13SH12.14c";  
};  
plot()  
{  
  Sequence()  
  {  
    Boundary();  
    R_F14C("1958",1.1,0.0042);  
    R_F14C("1960",1.1997,0.004);  
    R_F14C("1963",1.2855,0.004);  
    R_F14C("1965",1.6375,0.0057);  
    R_F14C("1970",1.5041,0.004);  
    R_F14C("1975",1.4031,0.0047);  
    R_F14C("1980",1.277,0.0038);  
    R_F14C("casca",1.041,0.0032);  
    Boundary(),  
  };  
};
```

Calibração com modelo *tree ring*, equivalente as figuras 5.5 e 5.6:

```
Options()  
{  
  Resolution=0.2;  
  Curve="Bomb13SH12.14c";  
};  
plot()  
{  
  D_Sequence()  
  {  
    R_F14C("1958",1.1,0.0042);  
    Gap(2);  
    R_F14C("1960",1.1997,0.004);  
    Gap(3);  
    R_F14C("1963",1.2855,0.004);  
    Gap(2);  
    R_F14C("1965",1.6375,0.0057);  
    Gap(5);  
    R_F14C("1970",1.5041,0.004);  
    Gap(5);  
    R_F14C("1975",1.4031,0.0047);  
    Gap(5);  
    R_F14C("1980",1.277,0.0038);  
    Gap(34);  
    R_F14C("casca",1.041,0.0032);  
  };  
};
```

No caso do Jatobá, para a calibração das idades medidas (tabela 5.2), foi utilizada a curva do pico da bomba SHzone1-2 . Este corresponde ao código da figura 5.7 deste trabalho.

```
Options()  
{  
  Resolution=0.2;  
  Curve="Bomb13SH12.14c";  
};  
Plot()  
{  
  
  R_Date("1840",174,25);  
  R_Date("1850",125,24);  
  R_Date("1860",194,23);  
  R_Date("1890",142,23);  
  R_Date("1900",98,23);  
  R_Date("1910",109,23);  
  R_Date("1958",5,23);  
  R_Date("1960",44,23);  
  R_Date("1963",41,24);  
  R_Date("1965",35,23);  
  R_Date("1970",131,25);  
  R_Date("1975",95,23);  
  R_Date("1980",111,23);  
};
```

Na figura 5.8 foi utilizada a curva SHCal13 com modelo *tree-ring*:

```
Plot()
{
  Curve("ShCal13","ShCal13.14c");
  D_Sequence()
  {
    R_Date("1840",174,25);
    Gap(10);
    R_Date("1850",125,24);
    Gap(10);
    R_Date("1860",194,23);
    Gap(30);
    R_Date("1890",142,23);
    Gap(10);
    R_Date("1900",98,23);
    Gap(10);
    R_Date("1910",109,23);
    Gap(48);
    R_Date("1958",5,23);
    Gap(2);
    R_Date("1960",44,23);
    Gap(3);
    R_Date("1963",41,24);
    Gap(2);
    R_Date("1965",35,23);
    Gap(5);
    R_Date("1970",131,25);
    Gap(5);
    R_Date("1975",95,23);
    Gap(5);
    R_Date("1980",111,23);
    Gap(5);
  };
};
```

Referencias Bibliográficas:

AITKEN, M.J. *Science-based dating in archaeology*. Longman Archaeology series. Longman Group, England. 1990.

ANJOS, R. M. et al. Towards a complete ^{14}C AMS facility at the Universidade Federal Fluminense (Niterói, Brazil): sample preparation laboratory tests. **Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms**, v. 294, p. 173-175, 2013.

BAILLIE, Mike. G. L. *Dendrochronology and Precision Dating, BT A Slice Through Time*. Batsford Ltd, London, 1995.

BAILLIE, Mike G. L. **Tree-ring dating and archaeology**. Routledge, 2014.

BAKER, Jessica CA et al. Does Cedrela always form annual rings? Testing ring periodicity across South America using radiocarbon dating. **Trees**, v. 31, n. 6, p. 1999-2009, 2017.

BAZILEVSKAYA, G. A. et al. Cosmic ray induced ion production in the atmosphere. **Space Science Reviews**, v. 137, n. 1-4, p. 149-173, 2008.

BETHE, Hans Albrecht; KORFF, Serge Alexander; PLACZEK, George. On the interpretation of neutron measurements in cosmic radiation. **Physical Review**, v. 57, n. 7, p. 573, 1940.

BONANI, G. et al. Efficiency improvements with a new stripper design. **Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms**, v. 52, n. 3-4, p. 338-344, 1990.

BRÄUNING, Achim et al. Tree-ring features: indicators of extreme event impacts. **IAWA Journal**, v. 37, n. 2, p. 206-231, 2016.

BRIENEN, Roel JW; SCHÖNGART, Jochen; ZUIDEMA, Pieter A. Tree rings in the tropics: insights into the ecology and climate sensitivity of tropical trees. In: **Tropical tree physiology**. Springer, Cham, 2016. p. 439-461.

BURR, G. S. **RADIOCARBON DATING| Causes of Temporal Variations**. 2007.

CHERKINSKY, Alexander et al. Status of the AMS facility at the University of Georgia. **Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms**, v. 268, n. 7-8, p. 867-870, 2010.

COPLEN, Tyler B. Reporting of stable hydrogen, carbon, and oxygen isotopic abundances (technical report). **Pure and Applied Chemistry**, v. 66, n. 2, p. 273-276, 1994.

COOK, E.R.; KAIRIUKSTIS, L.A. **Methods of Dendrochronology – Applications in the Environmental Sciences**. Kluwer Academic Publishers, Netherlands, 1989. 394p.

COOK, E.R. and KAIRIUKSTIS, **Methods of Dendrochronology**(Dordrecht: Kluwer). L.A. (eds), 1990.

CRAIG, Harmon. The geochemistry of the stable carbon isotopes. **Geochimica et Cosmochimica Acta**, v. 3, n. 2-3, p. 53-92, 1953.

CRAIG, Harmon. Isotopic standards for carbon and oxygen and correction factors for mass-spectrometric analysis of carbon dioxide. **Geochimica et cosmochimica acta**, v. 12, n. 1-2, p. 133-149, 1957.

DAMON, Paul E.; LERMAN, Juan Carlos; LONG, Austin. Temporal fluctuations of atmospheric ¹⁴C: causal factors and implications. **Annual Review of Earth and Planetary Sciences**, v. 6, n. 1, p. 457-494, 1978.

DAVIS JR, Wallace. **Carbon-14 production in nuclear reactors**. Oak Ridge National Lab., TN (USA), 1977.

DE JONG, A. F. M.; MOOK, W. G. An anomalous Suess effect above Europe. **Nature**, v. 298, n. 5875, p. 641, 1982.

DOUGLASS, Andrew E. **Climatic Cycles and Tree Growth.....: A study of the annual rings of trees in relation to climated and solar activity**. Carnegie Institution of Washington, 1919.

DÜNISCH, O.; BAUCH, J.; GASPAROTTO, L. Formation of increment zones and intraannual growth dynamics in the xylem of *Swietenia macrophylla*, *Carapa guianensis*, and *Cedrela odorata* (Meliaceae). **IAWA Journal**, v. 23, p. 101-119, 2002.

ECHER, Ezequiel et al. Sunspot number, solar activity index. **Revista Brasileira de Ensino de Física**, v. 25, n. 2, p. 157-163, 2003.

ELMORE, D. et al. Status and plans for the PRIME Lab AMS facility. **Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms**, v. 123, n. 1-4, p. 69-72, 1997.

FERGUSON, C. W.; GRAYBILL, D. A. Dendrochronology of bristlecone pine. **Radiocarbon**, v. 25, n. 2, p. 287-288, 1983.

FRITTS, H.C. **Tree rings and climate**. Caldwell, Blackburn Press, 1976. 567p.

FRITTS, Harold C. Modeling tree-ring and environmental relationships for dendrochronological analysis. **Process modeling of forest growth responses to environmental stress**. Edited by R. Dixon, R. Meldahl, G. Ruark, and W. Warren. **Timber Press, Portland, Ore**, p. 368-382, 1990.

GESSLER, Arthur; TREYDTE, Kerstin. The fate and age of carbon—insights into the storage and remobilization dynamics in trees. **New Phytologist**, v. 209, n. 4, p. 1338-1340, 2016.

- GODWIN, Harry. Half-life of radiocarbon. **Nature**, v. 195, n. 4845, p. 984-984, 1962.
- GOH, Kuan M.; MOLLOY, Brian PJ; RAFTER, T. A. **Reliability of radiocarbon dates from buried charcoals**. Lincoln Coll., Canterbury, Australia; comp., 1972.
- GORDON, John E.; HARKNESS, Douglas D. Magnitude and geographic variation of the radiocarbon content in Antarctic marine life: implications for reservoir corrections in radiocarbon dating. **Quaternary Science Reviews**, v. 11, n. 7-8, p. 697-708, 1992.
- HAJDAS, Irka et al. Evaluation of preparation methods in radiocarbon dating of old wood. **Radiocarbon**, v. 59, n. 3, p. 727-737, 2017.
- HANCOCK, Gary J. et al. The release and persistence of radioactive anthropogenic nuclides. **Geological Society, London, Special Publications**, v. 395, n. 1, p. 265-281, 2014.
- HARKNESS, D. D. **Radiocarbon dates from Antarctica**. 1979.
- HARTMANN, Gelvam Andre. **A anomalia magnética do Atlântico Sul: causas e efeitos**. 2005. Tese de Doutorado. Universidade de São Paulo.
- HEDGES, R. E. M. et al. The Oxford accelerator mass spectrometry facility: technical developments in routine dating. **Archaeometry**, v. 31, n. 2, p. 99-113, 1989.
- HEINRICH, W.; ROESLER, S.; SCHRAUBE, H. Physics of cosmic radiation fields. **Radiation protection dosimetry**, v. 86, n. 4, p. 253-258, 1999.
- HOGG, Alan et al. High-precision radiocarbon measurements of tree-ring dated wood from New Zealand: 195 BC–AD 995. **Radiocarbon**, v. 53, n. 3, p. 529-542, 2011.
- HOGG, Alan G. et al. SHCal13 Southern Hemisphere calibration, 0–50,000 years cal BP. **Radiocarbon**, v. 55, n. 4, p. 1889-1903, 2013.
- HOGG, Alan et al. Is there any Evidence for Regional Atmospheric 14 C Offsets in the Southern Hemisphere?. **Radiocarbon**, v. 55, n. 4, p. 2029-2034, 2013.
- HUA, Quan; BARBETTI, Mike. Review of tropospheric bomb 14 C data for carbon cycle modeling and age calibration purposes. **Radiocarbon**, v. 46, n. 3, p. 1273-1298, 2004.
- HUA, Quan. Radiocarbon: a chronological tool for the recent past. **Quaternary Geochronology**, v. 4, n. 5, p. 378-390, 2009.
- HUA, Quan; BARBETTI, Mike; RAKOWSKI, Andrzej Z. Atmospheric radiocarbon for the period 1950–2010. **Radiocarbon**, v. 55, n. 4, p. 2059-2072, 2013.
- HUGHEN, Konrad A. et al. Marine04 marine radiocarbon age calibration, 0–26 cal kyr BP. **Radiocarbon**, v. 46, n. 3, p. 1059-1086, 2004.
- JOHNSON, A. *The Ancient Bristlecone Pine Forest* (Bishop, California: Community Printing and Publishing). 1999.

KORFF, S. A. On the contribution to the ionization at sea-level produced by the neutrons in the cosmic radiation. **Journal of Geophysical Research**, v. 45, n. 2, p. 133-134, 1940.

KORFF, Serge A.; MENDELL, Rosalind B. Variations in radiocarbon production in the Earth's atmosphere. **Radiocarbon**, v. 22, n. 2, p. 159-165, 1980.

KRANE, Kenneth S.; HALLIDAY, David. **Introductory nuclear physics**. New York: Wiley, 1988.

KROMER, B. and SPURK, M., Revision and tentative extension of the tree-ring based ¹⁴C calibration, 9200–11 855 cal BP, *Radiocarbon*, **40**, 1117–1125. 1998.

LEAVITT, Steven W.; DANZER, Shelley R. Method for batch processing small wood samples to holocellulose for stable-carbon isotope analysis. **Analytical Chemistry**, v. 65, n. 1, p. 87-89, 1993.

LEE, Yin-Tse; LANGENHEIM, Jean H. **Systematics of the genus Hymenaea L.(Leguminosae, Caesalpinioideae, Detarieae)**. University of California Press, 1975.

LEVIN, Ingeborg et al. Carbon isotope measurements of atmospheric CO₂ at a coastal station in Antarctica. **Tellus B: Chemical and Physical Meteorology**, v. 39, n. 1-2, p. 89-95, 1987.

LIBBY, Willard F.; ANDERSON, Ernest C.; ARNOLD, James R. Age determination by radiocarbon content: world-wide assay of natural radiocarbon. **Science**, v. 109, n. 2827, p. 227-228, 1949.

LIBBY, Willard F. Radiocarbon dating. **Nobel lecture**, 1960.

LINARES, R. et al. Exploring the ¹⁴C Bomb Peak with Tree Rings of Tropical Species from the Amazon Forest. **Radiocarbon**, v. 59, n. 2, p. 303-313, 2017.

LINICK, Timothy W. Bomb-produced carbon-14 in the surface water of the Pacific Ocean. **Radiocarbon**, v. 22, n. 3, p. 599-606, 1980.

LISI, Claudio S. et al. Tree-ring formation, radial increment periodicity, and phenology of tree species from a seasonal semi-deciduous forest in southeast Brazil. **Iawa Journal**, v. 29, n. 2, p. 189-207, 2008.

LITHERLAND, A. E. Ultrasensitive mass spectrometry with accelerators. **Annual Review of Nuclear and Particle Science**, v. 30, n. 1, p. 437-473, 1980.

LOCOSSELLI, Giuliano Maselli et al. A multi-proxy dendroecological analysis of two tropical species (*Hymenaea* spp., *Leguminosae*) growing in a vegetation mosaic. **Trees**, v. 27, n. 1, p. 25-36, 2013.

LOCOSSELLI, Giuliano Maselli; SCHÖNGART, Jochen; CECCANTINI, Gregório. Climate/growth relations and teleconnections for a *Hymenaea courbaril* (Leguminosae) population inhabiting the dry forest on karst. **Trees**, v. 30, n. 4, p. 1127-1136, 2016.

LOCOSSELLI, Giuliano Maselli; BUCKERIDGE, Marcos Silveira. Dendrobiochemistry, a missing link to further understand carbon allocation during growth and decline of trees. **Trees**, v. 31, n. 6, p. 1745-1758, 2017.

LOWE, John; WALKER, Mike. Measuring Quaternary time: A 50-year perspective. **Journal of Quaternary Science**, v. 30, n. 2, p. 104-113, 2015.

LUCHI, Agnes Elisete. **Periodicidade de crescimento em *Hymenaea courbaril* L. e anatomia ecológica do lenho de espécies de mata ciliar**. 1998. Tese de Doutorado.

MACARIO, Kita Chaves Damasio. **Preparação de amostras de radiocarbono e aplicações de AMS em arqueologia e geologia marinha**. 2003. Tese de Doutorado. Universidade Federal Fluminense.

MACARIO, Kita D. et al. Advances in the graphitization protocol at the Radiocarbon Laboratory of the Universidade Federal Fluminense (LAC-UFF) in Brazil. **Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms**, v. 361, p. 402-405, 2015.

MARCATI, Carmen Regina; ANGYALOSSY, Veronica; EVERT, Ray Franklin. Seasonal variation in wood formation of *Cedrela fissilis* (Meliaceae). **Iawa Journal**, v. 27, n. 2, p. 199-211, 2006.

MASARIK, J.; BEER, J. Simulation of particle fluxes and cosmogenic nuclide production in the Earth's atmosphere. **Journal of Geophysical Research: Atmospheres**, v. 104, n. D10, p. 12099-12111, 1999.

MCCORMAC, F. Gerry et al. Calibration of the radiocarbon time scale for the Southern Hemisphere: AD 1850–950. **Radiocarbon**, v. 44, n. 3, p. 641-651, 2002.

MCCORMAC, F. Gerry et al. SHCal04 Southern Hemisphere calibration, 0–11.0 cal kyr BP. **Radiocarbon**, v. 46, n. 3, p. 1087-1092, 2004.

MIDDLETON, R. A versatile high intensity negative ion source. **Nuclear Instruments and Methods in Physics Research**, v. 214, n. 2-3, p. 139-150, 1983.

MILLS, G. Alexander; UREY, Harold C. The Kinetics of Isotopic Exchange between Carbon Dioxide, Bicarbonate Ion, Carbonate Ion and Water¹. **Journal of the American Chemical Society**, v. 62, n. 5, p. 1019-1026, 1940.

MOOK, W. G.; BOMMERSON, J. C.; STAVERMAN, W. H. Carbon isotope fractionation between dissolved bicarbonate and gaseous carbon dioxide. **Earth and Planetary Science Letters**, v. 22, n. 2, p. 169-176, 1974.

MULLER, R.A. Science 196 p489. 1977

MUZIKAR, Paul; ELMORE, David; GRANGER, Darryl E. Accelerator mass spectrometry in geologic research. **Geological Society of America Bulletin**, v. 115, n. 6, p. 643-654, 2003.

NYDAL, Reidar. Increase in radiocarbon from the most recent series of thermonuclear tests. **Nature**, v. 200, 1963.

NYDAL, Reidar; LÖVSETH, Knut; SKOGSETH, Fred H. Transfer of bomb ^{14}C to the ocean surface. **Radiocarbon**, v. 22, n. 3, p. 626-635, 1980.

O'BRIEN, K. Secular variations in the production of cosmogenic isotopes in the Earth's atmosphere. **Journal of Geophysical Research: Space Physics**, v. 84, n. A2, p. 423-431, 1979.

OSBURN, W. S. Primordial radionuclides: their distribution, movement, and possible effect within terrestrial ecosystems. **Health Physics**, v. 11, n. 12, p. 1275-1295, 1965.

PEREIRA, G. A., Barbosa, A. C. M. C., Torbenson, M., Stahle, D. W., Granato-Souza, D. , Santos, R. M., Barbosa, J. P. R. A. D. The climate response of *Cedrela fissilis* annual ring width in the Rio São Francisco basin, Brazil. **Tree-Ring Research**, 2018. *In press*.

PRENTICE, Iain Colin et al. The carbon cycle and atmospheric carbon dioxide. 2001

PURSER, K.H et al. 1977 Rev. Phys. Appl. 12 p1487

RAMSEY, C. Bronk; VAN DER PLICHT, Johannes; WENINGER, Bernhard. 'Wiggle matching' radiocarbon dates. **Radiocarbon**, v. 43, n. 2A, p. 381-389, 2001.

RAMSEY, Christopher Bronk. Bayesian analysis of radiocarbon dates. **Radiocarbon**, v. 51, n. 1, p. 337-360, 2009.

RAMSEY, Christopher Bronk; LEE, Sharen. Recent and planned developments of the program OxCal. **Radiocarbon**, v. 55, n. 2, p. 720-730, 2013.

REIMER PJ et al. IntCal09 and Marine09 radiocarbon age calibration curves, 0–50,000 years cal BP. *Radiocarbon* 51(4): 1111–50. 2009.

REIMER, Paula J. et al. IntCal13 and Marine13 radiocarbon age calibration curves 0–50,000 years cal BP. **Radiocarbon**, v. 55, n. 4, p. 1869-1887, 2013.

RICHARDSON, Andrew D. et al. Distribution and mixing of old and new nonstructural carbon in two temperate trees. **New Phytologist**, v. 206, n. 2, p. 590-597, 2015.

SANTOS, Guaciara M. et al. Radiocarbon dating of wood using different pretreatment procedures: application to the chronology of Rotoehu Ash, New Zealand. **Radiocarbon**, v. 43, n. 2A, p. 239-248, 2001.

SANTOS, Guaciara M.; ORMSBY, Kaelyn. Behavioral variability in ABA chemical pretreatment close to the 14 C age limit. **Radiocarbon**, v. 55, n. 2, p. 534-544, 2013.

SANTOS, Guaciara M. et al. Annual growth rings in a sample of Paraná pine (*Araucaria angustifolia*): toward improving the 14C calibration curve for the Southern Hemisphere. **Quaternary Geochronology**, v. 25, p. 96-103, 2015.

SCHÖNGART, J.; PIEDADE, M.T.F.; LUDWIGSHAUSEN, S.; HORNA, V.; WORBES, M. Phenology and stem-growth periodicity of tree species in Amazonian floodplain forests. **Journal of Tropical Ecology**, v. 18, p. 581-597, 2002.

SCHULMAN, Edmund et al. Dendroclimatic changes in semiarid America. **Dendroclimatic changes in semiarid America.**, 1956.

SCHUUR, E. A., DRUFFEL, E. R., & TRUMBORE, S. E. *Radiocarbon and Climate Change*. Cham, Switzerland: Springer. 2016.

SCHWEINGRUBER, Fritz Hans. Applied Dendrochronology. In: **Tree Rings**. Springer, Dordrecht, 1988. p. 143-254.

SCHWEINGRUBER, F.H. **Tree rings: basics and applications of dendrochronology**. Kluwer, Netherlands, 2012. 276p.

SILVA, Domiciano Correa Marques da. "O Campo Magnético da Terra"; *Brasil Escola*. Disponível em <<http://brasilecola.uol.com.br/fisica/o-campo-magnetico-terra.htm>>. Acesso em 16 de fevereiro de 2018.

SOUTHON, J. R.; MAGANA, A. L. A comparison of cellulose extraction and ABA pretreatment methods for AMS 14 C dating of ancient wood. **Radiocarbon**, v. 52, n. 3, p. 1371-1379, 2010.

STAHL, D.W.; MUSHOVE, P.T.; CLEVELAND, M.K.; ROIG, F.; HAYNES, G.A. Management implications of annual growth rings in *Pterocarpus angolensis* from Zimbabwe. **Forest Ecology and Management**, v. 124, p. 217-229, 1999.

STUIVER, Minze; ROBINSON, Stephen W. University of Washington GEOSECS north Atlantic carbon-14 results. **Earth and Planetary Science Letters**, v. 23, n. 1, p. 87-90, 1974.

STUIVER, Minze; POLACH, Henry A. Discussion reporting of 14 C data. **Radiocarbon**, v. 19, n. 3, p. 355-363, 1977.

STUIVER, Minze. International agreements and the use of the new oxalic acid standard. **Radiocarbon**, v. 25, n. 2, p. 793-795, 1983.

STUIVER, M.; BRAZIUNAS, T. Modeling atmospheric 14C influences and 14C ages of marine samples to 10,000 BC. *Radiocarbon*, v. 35, p. 137-189, 1993.

STUIVER, Minze et al. Is there evidence for solar forcing of climate in the GISP2 oxygen isotope record?. **Quaternary Research**, v. 48, n. 3, p. 259-266, 1997.

STUIVER, Minze et al. INTCAL98 radiocarbon age calibration, 24,000–0 cal BP. **Radiocarbon**, v. 40, n. 3, p. 1041-1083, 1998.

STUIVERT, M.; VAN DER PLICHT, J. INTCAL98 calibration issue. **Radiocarbon**, v. 40, n. 3, 1998.

SUESS, Hans E. Radiocarbon concentration in modern wood. **Science**, v. 122, n. 3166, p. 415-417, 1955.

SUESS, Hans E. Bristle-cone pine calibration of the radiocarbon time-scale, 5200 BC To the present. In: **Unknown**. 1970. p. 303-311.

USOSKIN, ILYA G. et al. A solar cycle lost in 1793-1800: Early sunspot observations resolve the old mystery. **The Astrophysical Journal Letters**, v. 700, n. 2, p. L154, 2009.

Van der PLICHT, J. Radiocarbon dating: Variations in atmospheric ¹⁴C. Encyclopedia of Quaternary Science, 2923-2931. 2007.

WALKER, Mike; WALKER, Michael James Cawthorne. **Quaternary dating methods**. John Wiley and Sons, 2005.

WESTBROOK, Jessica A.; GUILDERTON, Thomas P.; COLINVAUX, Paul A. Annual growth rings in a sample of *Hymenaea courbaril*. **Iawa Journal**, v. 27, n. 2, p. 193-197, 2006.

WIGLEY, T. M. L.; MULLER, ABnbsp. Fractionation corrections in radiocarbon dating. **Radiocarbon**, v. 23, n. 2, p. 173-190, 1981.

WORBES, M. The forest ecosystem of the floodplains. In: **The Central Amazon Floodplains, Ecology of a Pulsing System** (ed. Junk WJ), pp. 223–266. Springer Verlag, Berlin, Heidelberg, New York. 1997

XU, Xiaomei et al. 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 Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms**, v. 259, n. 1, p. 320-329, 2007.

ZIMMERMAN, Susan et al. Extension of the Southern Hemisphere atmospheric radiocarbon curve, 2120–850 years BP: results from Tasmanian Huon pine. **Radiocarbon**, v. 52, n. 3, p. 887-894, 2010.