



UNIVERSIDADE ESTADUAL PAULISTA
"JÚLIO DE MESQUITA FILHO"
Campus de Ilha Solteira

GIOVANA OLIVEIRA SALMAZO

Estudo geocronológico de sedimentos correlatos à
Formação Rio Claro

Ilha Solteira
2015

GIOVANA OLIVEIRA SALMAZO

**Estudo geocronológico de sedimentos correlatos à
Formação Rio Claro**

Prof. Dr. Keizo Yukimitu

Orientador

Tese apresentada à Faculdade de Engenharia -
UNESP – Campus de Ilha Solteira, para obtenção do
título de Doutor em Ciência dos Materiais.

Área de conhecimento: Ciência dos Materiais e
Metalúrgica

Ilha Solteira
2015

FICHA CATALOGRÁFICA

Desenvolvido pelo Serviço Técnico de Biblioteca e Documentação

S171e Salmazo, Giovana Oliveira.
Estudo geocronológico de sedimentos correlatos à formação Rio Claro /
Giovana Oliveira Salmazo. -- Ilha Solteira: [s.n.], 2015
108 f. : il.

Tese (doutorado) - Universidade Estadual Paulista. Faculdade de Engenharia
de Ilha Solteira. Área de conhecimento: Física da Matéria Condensada, 2015

Orientador: Keizo Yukimitu
Inclui bibliografia

1. Termoluminescência. 2. Luminescência opticamente estimulada.
3. Quartzo. 4. Quaternário.

CERTIFICADO DE APROVAÇÃO

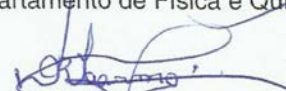
TÍTULO: Estudo geocronológico de sedimentos correlatos à Formação Rio Claro

AUTORA: GIOVANA OLIVEIRA SALMAZO

ORIENTADOR: Prof. Dr. KEIZO YUKIMITU

Aprovada como parte das exigências para obtenção do Título de Doutor em Ciência dos Materiais ,
Área: FÍSICA DA MATERIA CONDENSADA, pela Comissão Examinadora:


Prof. Dr. KEIZO YUKIMITU
Departamento de Física e Química / Faculdade de Engenharia de Ilha Solteira


Prof. Dr. DEVANEY RIBEIRO DO CARMO
Departamento de Física e Química / Faculdade de Engenharia de Ilha Solteira


Profa. Dra. MARIA RITA CAETANO CHANG
Departamento de Geologia Aplicada / Instituto de Geociências e Ciências Exatas


Profa. Dra. SONIA HATSUE TATUMI
Departamento de Ensino Geral / Faculdade de Tecnologia de São Paulo


Prof. Dr. RENÉ ROJAS ROCCA
Departamento de De Ciências do Mar / Universidade Federal de São Paulo - Unifesp

Data da realização: 20 de agosto de 2015.

"¹⁷ Portanto, não pensem que foi com a sua própria força e com o seu trabalho que vocês conseguiram todas essas riquezas. ¹⁸ Lembrem-se do Senhor, nosso Deus, pois é ele quem lhes dá força para poderem conseguir riquezas."

Deuteronômio 8, 17 - 18a.

Ao meu filho
Arthur Salmazo Lourenço.

Agradecimentos

Ao maravilhoso Deus.

A Capes (Comissão de Aperfeiçoamento de Pessoal do Nível Superior) pelo financiamento do projeto de doutorado.

A Keizo Yukimitu, meu orientador, pelo exemplo de profissionalismo e ética.

A Aparecida de Fátima O. Salmazo, Antonio Salmazo e Leandra O. Salmazo, pelo incentivo, investimento e dedicação.

A René R. Rocca, pela orientação e amizade.

Aos professores, colegas e técnicos do DFQ.

Ao Laboratório do Centro de Tecnologia das Radiações do Instituto de Pesquisas Energéticas de São Paulo/ Comissão Nacional de Energia Nuclear (CTR - IPEN -SP/ CNEN), pela colaboração.

A Unifesp - Universidade Federal de São Paulo, pela colaboração.

A Mineração Mandu IND. e COM. LTDA, pela concessão das amostras.

A professora Maria R. C. Chang e Elias H. Teramoto.

Resumo

A idade da Formação Rio Claro até o presente momento tem sido alvo de controvérsias, pois não havia sido realizado um estudo geocronológico preciso e direto. Com a utilização do quartzo como dosímetro comum aos sedimentos da formação, avaliou-se por termoluminescência que a sedimentação da Formação Rio Claro ocorreu no Pleistoceno Superior. Para garantir a veracidade dos resultados obtidos, buscou-se aprimorar a técnica de dosimetria utilizada pelo laboratório. A caracterização das propriedades luminescentes dos grãos de quartzo dos sedimentos mostrou que o sinal LOE (luminescência opticamente estimulada) de todas as amostras estava saturado e algumas das amostras também apresentavam saturação do sinal TL (termoluminescência). A saturação se deve à origem fluvial dos sedimentos que inviabilizou o desvanecimento dos sinais de TL e LOE no ato da deposição. As amostras DS 01 e DS 06 não apresentaram saturação do sinal TL. Idades TL foram obtidas para ambas possibilitando a determinação do período de deposição dos sedimentos. Os resultados obtidos mostraram que o quartzo possui dois estágios de saturação. A datação por TL utiliza apenas o primeiro estágio de saturação, pois neste a irradiação de laboratório reproduz satisfatoriamente o mesmo comportamento do sinal TL gerado na natureza.

Palavras chave: Termoluminescência, Luminescência Opticamente Estimulada, Quartzo, Quaternário.

Abstract

The sedimentary deposition range of Rio Claro Formation until now remained among controversies because it was not done a precise and direct geochronological study. With the use of quartz as a common dosimeter of sedimentary formation, it was possible to evaluate using thermoluminescence that sedimentation occurred in Upper Pleistocene. To ensure the accuracy of the results obtained, It sought to improve the dosimetric technique used by the laboratory. The characterization of luminescent properties of the sedimentary quartz grains showed that OSL signal of all samples was saturated and some sample showed TL signal saturated too. Saturation is due to the sediments have fluvial origin. TL signal of the samples DS 01 and DS 06 it was saturated. The TL age was obtained for both. A study related to technical limitation TL showed that the quartz has two stages of saturation. The TL dating uses only the first stage of saturation because laboratory irradiation satisfactorily reproduces the same TL signal behavior generated in nature.

Keywords: Thermoluminescence, Optically Stimulated Luminescence, Quartz, Quaternary.

Lista de Figuras

FIGURA 1-1: LOCALIZAÇÃO DA FORMAÇÃO RIO CLARO (FM RIO CLARO).....	18
FIGURA 1-2: DIVISÃO GEOMORFOLÓGICA DO ESTADO DE SÃO PAULO/BRASIL.....	18
FIGURA 2-1: MODELO DE BANDA DE ENERGIA COM DOIS NÍVEIS ENERGÉTICOS NA BANDA PROIBIDA. OS ELÉTRONS SÃO LIBERADOS DAS ARMADILHAS A _E POR EXCITAÇÃO TÉRMICA OU ÓPTICA E RECOMBINAM-SE COM OS BURACOS CAPTURADOS EM C _B . OS CÍRCULOS BRANCOS REPRESENTAM OS BURACOS E OS CÍRCULOS ESCUROS REPRESENTAM OS ELÉTRONS.....	24
FIGURA 2-2: ESQUEMA SIMPLIFICADO DE PRODUÇÃO DO SINAL TL EM TERMOS DE BANDA DE ENERGIA.....	25
FIGURA 2-3: FIGURA DE MÉRITO DA CURVA DE EMISSÃO TL PARA O QUARTZO.....	27
FIGURA 3-1: UM TETRAEDRO DE SiO ₄	30
FIGURA 3-2: ESTRUTURA DO QUARTZO.....	31
FIGURA 3-3: ESTRUTURA CRISTALINA DO QUARTZO. A ₁ , A ₂ , A ₃ E C SÃO EIXOS CRISTALOGRAFICOS.....	31
FIGURA 3-4: DIAGRAMA DE FASE DO QUARTZO.....	32
FIGURA 3-5: ILUSTRAÇÃO DO TESTE DE PLATEAU.....	41
FIGURA 3-6: ESQUEMA DA CURVA T _M -T _{STOP} PARA TERMOLUMINESCÊNCIA DE PRIMEIRA (LINHA B) E SEGUNDA ORDEM (LINHA C). A COLUNA (A) MOSTRA UM ÚNICO PICO E A CURVA T _M -T _{STOP} CORRESPONDENTE À CINÉTICA DE PRIMEIRA E SEGUNDA ORDEM. A COLUNA (B) MOSTRA A CURVA T _M -T _{STOP} EM FORMA DE ESCADA COMO RESULTADO DA SOBREPOSIÇÃO DE PICOS. UMA SOBREPOSIÇÃO PRÓXIMA, OU UMA DISTRIBUIÇÃO QUASE CONTÍNUA DE PICOS (COLUNA C) PRODUZ UMA LINHA DE INCLINAÇÃO APROXIMADAMENTE 1,0.....	43
FIGURA 5-1: CIDADE DE RIO CLARO/SP – BRASIL.....	53
FIGURA 5-2: ESBOÇO ESQUEMÁTICO DA LOCALIZAÇÃO DAS AMOSTRAS.....	54
FIGURA 5-3: AFLORAMENTO 01 – SEDIMENTOS CORRELATOS À FORMAÇÃO RIO CLARO. COLETA DAS AMOSTRAS DS 01, DS 02 E DS 03.....	55
FIGURA 5-4: AFLORAMENTO 02 – SEDIMENTOS DA FORMAÇÃO RIO CLARO. COLETA DAS AMOSTRAS DS 04, DS 05 E DS 06.....	56
FIGURA 5-5: OS IRRADIADORES DE FONTE ⁶⁰ Co UTILIZADOS: (A) FONTE PANORÂMICA, (B) FONTE GAMMA CELL, DO IPEN - SP ESBOÇO ESQUEMÁTICO DA LOCALIZAÇÃO DAS AMOSTRAS.....	58
FIGURA 5-6: DIAGRAMA ESQUEMÁTICO DE UM APARATO DESIGNADO PARA MEDIÇÃO DO SINAL TL DE SEDIMENTOS.....	61
FIGURA 5-7: DIAGRAMA ESQUEMÁTICO DE UM APARATO DESIGNADO PARA MEDIÇÃO DO SINAL TL DE SEDIMENTOS.....	62
FIGURA 5-8: ESQUEMA SIMPLIFICADO DE UM SISTEMA LEITOR TL.....	62
FIGURA 5-9: ILUSTRAÇÃO ESQUEMÁTICA DE INSTRUMENTAÇÃO UTILIZADA PARA ESTIMULAR E REGISTRAR LUMINESCÊNCIA OPTICAMENTE ESTIMULADA (LOE). (A) APARATO DE ALÍQUOTA ÚNICA. (B) APRESENTAÇÃO ESQUEMÁTICA DE UM LEITOR RISØ TL/LOE.....	65
FIGURA 5-10: ILUSTRAÇÃO ESQUEMÁTICA DE INSTRUMENTAÇÃO UTILIZADA PARA ESTIMULAR E REGISTRAR LUMINESCÊNCIA OPTICAMENTE ESTIMULADA (LOE). (A) APARATO	

DE ALÍQUOTA ÚNICA. (B) APRESENTAÇÃO ESQUEMÁTICA DE UM LEITOR RISØ TL/LOE.....	66
FIGURA 6-1: TESTE DE PLATEAU DA AMOSTRA DSRC 09.	71
FIGURA 6-2: DIFRATOGRAMA DA AMOSTRA DSRC09 APÓS O PROCESSO DE EXTRAÇÃO DE GRÃOS DE QUARTZO DO BULK. (A) AMOSTRA EM ANÁLISE E (B) PADRÃO DE REFERÊNCIA.....	72
FIGURA 6-3: DIFRATOGRAMA DA AMOSTRA IN NATURA DS01. (A) AMOSTRA EM ANÁLISE E (B) PADRÃO DE REFERÊNCIA.....	73
FIGURA 6-4: DIFRATOGRAMA DA AMOSTRA DS01 APÓS TRATAMENTO QUÍMICO. (A) AMOSTRA EM ANÁLISE E (B) PADRÃO DE REFERÊNCIA.....	74
FIGURA 6-5: DIFRATOGRAMA DA AMOSTRA IN NATURA DS02. (A) AMOSTRA EM ANÁLISE E (B) PADRÃO DE REFERÊNCIA.....	75
FIGURA 6-6: DIFRATOGRAMA DA AMOSTRA DS02 APÓS TRATAMENTO QUÍMICO. (A) AMOSTRA EM ANÁLISE E (B) PADRÃO DE REFERÊNCIA.....	76
FIGURA 6-7: DIFRATOGRAMA DA AMOSTRA IN NATURA DS03. (A) AMOSTRA EM ANÁLISE E (B) PADRÃO DE REFERÊNCIA.....	77
FIGURA 6-8: DIFRATOGRAMA DA AMOSTRA DS03 APÓS TRATAMENTO QUÍMICO. (A) AMOSTRA EM ANÁLISE E (B) PADRÃO DE REFERÊNCIA.....	78
FIGURA 6-9: CURVA DE DECAIMENTO DO SINAL LOE DE DS01.	79
FIGURA 6-10: CURVA DE DECAIMENTO DO SINAL LOE DE DS02.....	80
FIGURA 6-11: CURVA DE DECAIMENTO DO SINAL LOE DE DS03.....	80
FIGURA 6-12: CURVA DE SATURAÇÃO DO SINAL LOE PARA DS01 UTILIZANDO O MÉTODO SAR.	81
FIGURA 6-13: CURVA DE SATURAÇÃO DO SINAL LOE PARA DS02 UTILIZANDO O MÉTODO SAR.	82
FIGURA 6-14: CURVA DE SATURAÇÃO DO SINAL LOE PARA DS03 UTILIZANDO O MÉTODO SAR.	82
FIGURA 6-15: CURVAS DE EMISSÃO DO SINAL TL NATURAL DE TODAS AS AMOSTRAS SEDIMENTARES.	83
FIGURA 6-16: CURVAS DO SINAL TL COM DOSE ADICIONAL PARA DS 01.....	84
FIGURA 6-17: CURVAS DO SINAL TL COM DOSE ADICIONAL PARA DS 02.....	85
FIGURA 6-18: CURVAS DO SINAL TL COM DOSE ADICIONAL PARA DS 03.....	85
FIGURA 6-19: CURVAS DO SINAL TL COM DOSE ADICIONAL PARA DS 04.....	86
FIGURA 6-20: CURVAS DO SINAL TL COM DOSE ADICIONAL PARA DS 05.....	86
FIGURA 6-21: CURVAS DO SINAL TL COM DOSE ADICIONAL PARA DS 06.....	87
FIGURA 6-22: DECAIMENTO DO SINAL TL DE DS 01 COM ILUMINAÇÃO SOLAR.	88
FIGURA 6-23: DECAIMENTO DO SINAL TL DE DS 02 COM ILUMINAÇÃO SOLAR.	89
FIGURA 6-24: DECAIMENTO DO SINAL TL DE DS 03 COM ILUMINAÇÃO SOLAR.	89
FIGURA 6-25: DECAIMENTO DO SINAL TL DE DS 04 COM ILUMINAÇÃO SOLAR.	90
FIGURA 6-26: DECAIMENTO DO SINAL TL DE DS 05 COM ILUMINAÇÃO SOLAR.	90
FIGURA 6-27: DECAIMENTO DO SINAL TL DE DS 06 COM ILUMINAÇÃO SOLAR.	91
FIGURA 6-28: COMPORTAMENTO DA INTENSIDADE DO SINAL TL DE DS 01 EM FUNÇÃO DA DOSE.	92
FIGURA 6-29: TESTE DE PLATEAU PARA A AMOSTRA DS 01.....	93

FIGURA 6-30: COMPORTAMENTO DO SINAL TL EM FUNÇÃO DA DOSE PARA AMOSTRA DS 01 A TEMPERATURA DE 305 °C.	94
FIGURA 6-31: COMPORTAMENTO DO SINAL TL EM FUNÇÃO DA DOSE E TEMPERATURA PARA AMOSTRA DS 01.	95
FIGURA 6-32: CURVA DE T _M -T _{STOP} PARA DS 01 NATURAL E IRRADIADA COM 30 KGY.	96
FIGURA 6-33: ENERGIA DE ATIVAÇÃO OBTIDA PELO MÉTODO DE SUBIDA INICIAL PARA DS 01 NATURAL E IRRADIADA COM 30 KGY.	97
FIGURA 6-34: DECONVOLUÇÃO DE PICOS COMPONENTES DA BANDA DA CURVA DE EMISSÃO TL NATURAL DE DS 01.....	98
FIGURA 6-35: DECONVOLUÇÃO DE PICOS COMPONENTES DAS BANDAS DA CURVA DE EMISSÃO TL IRRADIADA COM 30 KGY DE DS 01.	98

Lista de Tabelas

<i>QUADRO 1-1: APRESENTAÇÃO DE IDADES OBTIDAS PARA A FORMAÇÃO RIO CLARO E SUAS RESPECTIVAS LITERATURAS.</i>	19
<i>TABELA 5-1: LOCALIZAÇÃO GEOGRÁFICA DOS PONTOS DE COLETA DAS AMOSTRAS SEDIMENTARES.</i>	54
<i>TABELA 5-2: QUANTIDADE DE ÁGUA PRESENTE EM CADA AMOSTRA E RESPECTIVA MASSA SECA UTILIZADA PARA DETERMINAÇÃO DA DOSE ANUAL.</i>	67
<i>TABELA 5-3: CONCENTRAÇÃO DE Th, U e K NAS AMOSTRAS-PADRÃO UTILIZADA PARA CALCULAR A DOSE ANUAL DAS AMOSTRAS.</i>	67
<i>TABELA 5-4: DISPERSÃO DA MASSA TENDO UM BASTÃO DE LUCITE COMO PADRÃO DE MEDIDA.</i>	68
<i>TABELA 6-1: PARÂMETROS NECESSÁRIOS PARA A OBTENÇÃO DA IDADE DOS SEDIMENTOS E SUAS RESPECTIVAS IDADES.</i>	100

Lista de Abreviaturas e Siglas

<i>Ae</i>	Armadilha eletrônica
<i>Al</i>	Alumínio
<i>C_b</i>	Armadilha de buraco
<i>Da</i>	Dose anual
<i>De</i>	Dose equivalente
<i>Di</i>	Dose preestabelecida
DRX	Difração de raios-X
DS01	Depósito sedimentar 01
DS02	Depósito sedimentar 02
DS03	Depósito sedimentar 03
DS04	Depósito sedimentar 04
DS05	Depósito sedimentar 05
DS06	Depósito sedimentar 06
<i>Dt</i>	Dose teste
<i>E</i>	Energia de ativação
<i>E_f</i>	Energia do nível de Fermi
<i>f(E)</i>	função de distribuição de Fermi-Dirac
<i>Fe</i>	Ferro
<i>Ga</i>	Gálio
<i>Ge</i>	Germânio
<i>H</i>	Hidrogênio
<i>H</i>	Armadilha de buraco
<i>K</i>	Potássio
<i>k</i>	Constante de Boltzmann
kGy	quilo Gray

L	Centro de luminescência
Li	Lítio
Li	Sinal LOE da dose D_i
LN	Sinal LOE natural
LOE	Luminescência Opticamente Estimulada
LR	Sinal LOE residual
Lx	Sinal LOE principal e
m	Nível metaestável
Ma	10^6 de anos
Na	Sódio
$N(E)$	Densidade de níveis de energia
nm	10^{-9} metro
P	Fósforo
p	Probabilidade de escape
s	Fator de frequência
SAR	<i>Single Aliquot Regenerate</i>
Si	Silício
T	Temperatura
Th	Tório
Ti	Titânio
TL	Termoluminescência
T_m	Temperatura máxima do pico
T_{stop}	Temperatura de tratamento térmico (<i>stop temperature</i>)
Tx	Resposta para a dose teste.
τ	Tempo de vida
U	Urânio

u.a.	unidade arbitrária
UV	ultravioleta
$Z(E)$	Densidade de estados disponíveis

Sumário

1	INTRODUÇÃO	16
1.1	SITUAÇÃO PROBLEMA E JUSTIFICATIVA	16
1.2	OBJETIVOS	20
2	LUMINESCÊNCIA	21
2.1	LUMINESCÊNCIA EM TERMOS DE BANDA DE ENERGIA	21
2.2	TERMOLUMINESCÊNCIA	25
2.3	LUMINESCÊNCIA OPTICAMENTE ESTIMULADA	28
3	APLICAÇÃO DO QUARTZO EM DATAÇÃO	29
3.1	ESTRUTURA DO QUARTZO	30
3.2	DEFEITOS PONTUAIS NO QUARTZO	33
3.3	IRRADIAÇÃO DO QUARTZO COM ALTAS DOSES	35
3.4	O QUARTZO COMO DOSÍMETRO	38
3.4.1	TESTE DE PLATEAU	40
3.4.2	MÉTODO T_M-T_{STOP}	41
3.4.3	MÉTODO DE SUBIDA INICIAL	44
3.4.4	AVALIAÇÃO DO FATOR DE FREQUÊNCIA	44
4	DATAÇÃO	45
4.1	MECANISMO FÍSICO	46
4.1.1	O MODELO BÁSICO	46
4.1.2	ESTABILIDADE	46
4.1.3	ESTIMULAÇÃO TÉRMICA E ÓPTICA	47
4.2	AVALIAÇÃO DA IDADE	48
4.2.1	MEDIÇÕES DE LUMINESCÊNCIA	48
4.2.2	DETERMINAÇÃO DA DOSE EQUIVALENTE	48
4.2.2.1	Determinação da dose equivalente por TL	48
4.2.2.2	Determinação da dose equivalente por LOE	49
4.2.3	DOSE DE RADIAÇÃO ANUAL	51
4.3	SEDIMENTOS E LIMITE DE IDADES	52
5	MATERIAIS E MÉTODOS EXPERIMENTAIS	53
5.1	COLETA DE AMOSTRAS	53
5.2	PREPARAÇÃO DAS AMOSTRAS	57
5.3	IRRADIAÇÃO	58
5.4	EQUIPAMENTOS DE MEDIDAS	59
5.4.1	DIFRAÇÃO DE RAIOS-X	59
5.4.2	INSTRUMENTOS DE MEDIÇÃO DO SINAL LUMINESCENTE	59
5.4.2.1	Leitor TL	60

5.4.2.2	Leitor LOE	63
5.4.3	DOSE ANUAL	66
5.5	PROTOCOLO DE ALÍQUOTAS MÚLTIPLAS	67
5.6	PROTOCOLO SAR	69
6	RESULTADOS E DISCUSSÃO	70
6.1	ANÁLISE DE DRX	70
6.2	CURVAS DE SATURAÇÃO LOE	79
6.3	CURVAS DE EMISSÃO DO SINAL TL	83
6.4	DECAIMENTO DO SINAL TL COM EXPOSIÇÃO SOLAR	88
6.5	LIMITAÇÃO DA TÉCNICA DA TERMOLUMINESCÊNCIA PARA O QUARTZO	92
6.6	AVALIAÇÃO DA IDADE DOS SEDIMENTOS POR TL.	99
7	CONCLUSÃO	102
	REFERÊNCIAS	104
	ANEXO	108

1 INTRODUÇÃO

1.1 SITUAÇÃO PROBLEMA E JUSTIFICATIVA

O Período Quaternário compreende os últimos 1,81 Ma (milhão de anos). Ele é um dos intervalos mais importantes da história da Terra. Esse período caracteriza-se pelo aparecimento do homem moderno, da formação das primeiras civilizações e início da agricultura, de modo que o homem passou a ter grande influência no ambiente natural (SUGIO; SALLUN; SOARES, 2005). O Quaternário tem sido um período de grandes mudanças climáticas. Estas foram registradas em depósitos sedimentares tanto terrestres quanto em oceanos (WINTLE; HUNTLEY, 1982).

Os métodos de datação têm contribuído para a compreensão da história da Terra. Com o avanço do conhecimento científico modelos alternativos de datação foram surgindo. Em geologia, uma das primeiras formas de se estabelecer a datação foi através da espessura das camadas de areia do solo. Isso quer dizer que se soubesse quanto tempo leva para formar uma camada de determinado tamanho (taxa de sedimentação) poderia datar locais. Esse método é limitado, por que não há o registro preservado com todas as camadas de areias empilhadas desde o princípio da Terra, exatamente por questões geológicas e de taxa de sedimentação que obviamente não são constantes.

Atualmente existem dois modos principais de saber o quão antiga é uma deposição sedimentar: o método de datação relativa e o método de datação absoluta. No primeiro método, observa-se a relação temporal entre camadas geológicas, baseando-se nos princípios estratigráficos. Ou seja, observa-se a presença de fósseis, o período de tempo de existência deles e até indicar a idade da camada geológica em que o fóssil foi encontrado só pela presença do animal. Isso indicará que a camada que está abaixo é mais velha e a camada de cima é mais nova. No método absoluto utilizam-se princípios físicos da radioatividade que

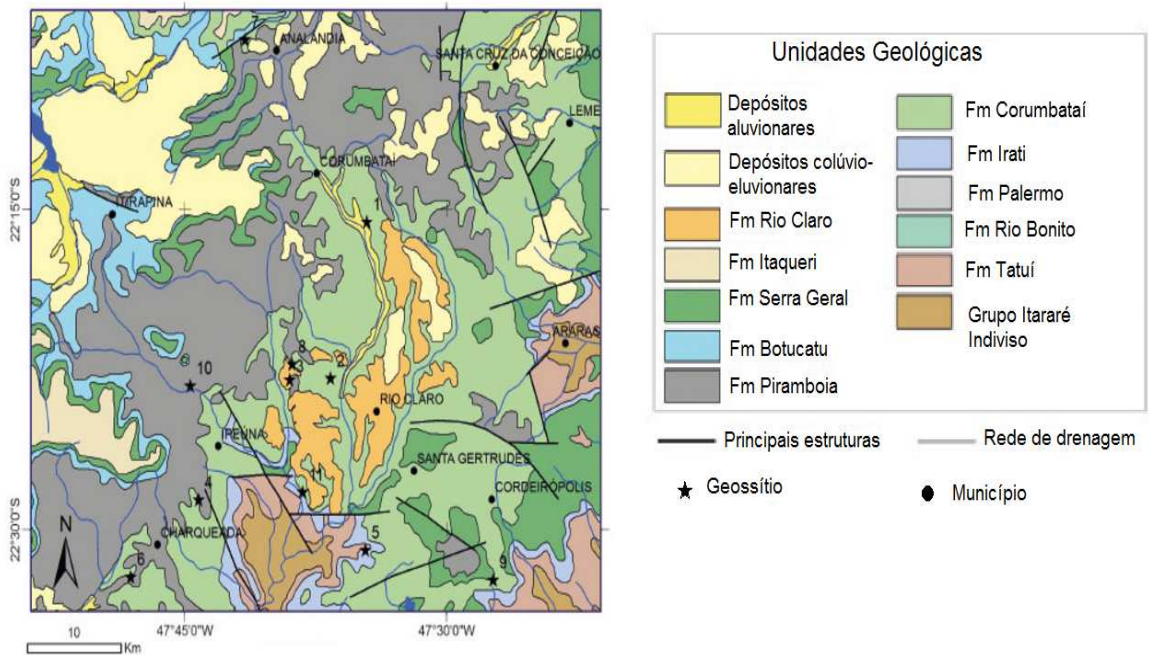
forneem a idade do sedimento com precisão baseada nas leis do decaimento radioativo.

Os métodos de datação, assim como qualquer ferramenta tem aplicações específicas e obviamente, suas limitações. Se usada de forma inadequada pode fornecer dados imprecisos.

Dois métodos de datação absoluta empregados em datações do Quaternário são datação por radiocarbono (^{14}C) e datação por termoluminescência (TL). Datação por ^{14}C necessita de amostra com carbono que, em geral, é representada por restos orgânicos e, além disso, o seu alcance temporal é relativamente restrito (cerca de 30 mil anos pelo método convencional). A datação por TL utiliza, por exemplo, amostra de areia quartzosa, que é muito mais comum do que restos orgânicos, e alcança idades mais antigas (até cerca de 1 Ma). Desta maneira, a datação por TL vem sendo utilizada com maior frequência no Brasil, nos últimos anos (SUGUIO; TATUMI; BARRETO, 2003).

A Formação Rio Claro (**Figura 1-1**) é reconhecida na área do platô da cidade de Rio Claro/SP e no limite leste da Depressão Periférica Paulista (**Figura 1-1**) em ocorrências mais descontínuas (Vargem Grande do Sul, vale do rio Jaguari - Mirim, Moji-Guaçu, Moji-Mirim, Jaguariúna, Cosmópolis e Paulínia). É constituída por depósitos de sistema fluvial meandrante, formados sob vigência de clima úmido (MELO; COIMBRA; CUCHIERATO, 1997).

Figura 1-1- Localização da Formação Rio Claro (Fm Rio Claro).



Fonte: RIBEIRO et al. (2013)

Figura 1-2- Divisão Geomorfológica do Estado de São Paulo/Brasil.



Fonte: adaptado de IPT (1981)

A Formação Rio Claro despertou interesse econômico devido o alto teor de sílica dos arenitos, sendo objeto de pesquisa e exploração mineral, como areia para vidros e moldes de fundição (ZAINE, 1994).

A idade da Formação Rio Claro tem sido alvo de ampla discussão na literatura. Muitos sedimentos da formação apresentam características de deposição mais antiga, outros apresentam características de depósitos mais recentes. Porém, até o presente momento, não havia dados quantitativos que pudessem expressar em termos de idade, o intervalo de deposição sedimentar da Formação Rio Claro. Os estudos realizados na tentativa de um posicionamento geocronológico dessa unidade utilizaram a geomorfologia, a paleontologia, a geologia estrutural e a sedimentologia. O **Quadro 1-1** ilustra alguns dos resultados obtidos para a idade da Formação Rio Claro.

Quadro 1-1 - Apresentação de idades obtidas para a Formação Rio Claro e suas respectivas literaturas.

Trabalho	Idade obtida
Bjornberg <i>et al.</i> (1964 b)	Idade recente
Bjornberg e Landim (1966)	Idade Neocenozóica
Fúlfaro e Sugiu (1968)	Idade Neocenozóica
Penteado (1976)	Plioceno
Soares e Landim (1976)	Idade próxima do limite Plio-Pleistoceno
Martins-Neto (1989)	Mioceno
Zaine (1994)	Mioceno
Ferreira e Caetano - Chang (2008)	Pleistoceno Médio

Fonte: **Elaborado pela própria autora.**

O presente trabalho avaliou o intervalo de deposição desta formação por termoluminescência (TL). Além disso, discute-se a metodologia de dosimetria por termoluminescência para sedimentos e suas limitações.

1.2 OBJETIVOS

O presente trabalho teve como objetivos:

- O aprimoramento da metodologia de dosimetria TL utilizada no Laboratório de Datação Arqueológica da UNESP do Campus de Ilha Solteira;
- A caracterização das propriedades luminescentes dos cristais de quartzo retirados de sedimentos da Formação Rio Claro, por meio das técnicas TL e LOE.
- Estudar a limitação da datação TL devido à saturação do sinal TL do quartzo;
- A avaliação do período de deposição dos sedimentos da Formação Rio Claro.

2 LUMINESCÊNCIA

2.1 LUMINESCÊNCIA EM TERMOS DE BANDA DE ENERGIA

Luminescência é o nome dado ao fenômeno relacionado à capacidade que algumas substâncias apresentam em converter certos tipos de energia em emissão de radiação eletromagnética, com um excesso de radiação térmica. A luminescência é observada para todas as fases da matéria, seja gasosa, líquida ou sólida, para compostos orgânicos e inorgânicos. A radiação eletromagnética emitida por um material luminescente ocorre usualmente na região do visível, mas esta pode ocorrer também em outras regiões do espectro eletromagnético, tais como ultravioleta ou infravermelho.

O termo luminescência é utilizado como uma generalização do fenômeno. Há vários tipos de luminescência e diferem entre si pela energia utilizada para a excitação. É possível excitar a amostra por radiação UV e visível (fotoluminescência), por um feixe de elétrons energéticos (catodoluminescência), por raios-X (luminescência excitada por raios-X) e assim por diante. Um caso especial é a termoluminescência, que é a estimulação de luminescência por calor (GAFT, 2005).

Dentro de um sólido isolante ou semicondutor, os átomos constituintes estão muito próximos e influenciam um ao outro fortemente. Como resultado, os níveis de energia dos átomos individuais são combinados e formam zonas de energia preenchidas (EISBERG, 1985; CALLISTER, 2012). A ocupação de cada zona é dada por:

$$N(E) = Z(E)f(E)$$

A Equação 2-1 descreve a função de densidade de estados, onde $N(E)$ é a densidade de níveis de energia, $Z(E)$ é a densidade de estados disponíveis e $f(E)$ representa a função de distribuição de Fermi-Dirac, dada pela Equação 2-2:

$$f(E) = \frac{1}{\left\{ \exp\left[\frac{(E-E_f)}{kT}\right] + 1 \right\}} \quad 2-2$$

E_f é o nível de Fermi e T a temperatura. Quando a temperatura é de 0 K, os níveis abaixo de E_f estão completamente ocupados, enquanto que os acima estão completamente vazios, o que implica na definição de duas bandas de energia denominadas de banda de valência e de condução (CHEN; MCKEEVER, 1997).

Os níveis de energia permitidos para os elétrons estão distribuídos em zonas conhecidas como bandas de energia. Quando um valor de energia encontra-se fora destas zonas ele está localizado nas chamadas bandas proibidas. O diagrama de bandas de energia mostra que o *gap* proibido em um cristal ideal não contém quaisquer níveis de energia, e todas as transições eletrônicas, causadas por radiação entre banda de valência e banda de condução e vice-versa, são diretas. Porém, cristais reais sempre contém algum defeito de rede como vacância, deslocamento ou impurezas. Estes defeitos podem ocasionar níveis de energia local dentro do *gap* proibido, chamados de níveis metaestáveis.

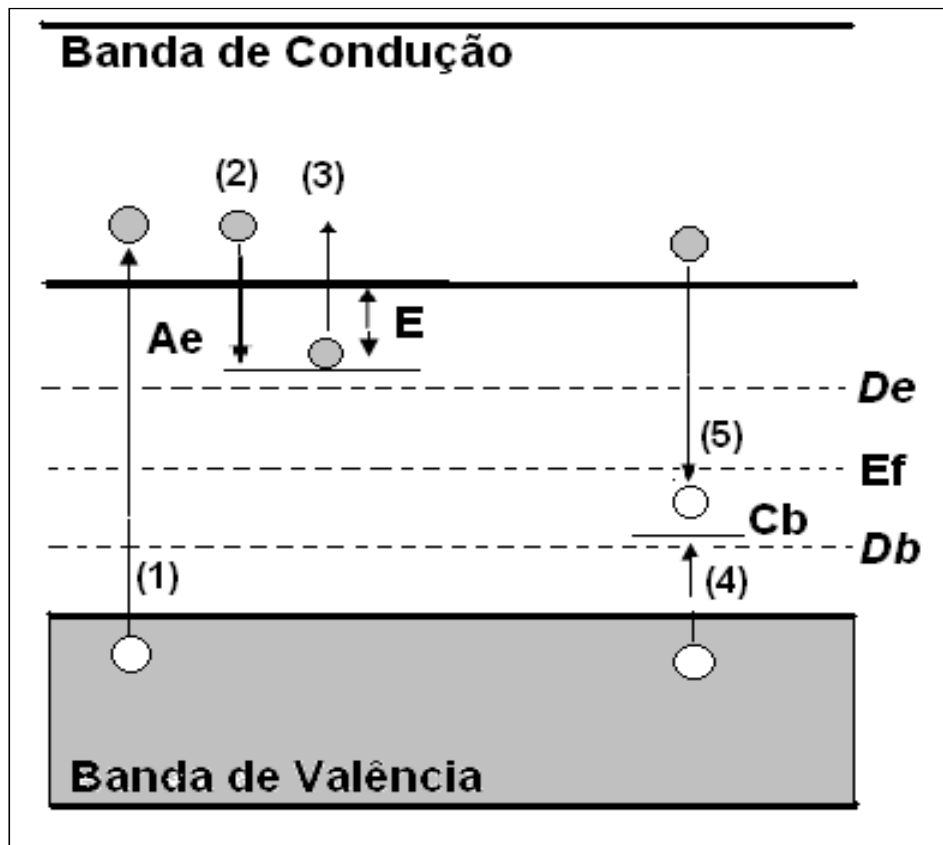
Como ilustrado na **Figura 2-1**, quando um material é irradiado, ocorre ionização (transição 1) e pares de elétron-buraco são formados. Os elétrons são promovidos da banda de valência para a banda de condução, onde se movem livremente pela rede cristalina. Quando encontram uma armadilha eletrônica, são capturados por estas (transição 2). As armadilhas eletrônicas encontram-se na zona proibida e são caracterizadas por sua profundidade E (que é a diferença energética entre a base da banda de condução e a posição do nível localizado). Os elétrons ficam estacionados nesse nível metaestável (m) até receberem energia suficiente para serem liberados e retornar para a banda de condução (transição 3). O tempo decorrido entre a excitação e o retorno do elétron ao estado fundamental pode ser longo. Essa transição, a partir do nível (Ae), pode ocorrer a uma dada temperatura T . Quando $E \gg kT$, onde k é a constante de Boltzmann e E é a separação de energia entre o nível (Ae) e a banda de condução, conhecida como energia de ativação ou

profundidade da armadilha, o elétron permanecerá no estado (Ae) por um longo tempo, sendo necessária uma estimulação para promovê-lo para a banda de condução. Esta estimulação pode ser, por exemplo, térmica ou óptica. A probabilidade de o elétron escapar da armadilha (p) a uma dada temperatura é dada pela Equação 2-3:

$$p = s \exp\left(-\frac{E}{kT}\right) \quad 2-3$$

sendo s é a constante denominada fator de frequência, que mede a frequência de vibração da carga em sua armadilha, possuindo ordem de grandeza de 10^{12} a 10^{14} s^{-1} (CHEN; MCKEEVER,1997), e uma fraca dependência com a temperatura, enquanto que p depende da temperatura em função da exponencial. Ou seja, se aumentar a temperatura a probabilidade do elétron escapar da armadilha aumenta. Caso o elétron seja liberado da armadilha eletrônica, ele será recombinado com um buraco na armadilha de buraco (Cb) (transição 5) emitindo luz. Assim, no processo de luminescência está envolvido pelo menos dois centros de defeitos distintos, um atuando como centro liberador de carga capturada e o outro como centro de recombinação.

Figura 2-1 - Modelo de banda de energia com dois níveis energéticos na banda proibida. Os elétrons são liberados das armadilhas Ae por excitação térmica ou óptica e recombinam-se com os buracos capturados em Cb. Os círculos brancos representam os buracos e os círculos escuros representam os elétrons.



Fonte: FERRAZ et al (2006)

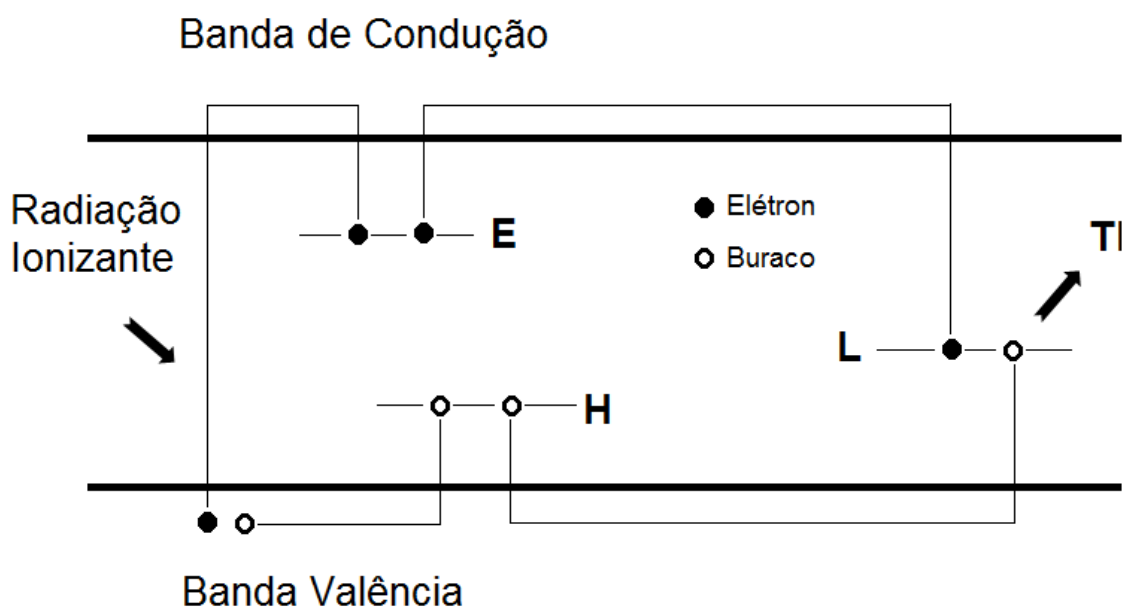
Para definir qual é a armadilha (centro liberador de cargas) e qual é o centro de recombinação na etapa de emissão luminescente, é necessário conhecer a relação entre as probabilidades relativas, que são função da profundidade dos centros de liberação e recombinação dessas cargas. A uma dada temperatura existirão níveis de defeitos para os quais estas probabilidades são iguais (CHEN; MCKEEVER, 1997). Estes níveis são De e Db , conforme **Figura 2-1**. Deste modo, dependendo da temperatura em questão, se a distância E entre o centro de elétron e a banda de condução for menor que De , ele atuará como centro de armadilha, caso contrário ele atuará como centro de recombinação. De maneira análoga, se a distância entre o centro de buraco e a banda de valência for menor que Db , ele atuará como centro de armadilha e, caso contrário, atuará como centro de recombinação. Deste modo, um determinado centro de elétron ou de buraco atuará

como centro de recombinação em uma dada temperatura e em temperatura superior atuará como armadilha.

2.2 TERMOLUMINESCÊNCIA

De acordo com Botter e Jensen (1997), o mecanismo da termoluminescência induzida por radiação é complexo e será explicado apenas qualitativamente. Do ponto de vista da termoluminescência, três tipos de níveis energéticos dentro da banda proibida apresentam papel importante: armadilhas eletrônicas (E), armadilhas de buracos (H) e centros de luminescência (L) (**Figura 2-2**).

Figura 2-2 - Esquema simplificado de produção do sinal TL em termos de banda de energia.



Fonte: MUSÍLEK; KUBELÍK (2000)

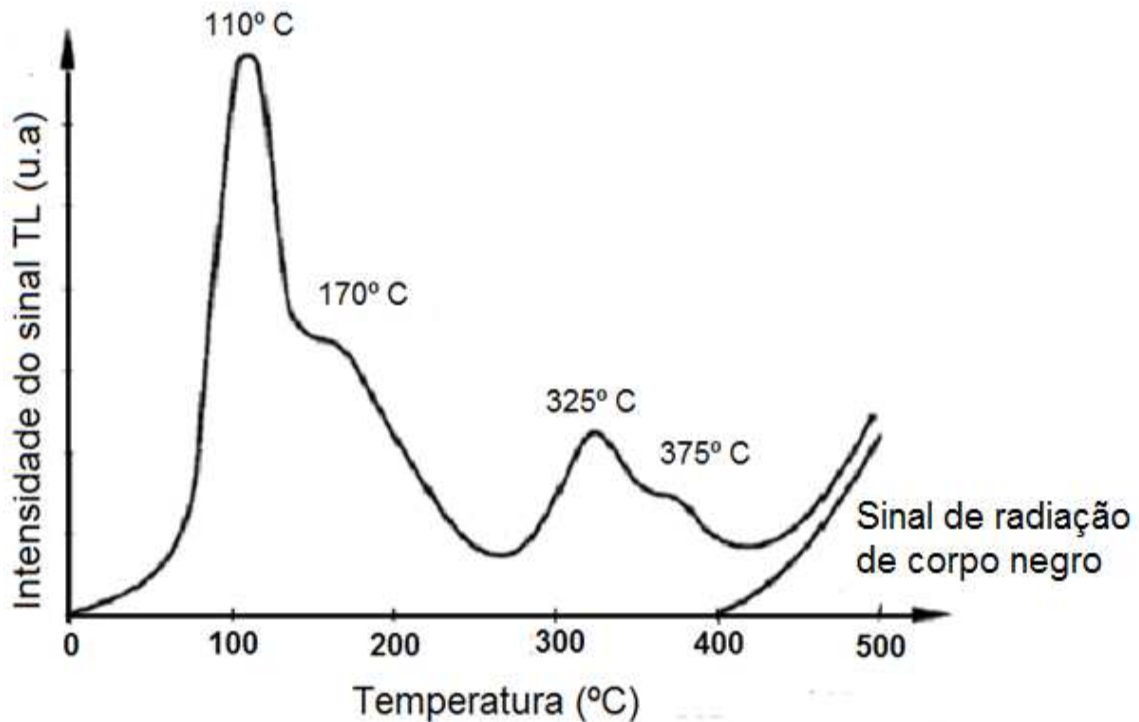
A radiação ionizante produz elétrons livres, transferidos da banda de valência para a banda de condução. Eles movem-se através do cristal e retornam para a banda de condução, onde se recombinam com os buracos. Porém, se armadilhas estão presentes (como E na **Figura 2-2**), eles podem ser capturados. O mesmo é verdade para os buracos na banda de valência, que podem ser aprisionados nos centros de buracos H .

Se as armadilhas são energeticamente profundas, os elétrons permanecerão aprisionados até adquirir energia suficiente para serem liberados. Isto pode ocorrer com o aquecimento do material. Os elétrons liberados novamente movem-se através da banda de condução e em seu retorno para a banda de valência podem se recombinar com buracos em centros luminescentes L . A recombinação é acompanhada por emissão de radiação eletromagnética, usualmente comprimentos de onda na região do visível ou ultravioleta. Este efeito é chamado de termoluminescência. Ele pode servir como uma medida da dose acumulada no material, pois o número de elétrons aprisionados induzidos por radiação é proporcional, dentro de um amplo intervalo de doses, a dose de radiação absorvida.

A luminescência termicamente estimulada, ou termoluminescência (TL), é observada quando do aquecimento de uma amostra a uma taxa constante, a partir da temperatura ambiente até aproximadamente 500 °C, e registrando-se a luminescência emitida como função da temperatura.

O sinal TL é chamado de "curva de emissão", com picos distintos ocorrendo em diferentes temperaturas, os quais relatam armadilhas eletrônicas presentes na amostra. Defeitos na rede cristalina são responsáveis por essas armadilhas. Um defeito típico pode ser criado por deslocamento de um íon negativo, fornecendo uma vacância de íon negativo que atuará como uma armadilha de elétrons. Uma vez aprisionado, um elétron eventualmente será ejetado por vibrações térmicas da rede. Como a temperatura é aumentada, essas vibrações tornam-se muito mais fortes e a probabilidade de ejeção aumenta tão rapidamente que, dentro de um intervalo estreito de temperatura, os elétrons aprisionados são completamente liberados. Alguns elétrons então dão origem a recombinações radiativas com "buracos" aprisionados, resultando em emissão de luz (TL). O tempo de vida para vários elétrons aprisionados depende da profundidade da armadilha. Armadilhas em baixa temperatura (armadilhas rasas) são termicamente esgotadas mais rapidamente em temperatura ambiente que armadilhas profundas. Uma curva de emissão típica para o quartzo é mostrada na **Figura 2-3**.

Figura 2-3 - Figura de mérito da curva de emissão TL para o quartzo.



Fonte: MUSÍLEK; KUBELÍK (2000)

A temperatura dos picos corresponde a diferentes armadilhas eletrônicas e a curva inferior é o sinal de radiação de corpo negro observado quando a amostra é aquecida pela segunda vez, sem nenhuma radiação adicional.

Um fator limitante em medições de sinal TL é o sinal térmico *background*, que é originário da prancha de aquecimento e da amostra durante o aquecimento a altas temperaturas (radiação de corpo negro). A fim de distinguir este baixo sinal TL é importante o uso de filtro azul em combinação com filtros que absorvem o calor para suprimir o sinal térmico de *background*.

Embora a curva de emissão TL possa parecer um contínuo suave (banda), na verdade ela compreende um número de picos sobrepostos derivados da liberação térmica dos elétrons de suas armadilhas que possuem diferentes estabilidades térmicas. O tempo de vida dos elétrons nas armadilhas profundas é maior que aquele de elétrons em armadilhas rasas. Elétrons em armadilhas rasas podem ser liberados em temperatura ambiente, caso adquiram energia suficientemente alta no processo aleatório de distribuição de energia térmica. Este esvaziamento lento de armadilhas é chamado de *fading*.

2.3 LUMINESCÊNCIA ÓPTICAMENTE ESTIMULADA

Segundo Botter e Jensen (1997), a luminescência opticamente estimulada (LOE) sucede da recombinação de cargas liberadas opticamente de armadilhas eletrônicas dentro do cristal. Estas armadilhas podem ser as mesmas que aquelas associadas com picos TL. A população de armadilhas é resultado da irradiação do material. A intensidade de sinal LOE está relacionada à dose de radiação absorvida pelo material. Por conveniência experimental, o sinal LOE emitido durante a recombinação de cargas desarmadilhadas é usualmente medido em uma região espectral diferente daquela dos fótons de excitação. Durante a exposição à luz de estimulação, o sinal LOE é observado por decrescer à medida que as cargas armadilhadas são esgotadas (curva de decaimento). O princípio físico da LOE está intimamente relacionado com aquele associado à TL.

Em medições de sinal LOE, o preaquecimento de amostras é exigido para a remoção das cargas de armadilhas rasas antes da estimulação por luz. Isto pode ser feito em um forno mantendo a amostra em uma temperatura selecionada ou em um preaquecimento de curta duração, como parte do ciclo de medição no leitor. A taxa de decaimento do sinal LOE e o grau de seu desvanecimento tem mostrado dependência à temperatura na qual é realizada a leitura do sinal LOE. É recomendado que a leitura do sinal LOE do quartzo seja realizada a 125 °C para remover a interação com o pico TL de 100°C. Portanto, é importante que o aparato experimental para medições do sinal LOE possua facilidade para aquecimento, tanto para a realização do preaquecimento quanto para a leitura em temperaturas elevadas.

3 APLICAÇÃO DO QUARTZO EM DATAÇÃO

Para Guedes et al (2011), a luminescência é o fenômeno de emissão de luz por certos materiais que foram previamente expostos à radiação ionizante e posteriormente submetidos a um agente excitante. O agente excitante é a luz na LOE e o calor na TL. Em ambos os fenômenos a intensidade da luz emitida é, em geral, proporcional à dose de radiação ionizante absorvida previamente à excitação.

Os sedimentos, quando transportados, sofrem fotoesvaziamento pela luz solar, sobrando somente o nível de LOE e/ou TL residual. Uma vez soterrado, o sedimento fica protegido da exposição ao Sol e a concentração de defeitos começa a aumentar. Desta maneira, a idade de sedimentação pode ser determinada dividindo-se a dose acumulada desde o soterramento do sedimento pela dose anual (taxa de dose) de radiação natural. Para o quartzo, os limites inferior e superior do método de datação por luminescência variam, em geral, de poucos anos até centenas de milhares de anos. Estes limites dependem das características dos sedimentos, limite de detecção do sinal luminescente pelo equipamento e nível de saturação do sinal de luminescência do mineral.

A taxa de dose de radiação natural é resultado da soma da radiação ionizante originada principalmente pelo decaimento radioativo dos elementos ^{232}Th , ^{238}U e ^{40}K presentes nos minerais, com a radiação cósmica no local da amostra. Como a meia-vida destes radionuclídeos é muito longa em termos da escala temporal da datação por luminescência, a sua contribuição para a taxa de dose é considerada relativamente constante se mantidas as características químicas e físicas do sedimento. O mesmo pressuposto é assumido para a radiação cósmica. A taxa de dose pode ser estimada medindo-se a concentração dos radionuclídeos no sedimento e pelo cálculo da radiação cósmica. As principais variações da dose anual

de radiação estão relacionadas às características físicas e químicas do sedimento, tais como umidade (que absorve parte da radiação), alterações da mineralogia do sedimento provocadas por processos deposicionais ou pós-deposicionais (modificação das concentrações de radionuclídeos durante o soterramento) e profundidade de soterramento (que atenua a radiação cósmica). A dose acumulada pode ser medida tanto por TL quanto por LOE.

3.1 ESTRUTURA DO QUARTZO

Segundo Preusser (2009), o quartzo é um dos minerais mais abundantes da crosta terrestre. Constitui um dos silicatos mais importantes. Ele pertence a uma classe de materiais conhecida como tectossilicatos que apresenta unidade estrutural tetraédrica SiO_4 (**Figura 3-1**), e onde átomos de oxigênio localizados nos vértices dos tetraedros são compartilhados com tetraedros adjacentes (**Figura 3-2**). A morfologia do cristal de quartzo pode ser complexa, mas a forma mais comum é composta por um prisma hexagonal e estrutura cristalográfica trigonal (**Figura 3-3**). O quartzo é encontrado na fase alfa em baixas temperaturas e na fase beta em altas temperaturas (**Figura 3-4**).

Figura 3-1 - Um tetraedro de SiO_4 .

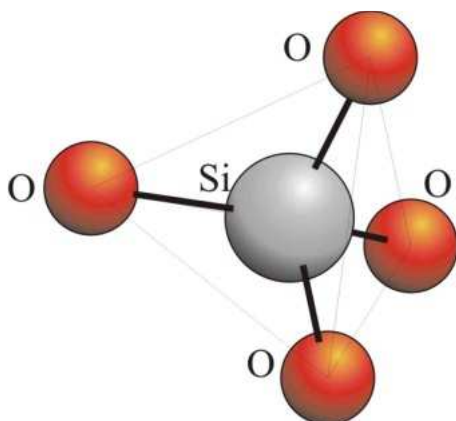


Figura 3-2 - Estrutura do quartzo.

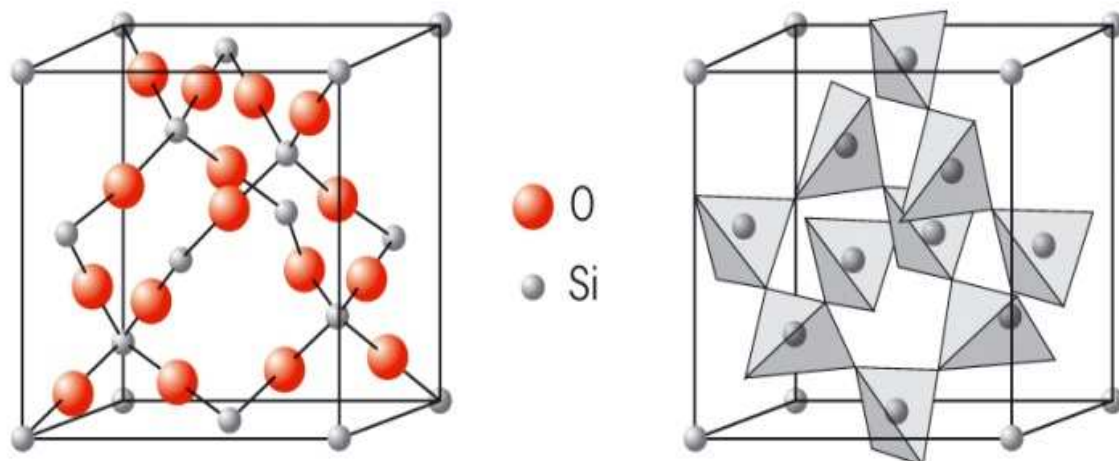
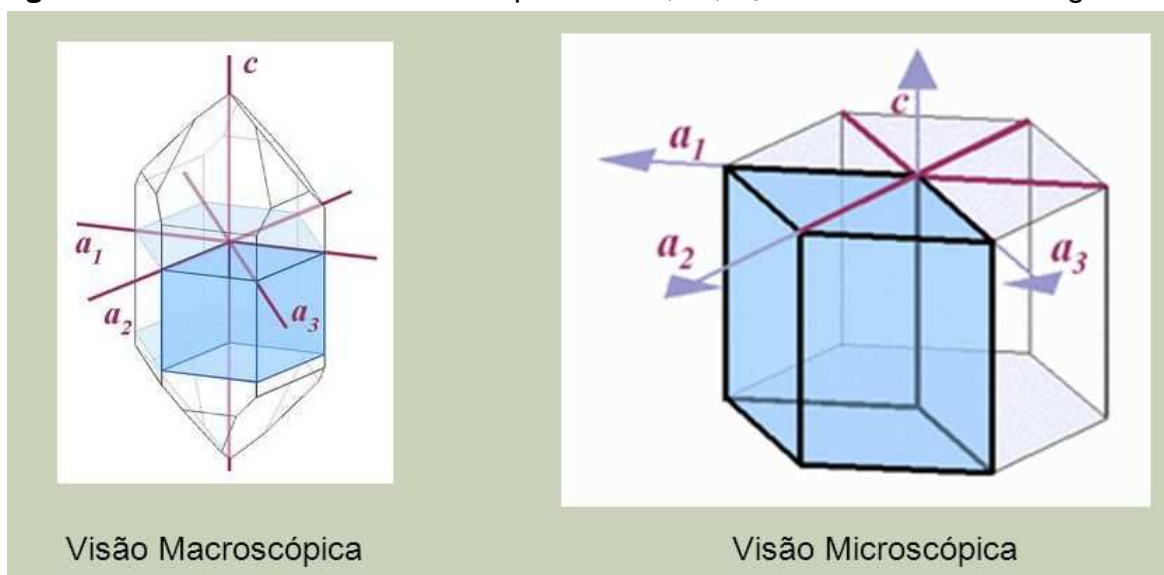


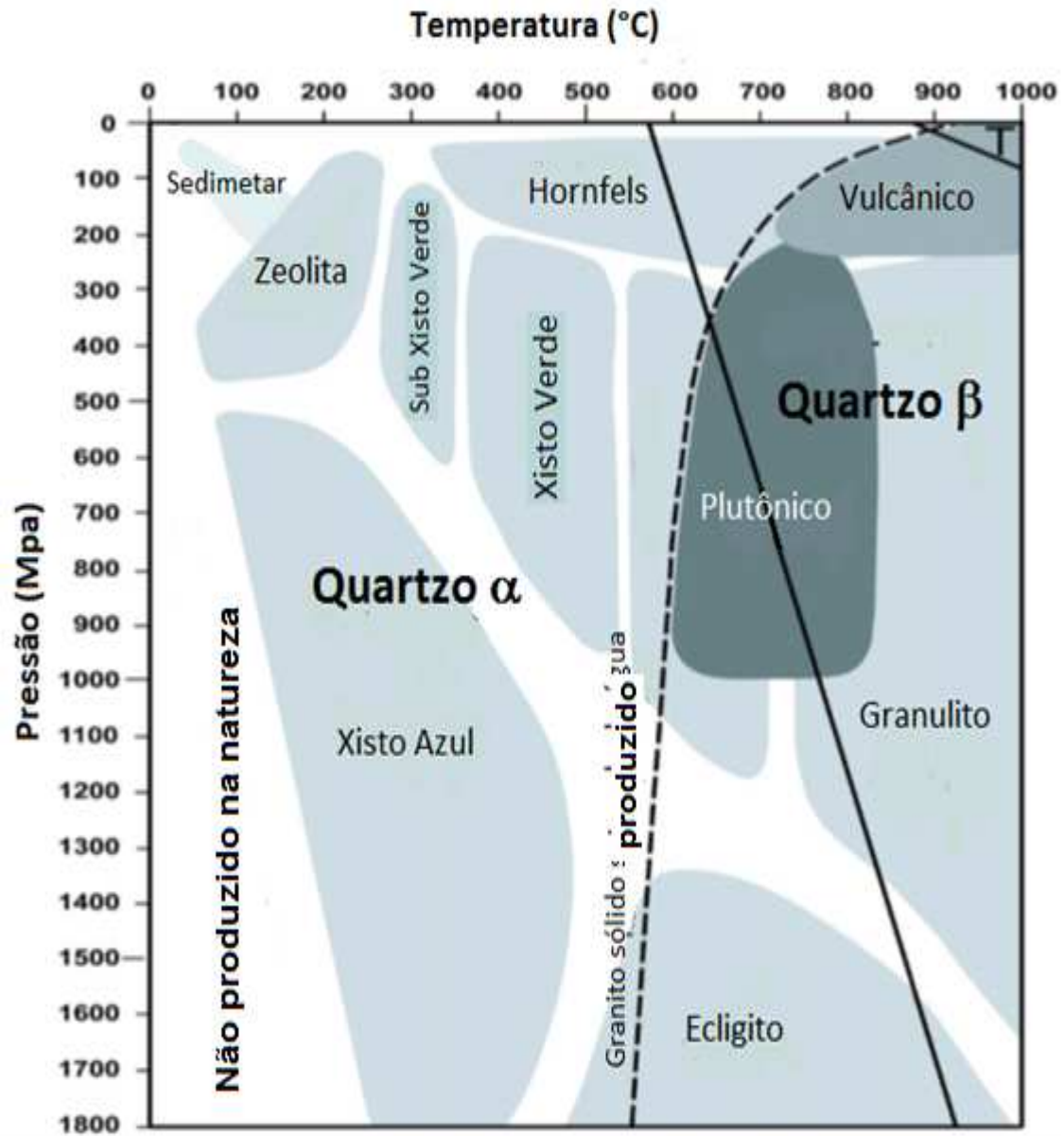
Figura 3-3 - Estrutura cristalina do quartzo. a_1 , a_2 , a_3 e c são eixos cristalográficos.



Visão Macroscópica

Visão Microscópica

Figura 3-4 - Diagrama de fase do quartzo.



Fonte: PREUSSER et al. (2009).

O quartzo natural tem composição quase 100% SiO_2 . Análises químicas de quartzo de diferentes origens mostraram quantidades de íons a níveis de traço. De acordo com os íons a níveis de traço pode ser identificada a origem específica do quartzo, tal como vulcânico, plutônico ou hidrotérmico. Os elementos-traço estão presentes como íons substitucionais e/ou intersticiais na rede cristalina do quartzo por substituir o Si, e são eles Al, Ti, Fe, Ge, P e Ga, ou aqueles que ocupam sítios específicos nos grandes canais paralelos ao eixo *c*, como é o caso de H, Li, Na e Fe. Em geral, íons compatíveis como Ti^{4+} e Fe^{3+} têm suas concentrações muito maiores em temperaturas mais altas (como quartzo vulcânico ou plutônico); enquanto que P^{5+} , Ge^{4+} , Al^{3+} e Li^+ são mais comumente incorporados em quartzo formado em temperaturas mais baixas, evoluídos de magmatismo e pegmatitos.

3.2 DEFEITOS PONTUAIS NO QUARTZO

O texto deste item baseia-se em informações retiradas de Preusser (2009).

Todo cristal, por mais puro que seja, contém um vasto número de defeitos pontuais. Os defeitos podem ser intrínsecos ou devido a átomos de impurezas presentes na rede cristalina. A concentração de defeitos é da ordem de aproximadamente 10^{13} defeitos por cm^3 . Muitos defeitos estáveis podem ser precursores de defeitos metaestáveis ou instáveis, podendo ser gerados por irradiação e servindo de armadilhas eletrônicas ou centros de recombinação. Tanto átomos de Si quanto de O podem estar ausentes de suas posições na rede cristalina originando vacâncias e interstícios.

Durante o crescimento do cristal de quartzo, alguns elementos são incorporados como impurezas, e defeitos relacionados a impurezas são formados. Esses defeitos podem sofrer modificação por irradiação ou por difusão, resultando na produção de novos defeitos relacionados à impureza.

Os dois principais tipos de centros de defeitos são bem conhecidos. No primeiro, elementos incluindo Al, Ge, Ti, P e Fe substituem o Si. No segundo, em adição a elementos substitucionais monovalentes, existem pequenos íons intersticiais (principalmente Li, Na e H) que podem mover-se ao longo do canal do eixo *c* (**Figura 3-3**), uma vez que eles são liberados por radiação. Como centro substitucional tem-se centros de Al, Fe, Ge, Ti e P. Como íons intersticiais têm-se os íons alcalinos e hidrogênio.

Uma das características mais interessantes da estrutura do quartzo são sua anisotropia e a presença de canais na direção do eixo *c* do cristal. Excitação por radiação em temperatura ambiente pode originar condutividade iônica induzida por radiação (RIC) que é explicada em termos da substituição de um íon alcalino por um buraco em $[AlO_4/M^+]^0$. O íon alcalino M^+ é liberado para se mover ao longo de canais no eixo *c*, originando o RIC. O RIC decai dentro de horas em temperatura ambiente. O mecanismo deste decaimento ainda não é explicado, mas pode ser baseado no aprisionamento do íon alcalino que se movimenta em algum sítio não identificado, possivelmente no centro $[GeO_4]^-$, que é convertido em centro $[GeO_4/M^+]^0$, onde este é estável em temperatura ambiente para $M^+ = Li^+$. O RIC devido à difusão do íon alcalino é fortemente dependente da temperatura. Os íons alcalinos tornam-se livres quando a irradiação ocorre em $T > -70$ °C. Acima desta temperatura a radiação dissocia o centro $[AlO_4/M^+]^0$ levando à formação dos centros $[AlO_4/H^+]^0$ e $[AlO_4]^0$. A proporção relativa dos centros $[AlO_4/H^+]^0$ e $[AlO_4]^0$ depende de outras variáveis como a taxa de dose. O aquecimento do cristal acima de 300 °C causa o retorno dos íons alcalinos para o sítio de alumínio, restaurando o cristal ao seu estado de pré-irradiação.

Quartzo contendo ferro apresenta três centros paramagnéticos chamados de S1, S2 e S3, ($[FeO_4/Li^+]^0$, $[FeO_4/H^+]^0$ e $[FeO_4/Na^+]^0$), respectivamente. Suas concentrações em função de irradiação e tratamentos térmicos têm sido estudadas. Assim como no caso dos centros de alumínio, a irradiação desloca os íons alcalinos M^+ para longe de sua posição adjacente a Fe^{3+} e os substitui por H^+ . Isto acontece se a irradiação ocorre acima de -140 °C, enquanto que a temperatura correspondente foi de -70 °C para centros de alumínio. Tratamento térmico no intervalo de temperatura de 350 °C a 450 °C provoca o retorno dos íons alcalinos aos sítios de ferro, restaurando o cristal ao seu estado pré-irradiação, em analogia aos centros de alumínio.

Outro mecanismo de produção de defeitos no quartzo tem sido notado por ocorrer em dois estágios. Por exemplo, centros de armadilhas eletrônicas $[SiO_4/Li]^0$ são produzidos por dupla irradiação. A primeira é entre -120 °C e 25 °C para liberar o íon de Li^+ de $[AlO_4/Li^+]^0$ e então em -200 °C para aprisionar um elétron no íon livre de Li^+ .

3.3 IRRADIAÇÃO DO QUARTZO COM ALTAS DOSES

Fattahi e Stokes (2003) realizaram estudos sobre o efeito combinado de irradiação, tratamento térmico e impurezas em relação ao espectro do quartzo. Observou-se que a cor e espectro do quartzo podem ser alterados por tratamento térmico e diferentes tipos de radiação ionizante. A emissão luminescente do quartzo possui correlação entre bandas de emissão características e defeitos ou impurezas particulares. Tem sido discutida a correlação entre a coloração do sinal TL do quartzo e a concentração de Al e Eu, sendo Al e Eu impurezas originárias para os sinais TL azul e vermelho, respectivamente. O alumínio é o elemento em nível de traço mais frequente no quartzo $[AlO_4/h^+]$, com $h^+ = Li^+, Na^+, H^+$, sendo identificado como origem da banda azul de luminescência no quartzo. A banda de emissão vermelha (620 - 650 nm) é atribuída a centros de buraco de oxigênio não ligados à banda de valência. Os estudos revelaram que impurezas de Al e OH são correlatas quando a compensação da carga é afetada por h^+ associado com sítio de oxigênio adjacente. A irradiação produz H^0 livre mais $(Al^{+3}, h^+)^0$. O tratamento térmico combina H^0 e OH para produzir H_2O , eliminando H^0 e OH e deslocando a banda de luz para a porção vermelha do espectro. Então, tratamento térmico e irradiação aumentam emissões vermelhas.

Sawakuchi e Okuno (2004) caracterizaram por termoluminescência quartzo natural incolor que se tornava marrom quando irradiado com altas doses gama. Foi estudado a resposta TL em um intervalo de doses de 1 kGy até 1000 kGy. Os picos TL de amostras irradiadas em laboratório foram observados em torno de 135, 185, 250 e 325 °C, com emissão centrada em 470 nm. Os picos 135 °C e 185 °C decresceram abruptamente em amostras submetidas a doses maiores que 100 kGy. Todos os picos observados apresentam o mesmo comportamento até 30 kGy. Acima desta dose, a intensidade do sinal TL dos picos de 250 °C e 325 °C saturou, e a intensidade do sinal TL do pico de 185 °C decaiu continuamente até 500 kGy e tornou-se constante. O pico 135 °C se comportou com o o pico de 185 °C. Porém, em doses acima de 20 kGy não foi possível acompanhar o crescimento do pico de 135 °C devido a alta intensidade do pico de 185 °C. A forma da curva de emissão do quartzo natural muda completamente após as irradiações. A justificativa é que para doses pequenas o número de armadilhas vazias é maior que o número de portadores de cargas aprisionadas. Assim, a intensidade TL cresce com a dose.

Aumentando a dose, mais armadilhas são destruídas e as armadilhas remanescentes serão todas preenchidas e, portanto, a saturação é atingida. Após a saturação, mais e mais armadilhas correspondentes aos picos 135 °C e 185 °C são destruídas e a intensidade dos picos TL decresce. Estes resultados demonstram que a radiação afeta as quatro armadilhas individualmente.

Souza et al. (2010) analisaram por absorção óptica e espectrometria de infravermelho a intensidade dos defeitos pontuais $[AlO_4]^0$, $[H_4O_4]^0$, $[AlO_4/H]^0$ e OH dependente de Li em função de altas doses gama e sucessivos tratamentos térmicos usados para sensibilizar a resposta TL de um quartzo natural tomado no distrito de Solonópole/CE. Observou-se a diminuição da intensidade dos picos TL com altas doses gama. A diminuição é decorrente de danos induzidos em defeitos de alumínio que atuam como precursores para centros de recombinação. As altas doses gama afetam cada armadilha de carga e cada pico TL individualmente. De acordo com dados ópticos e de IR observa-se que as absorções de $[AlO_4]^0$ e $[H_4O_4]^0$ aumentam com o aumento nas doses acumuladas. Este fato indica que defeitos pontuais relacionados à recombinação elétron-buraco do pico de 90 °C não foram danificados por altas doses gama. A diminuição do pico pode ser explicada por mudanças nos níveis de armadilhas eletrônicas produzidas durante irradiação e tratamentos térmicos. A diminuição do pico de 90 °C está provavelmente ocorrendo devido ao efeito combinado de alta dose gama com tratamentos térmicos realizados a 400 °C depois de cada dose. Não foi observado crescimento do pico de 285 °C para doses maiores que 15 kGy. Desta maneira, se o número de centros de recombinação está aumentando, a saturação observada pode ser explicada pela saturação do número de armadilhas eletrônicas. O aumento contínuo das bandas ópticas em 470 e 620 nm sugere que a saturação da intensidade do pico sensibilizado acima de 15 kGy não é atribuída à saturação do número de precursores dos centros $[AlO_4]^0$. A diminuição do pico de 90 °C e a saturação do pico de 285 °C podem estar relacionadas à aniquilação de armadilhas eletrônicas rasas devido sucessivos tratamentos térmicos a 400 °C, realizados após irradiações em altas doses

Singh, Kaur e Singh (2012) observaram o comportamento, após irradiação gama, de vários picos de emissão TL em um intervalo de 50 a 480 °C da curva de emissão. Constataram que após irradiação, picos da região de alta temperatura da curva de emissão são mais estáveis que aqueles picos presentes na região de baixa

temperatura. Isto porque estes decaem muito mais rápido devido ao curto tempo de vida. As curvas de emissão do quartzo irradiado com 30, 40, 70, 170 e 280 kGy, apresentam dois picos em intervalos de temperatura de 220 a 225 °C e 360 a 390 °C, respectivamente. O pico I diminui com o aumento da dose, enquanto que o pico II aumenta com o aumento da dose. Os picos de emissão observados correspondem a diferentes armadilhas na região do *gap* da banda proibida do cristal. A intensidade dos picos se comporta diferentemente com a dose de excitação, podendo afetar cada armadilha de carga diferentemente. A intensidade máxima dos dois picos varia de maneira diferente com a dose gama. A intensidade máxima do pico II é relativamente alta quando comparada com a intensidade do pico I. O pico I diminui abruptamente quando a dose gama aumenta de 30 para 280 kGy e torna-se desprezível em dose muito maior. Isto pode ser devido ao número de armadilhas vazias que são destruídas durante a irradiação. Isto é, pelo fenômeno de destruição e preenchimento de diferentes armadilhas. A intensidade do pico II aumenta à medida que a dose aumenta de 30 kGy para 70 kGy; a intensidade diminui para a dose de 170 kGy e novamente aumenta com o aumento da dose 280 kGy. A hipótese é que o comportamento dos picos TL com a dose é principalmente controlado por centros de recombinação distintos e a radiação afeta cada armadilha eletrônica individualmente. Isto pode ser devido ao fato que em alta dose gama o número de portadores de carga aprisionados é alto quando comparado às armadilhas vazias. Com o aumento da dose gama, mais armadilhas de cargas correspondendo ao pico I são destruídas e a intensidade TL decai para doses gamas mais altas que 70 kGy. Ocorre deslocamento da posição dos picos à medida que as doses aumentam. O deslocamento dos picos com a dose é devido à natureza complexa dos múltiplos picos de emissão

Farias e Watanabe (2012) estudaram uma variedade de quartzo natural como azul, verde, vermelho, rosa, preto, sulfuroso, esbranquiçado e o quartzo alfa incolor. Foi investigada a relação das propriedades termoluminescentes como função de dose gama, num intervalo de 1 a 10 kGy. O quartzo alfa natural apresentou picos em 110 (150), 220, 325 ou 375 °C. Na literatura tem sido afirmado que a curva de emissão TL no intervalo de dose em torno de 1000 Gy é composta por três partes: (1) linear até aproximadamente 100 Gy, (2) quase constante entre 100 e 400 Gy, (3) crescimento muito rápido acima de 400 Gy. Foi investigada a intensidade do pico de 325 °C em função da dose de quartzo extraído de sedimentos. Verificou-se que o

crescimento TL ocorre devido a duas contribuições: (1) devido a vacâncias de oxigênio criadas termodinamicamente e (2) a vacâncias de oxigênio geradas por radiação. Em ambos os casos, a vacância de oxigênio captura elétrons liberados por radiação. Até o presente momento não há explicações a respeito do motivo pelo qual irradiações com altas doses e tratamentos térmicos em alta temperatura afetam a posição e a altura dos picos da curva de emissão. Apenas o quartzo azul apresentou crescimento do sinal TL semelhante ao do quartzo alfa. O quartzo alfa apresentou três estágios de crescimento do sinal TL *versus* dose para o intervalo de 1 a 10 kGy, e foi observado que o pico em 325 °C não satura com dose de 10 kGy.

Nunes et al. (2013) estudaram três variedades de quartzo natural oriundas de várias localidades. A ametista é rosa, prasiolita é verde e o citrino apresenta cores que vão desde o amarelo ao laranja. Todas as três variedades de quartzo possuem o ferro como impureza. Essas foram irradiadas com altas doses gama num intervalo de 100 kGy até 1 200 kGy, em temperatura aproximada de 60 °C. Após irradiação, a maioria delas apresentou coloração mais acentuada. Testes de difração de raios-X mostraram que as amostras eram cristais de quartzo α de alta pureza (aproximadamente 98% do volume). Foram observadas mudanças nos espectros de FTIR, UV-vis e EPR para amostras como função das condições em que foram analisadas: natural, irradiadas com radiação gama, irradiadas com ultravioleta e após tratamento térmico. A irradiação gama causou grande efeito sobre a coloração das amostras de ametista e citrino, que apresentaram coloração mais acentuada após a irradiação.

3.4 O QUARTZO COMO DOSÍMETRO

O texto deste item foi baseado em Preusser (2009).

O quartzo atua como um dosímetro. O sinal luminescente exibido por ele é resultado da dose de radiação ionizante que foi absorvida. Esse sinal pode ser desvanecido caso o grão de quartzo seja exposto ao calor ou à luz. Após o desvanecimento do sinal luminescente, nova exposição à radiação ionizante induzirá um novo sinal. O interesse da utilização do quartzo na datação é determinar quando ocorreu a última exposição dos grãos de sedimentos de depósitos quaternários à luz do sol.

O processo de datação inicia-se com a seleção e coleta do material. Cuidado importante quanto à coleta da amostra evitando sua exposição à luz solar, é fundamental, pois, tal exposição desvanece o sinal luminescente acumulado pelos grãos de quartzo constituintes do sedimento amostrado. Durante o preparo da amostra, o laboratório deve ser iluminado com luz adequada (laranja a avermelhada) para não influenciar o sinal de luminescência dos grãos amostrados.

A curva de emissão é o sinal luminescente obtido por termoluminescência. A curva consiste do registro da intensidade do sinal luminescente em função da temperatura de aquecimento da amostra. Duas propriedades diferentes permitem distinguir entre os componentes que resultam o sinal TL: a energia do fóton que é liberado durante o processo de recombinação e a profundidade da armadilha eletrônica.

A primeira propriedade é a energia do fóton que é liberado durante o processo de recombinação, isto é, o comprimento de onda da emissão do sinal TL, que está relacionado à natureza do centro de recombinação. Os dois principais picos de emissão TL (aproximadamente em 480 nm e 620 nm, correspondendo as energias de 2,6 eV e 2,0 eV) têm sido observados em estudos de TL de quartzo natural. Estes dois picos de emissão TL natural são observados na maioria dos quartzos sedimentares em torno do mundo. Outra forte emissão ocorre em 380 nm (3,2 eV) quando a TL é obtida por liberação térmica de elétrons de armadilhas mais rasas que foram preenchidas por irradiação em laboratório, como é o caso do pico TL de 110 °C.

A segunda propriedade é a profundidade da armadilha eletrônica, que define quanto de energia é necessário para mover o elétron aprisionado para dentro da banda de condução. Em TL, os elétrons aprisionados em armadilhas rasas se recombinam em temperaturas mais baixas comparativamente àquelas temperaturas correspondentes à armadilhas mais profundas. A posição dos picos na curva de emissão TL depende das condições experimentais, tal como a taxa na qual a amostra é aquecida durante a leitura do sinal TL. As temperaturas registradas na literatura, para uma taxa de aquecimento de 20 °C/s, em que os picos da curva de emissão ocorrem são 110 °C, 230 °C, 270 °C, 325 °C e 375 °C. A interferência de um pico forte pode deslocar a posição aparente de um pico vizinho mais fraco. Porém, armadilhas eletrônicas que originam picos de baixa temperatura não são

estáveis no tempo e, portanto, tais picos TL são encontrados somente em amostras artificialmente irradiadas.

Cada pico que compõe a curva de emissão termoluminescente está associado a uma determinada armadilha de portadores de carga presente na banda proibida do dosímetro. A posição do pico para uma dada taxa de aquecimento é controlada pela profundidade da armadilha e pela probabilidade de escape do elétron de dentro da armadilha (Equação 2 - 3). Este último relaciona-se ao fator de frequência que tem um valor de 10^{12} a 10^{14} s⁻¹. Esses dois parâmetros controlam a longa estabilidade térmica dos elétrons nas armadilhas quando os cristais de quartzo são armazenados em temperatura ambiente. Para a aplicação das propriedades termoluminescentes em dosimetria ou datação é necessário o conhecimento desses parâmetros físicos.

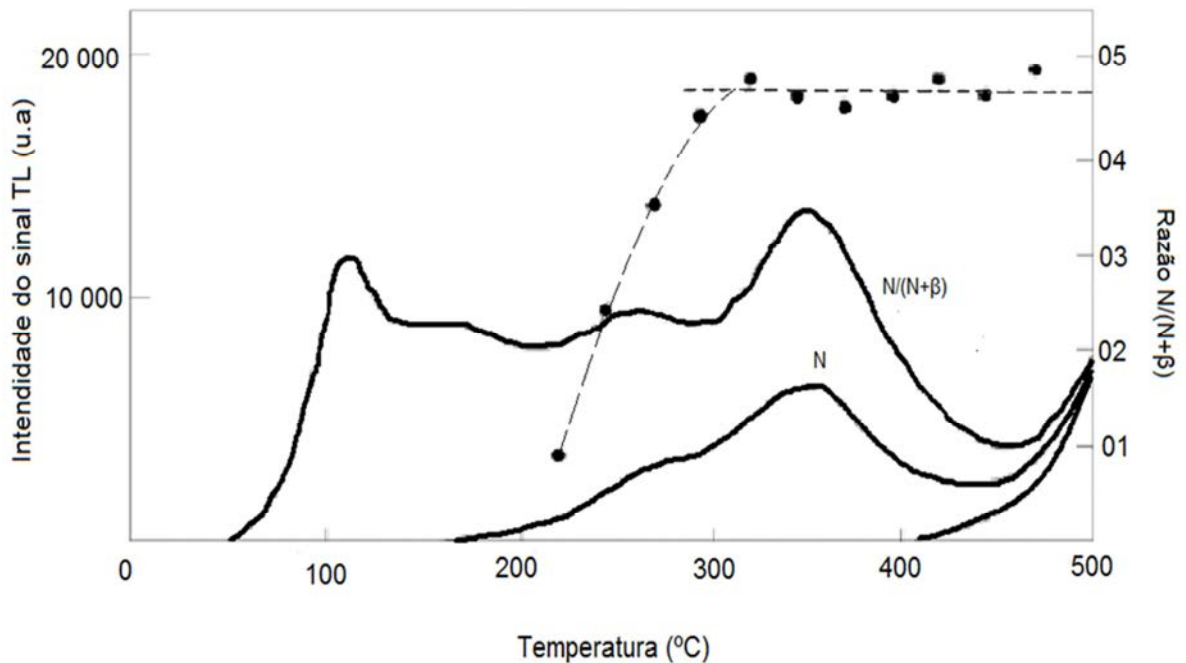
3.4.1 - Teste de plateau

A avaliação da estabilidade da curva de emissão é necessária. Com essa avaliação é possível determinar a porção da curva que é favorável para ser utilizada na datação do sedimento. Essa avaliação é conhecida como 'teste de plateau' e consiste em comparar a curva de emissão natural com uma curva de emissão artificial (AITKEN, 1990), obtida em laboratório.

Em laboratório, a amostra é dividida em duas alíquotas. Uma alíquota é utilizada para leitura do sinal termoluminescente natural. A outra alíquota é irradiada com uma dose conhecida por uma fonte artificial, em seguida é realizada a leitura de seu sinal termoluminescente artificial. É realizada a comparação entre a curva de emissão natural e a curva de emissão artificial. Uma razão constante entre as curvas indica que nessa região de 'plateau', o decaimento da intensidade do sinal TL ao longo do período posterior à deposição foi insignificante.

A **Figura 3-5** mostra o procedimento para a avaliação do teste de plateau. A curva N ilustra uma curva de emissão natural, enquanto que a curva $N+\beta$ representa uma curva de emissão artificial irradiada por dose conhecida. Os pontos representam a razão entre $N/(N+\beta)$. A região de temperaturas onde a razão consiste em um patamar, chamado de 'plateau', é a de interesse para a realização da datação do sedimento, compreendendo a região de temperaturas elevadas (CHEN; MCKEEVER, 1997).

Figura 3–5 - Ilustração do teste de Plateau.



Fonte: CHEN;MCKEEVER (1997)

3.4.2 - Método T_m - T_{stop}

A curva de emissão natural pode apresentar mais de um pico em sua composição. E muitas vezes esses picos apresentam-se sobrepostos. A identificação do número de picos que compõe a curva de emissão e a temperatura na qual ocorre o máximo de cada pico é necessária para calcular os parâmetros da curva de emissão.

Mckeever (1985) propôs o método $T_m - T_{stop}$ para resolução de picos. T_m é a temperatura onde o máximo do pico ocorre e, T_{stop} é a temperatura na qual a amostra é aquecida antes de ser realizada a leitura TL. O método consiste em acompanhar a posição de ocorrência do pico da curva de emissão TL à medida que T_{stop} é elevada.

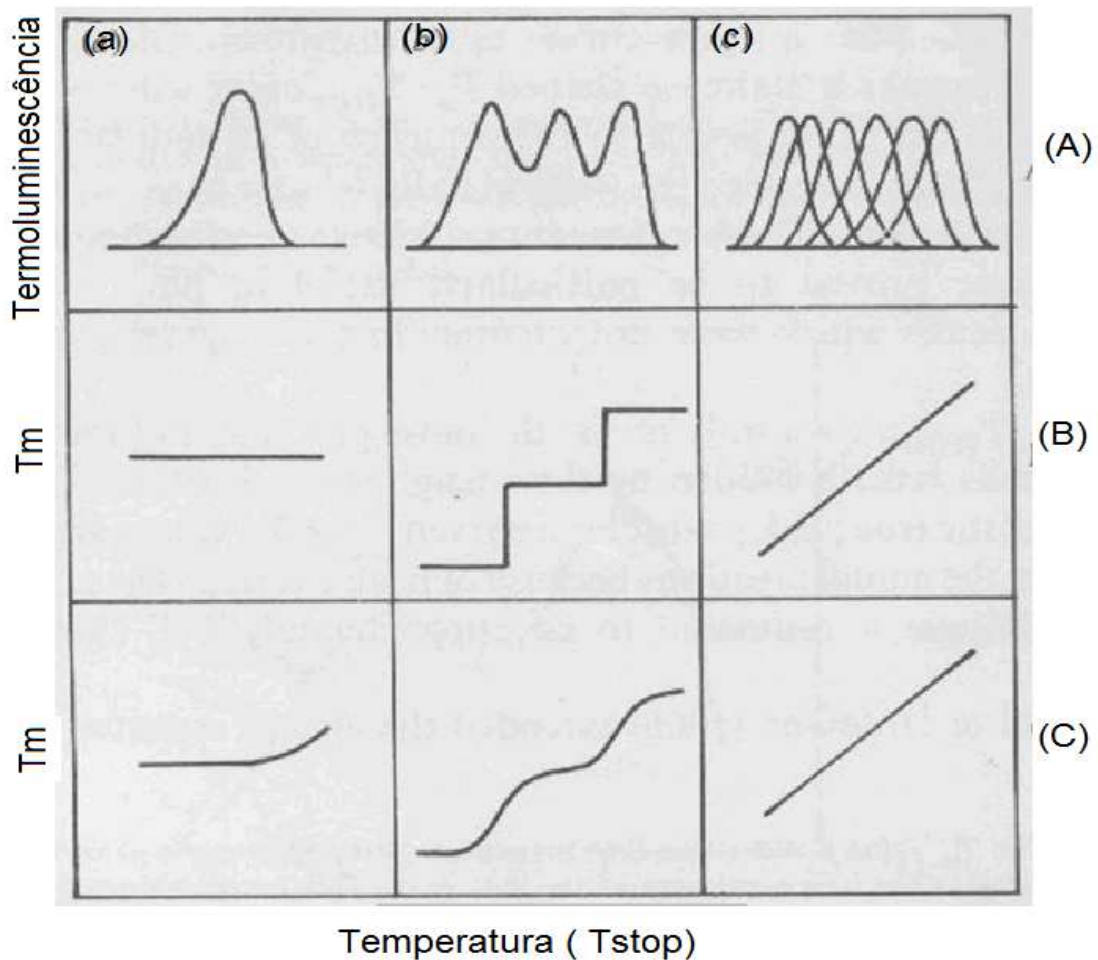
A amostra é aquecida, em taxa linear de aquecimento até uma temperatura (T_{stop}) correspondente ao início do primeiro pico da curva de emissão. Após, ela é rapidamente resfriada à temperatura ambiente e realizada a leitura do sinal

termoluminescente remanescente, na mesma taxa de aquecimento. A posição de máximo do pico da curva de emissão é observada. O processo completo é então repetido sobre outra alíquota utilizando um novo valor de T_{stop} . A cada novo processo, T_{stop} é aumentado de dois a três graus. A curva de T_m versus T_{stop} é obtida por registrar o valor de T_m correspondente a cada T_{stop} .

Para picos de cinética de primeira ordem não é observado deslocamento de T_m , pois ele é independente da concentração inicial de cargas armadilhadas (**Figura 3-6**, coluna a, linha a). Entretanto, para picos que não obedecem à cinética de primeira ordem observa-se uma mudança na posição do pico para temperaturas mais altas, enquanto a concentração inicial de cargas armadilhadas é reduzida (**Figura 3-6**, coluna a, linha b).

Uma curva de emissão composta de um único pico apresentará uma curva T_m-T_{stop} como apresentado pela **Figura 3-6** coluna a. Para curva de emissão contendo picos termoluminescentes separados, a curva T_m-T_{stop} terá formato de escada (**Figura 3-6** coluna b). Cada região plana na curva é devido à presença de um pico individual. Uma curva de emissão composta por uma distribuição quase contínua de picos apresenta uma curva T_m-T_{stop} como uma linha inclinada (**Figura 3-6** coluna c).

Figura 3-6 - Esquema da curva T_m-T_{stop} para termoluminescência de primeira (linha B) e segunda ordem (linha C). A coluna (a) mostra um único pico e a curva T_m-T_{stop} correspondente à cinética de primeira e segunda ordem. A coluna (b) mostra a curva T_m-T_{stop} em forma de escada como resultado da sobreposição de picos. Uma sobreposição próxima, ou uma distribuição quase contínua de picos (coluna c) produz uma linha de inclinação aproximadamente 1,0.



Fonte: **MCKEEVER (1985)**

A curva T_m-T_{stop} somente mostra os picos mais notáveis – picos muito pequenos permanecem escondidos por seus vizinhos. Além disso, somente estimativas da verdadeira posição dos picos são dadas. Os valores de T_m são usualmente maiores que a posição real em razão da sobreposição de picos.

3.4.3 - Método de subida inicial

Segundo Chen e Mckeever (1997), o método de subida inicial avalia a energia de ativação de uma armadilha relacionada a um pico de emissão termoluminescente e, não depende da cinética envolvida no processo TL responsável pelo pico. O método considera que na região de temperaturas relativas ao início da subida do pico de emissão termoluminescente, a taxa de variação da população de portadores de carga armadilhados é desprezível. Assim, a intensidade do pico em questão será igual à:

$$I(T) = C \exp\left(-\frac{E}{kT}\right) \quad 3-1$$

$I(T)$ é a intensidade do pico de emissão TL para temperatura absoluta T , E é a energia de ativação, k é a constante de Boltzmann e C é uma constante. A solução para a Equação 3-1 será:

$$\ln(I) = C_1 - \frac{E}{kT} \quad 3-2$$

O gráfico de $\ln(I)$ versus $(1/T)$, considerando as temperaturas relacionadas ao início da subida do pico de emissão TL, é uma reta cuja inclinação é igual a $(-E/k)$. Conhecendo-se a inclinação, E é calculada.

3.4.4 - Avaliação do fator de frequência

Baseado em Mackeever (1985), o método da subida inicial não calcula diretamente o valor do fator de frequência (s). O valor de s é calculado por substituir os valores experimentais de E , T_m (temperatura onde o máximo do pico ocorre) e β (a taxa de aquecimento) em:

$$\beta E / kT_m^2 = s \exp(-E / kT_m) \quad 3-3$$

4 DATAÇÃO

Os sedimentos apropriados para datação por luminescência abrangem depósitos eólicos, costeiros, fluviais, periglacial, glacial e de encostas.

O método de datação por luminescência é fundamentado na teoria da interação da radiação com a matéria. O método avalia a idade do sedimento através da quantificação de propriedades dosimétricas dos grãos minerais dependentes do tempo. Considera-se que a idade do material a ser datado é proporcional às concentrações de defeitos na rede cristalina, induzidos por radiações ionizantes (FORMAN,1989).

Os minerais que compõem o sedimento estão expostos a radiações ionizantes provenientes dos raios cósmicos e de radioisótopos naturais que se encontram em seus interiores ou em sua vizinhança. Parte desta radiação provoca ionização dos grãos minerais por efeito fotoelétrico, efeito Compton e produção de pares. Os elétrons e buracos livres são capturados por estados metaestáveis criados por defeitos e impurezas presentes na estrutura cristalina do grão (LIAN; ROBERTS, 2006). Quando o grão é aquecido ou exposto à luz ocorre vibração de sua rede cristalina resultando na ejeção dos elétrons das armadilhas. Alguns desses elétrons podem ser conduzidos a centros de luminescência e emitir luz. O nível de radiação responsável por gerar essa luz é chamado de dose equivalente (De). A luz emitida é proporcional à dose equivalente, que é uma medida da exposição à radiação durante o período em que os grãos permaneceram soterrados (FORMAN,1989). Uma estimativa da idade é obtida pela razão entre a dose equivalente (De) e a taxa de dose da radiação ambiente (Da):

$$Idade = De/Da$$

4.1 MECANISMO FÍSICO

O texto deste item baseia-se em informações retiradas de Duller (2003).

4.1.1 - O modelo básico

A principal característica de datação por luminescência pode ser discutida em termos de um modelo simples. Neste, elétrons livres produzidos por radiação ionizante são armazenados em armadilhas, onde permanecem na condição metaestável até a amostra ser estimulada; a liberação desses é causada pelo aumento das vibrações da rede. Alguns dos elétrons liberados encontram seu caminho para os centros de luminescência e o processo de combinação em tais centros emite fótons. Existem armadilhas eletrônicas na maioria dos cristais iônicos naturais e sólidos covalentes, formados por defeitos da estrutura da rede. Os centros de luminescência estão associados com átomos de impurezas e estes determinam a cor da luminescência emitida.

4.1.2 - Estabilidade

O período de tempo que um elétron permanece aprisionado em uma armadilha eletrônica é um controle para o intervalo de idade que a datação por luminescência pode ser aplicada. Este período de tempo é determinado pela energia, E , que é necessária para soltar o elétron do tipo de armadilha em questão, e pelo fator de frequência, s . A probabilidade de escape por unidade de tempo é igual ao inverso do tempo de vida, τ , (Equação 4-2).

$$\tau = s^{-1} \exp\left(\frac{E}{kT}\right) \quad 4-2$$

sendo k a constante de Boltzmann e T é a temperatura absoluta (em graus Kelvin). Para o pico de 325 °C do quartzo, $E = 1,69$ eV e $s = 10^{14} \text{ s}^{-1}$, dando $\tau = 10^8$ anos em temperatura ambiente de 15 °C.

Alguns minerais (por exemplo, o feldspato) exibem *anomalous fading*; isto é, o tempo de vida observado é menor que o previsto pela Equação 4-2. O efeito é devido uma rota de escape que não se dá via banda de condução, mas diretamente para centros próximos dentro do *gap* proibido. Dois mecanismos têm sido propostos:

(1) transição localizada via um estado excitado comum, tanto para armadilha quanto para centro e (2) tunelamento de onda mecânica da armadilha para centro.

4.1.3 - Estimulação térmica e óptica

Medições de um sinal luminescente em laboratório requerem estimulação da amostra, a fim de ejetar a carga de armadilhas metaestáveis para a banda de condução. Esta estimulação pode ser atingida de diversas formas, mas duas utilizadas para datação são o aquecimento da amostra gerando a termoluminescência (TL) ou a exposição à luz gerando luminescência opticamente estimulada (LOE). Não é sempre claro se a carga ejetada durante medições LOE pode estar diretamente ligada a uma parte específica daquela ejetada durante medições TL.

Na datação de materiais geológicos, o evento que é datado é a última exposição dos grãos minerais à luz do dia (luz do sol) durante transporte e deposição. Essa exposição terá reduzido o sinal luminescente a um nível muito baixo. O efeito da luz sobre o sinal TL é variável, com alguns picos sendo reduzidos mais rapidamente que outros. Porém, em quase todos os casos, o sinal TL não é reduzido a zero e um considerável sinal residual permanece. Assim, a estimativa do sinal residual na deposição introduz uma fonte adicional de incerteza. Através da exposição à luz, o sinal LOE tende a ser reduzido pelo menos uma ordem de grandeza mais rápido do que os medidos com TL, e o nível residual após prolongada exposição à luz é muito menor. O efeito combinado é que usar medições de LOE em vez de TL permite datar eventos muito mais jovens, em que a magnitude do nível residual torna-se mais significativa, e também a datação de material geológico, tal como areia fluvial, em que a exposição à luz do sol durante a deposição do sedimento pode ter sido limitada.

4.2 AVALIAÇÃO DA IDADE

O texto deste item foi baseado em Duller (2003).

4.2.1 - Medições de luminescência

Para datação, o sinal de luminescência pode ser obtido tanto do quartzo como do feldspato. Embora a luminescência emitida por alguns minerais geológicos possa ser vista a olho nu, a intensidade de luminescência em geral é muito fraca. Não somente é necessário usar um fotomultiplicador altamente sensível com baixo ruído, mas também é vital a discriminação de luz indesejada. Quando da medição do sinal TL, deve-se atentar à supressão de incandescência gerada pela amostra na prancha de aquecimento em altas temperaturas. Isto pode ser feito com uso de filtros de vidros de banda larga que excluem comprimentos de onda nas partes do vermelho e infravermelho do espectro. Para medidas LOE a situação é bastante diferente. Um intenso sinal LOE é observado para o feldspato quando estimulado no infravermelho (~ 880 nm), enquanto que o quartzo somente exhibe sinal LOE quando estimulado no verde ou azul (~450 - 550 nm). A fonte de estimulação óptica usada emite 10^{10} vezes mais fótons que a amostra sendo medida. Desta maneira, é vital colocar filtros ópticos na frente do fotomultiplicador para rejeitar os comprimentos de onda utilizados para estimulação, mas não aqueles emitidos pela amostra.

4.2.2 - Determinação da dose equivalente

Medições de luminescência são utilizadas para estimar a dose de radiação a que os grãos minerais têm sido expostos desde o último evento a ser datado - dose equivalente (De) na Equação 4-1. Visto que não existe relação intrínseca entre dose de radiação e sinal luminescente, cada amostra requer calibração individual. Duas aproximações têm sido utilizadas para determinar a dose equivalente: método de dose aditiva e método de dose regenerativa.

4.2.2.1 Determinação da dose equivalente por TL

Em TL o método aplicado para quantificar a dose absorvida por minerais é o de dose aditiva em alíquotas múltiplas. O método utiliza uma porção diferente do

material (alíquota) para cada ponto da curva dose-resposta. Cada alíquota de grãos de quartzo recebe em laboratório doses artificiais predefinidas adicionais à sua dose natural. Cada dose corresponderá a um ponto na curva da dose-resposta (curva de calibração). A intensidade do sinal termoluminescente natural corresponderá à dose zero. Os pontos experimentais são ajustados a uma função matemática para caracterizar o crescimento do sinal de luminescência em função da exposição à radiação. A curva obtida é conhecida como curva de calibração. A dose de radiação durante o soterramento pode então ser calculada extrapolando-se a curva de calibração até o sinal residual de luminescência após exposição à luz do sol.

Antes da confecção da curva de calibração realiza-se o teste de Plateau para avaliar qual é a porção da curva de emissão que se manteve termicamente estável durante o período em que o sedimento permaneceu soterrado. Isso garante que apenas armadilhas termicamente estáveis sejam utilizadas durante a determinação da dose equivalente.

4.2.2.2 Determinação da dose equivalente por LOE

Em LOE o método aplicado para avaliar a dose equivalente (De) é o de dose regenerativa de alíquota única (SAR). O SAR foi desenvolvido especificamente para o componente *fast* do sinal LOE do quartzo. Nesse método utiliza-se a mesma alíquota para cada ponto da curva dose resposta. Durante todo o processo a alíquota permanece no equipamento de leitura do sinal luminescente. O pressuposto por trás do procedimento SAR é que o sinal luminescente é apagado (zerado) durante cada medição e a exposição da alíquota à fonte beta induz novo sinal luminescente. Após a medição do sinal de luminescência natural é possível monitorar a resposta dos mesmos grãos para irradiação artificial. Utilizando quantidades variáveis de exposição da alíquota à fonte beta, é possível estabelecer relação entre o sinal luminescente e a dose previamente dada, permitindo construir a curva de calibração. A De é calculada pela intersecção do sinal de luminescência natural com a curva de calibração

Irradiação de laboratório, porém, resulta em elétrons sendo aprisionados em armadilhas instáveis enquanto que em armadilhas estáveis originam o sinal LOE principal. Essas armadilhas instáveis incluem aquelas que geram o pico TL em

110 °C, que tem um tempo de vida de poucas horas em 20 °C, e o pico TL de 230 °C, que tem um tempo de vida de poucos séculos. Para liberar elétrons dessas armadilhas instáveis, um pré-tratamento térmico é administrado antes de medições LOE. O preaquecimento não é exigido para medições TL, pois a liberação do sinal TL como uma função da temperatura possibilita identificar uma região termicamente estável, o que é identificado pelo teste de Plateau. Porém, para medições LOE o preaquecimento é vital, pois não existe informação intrínseca sobre a estabilidade térmica do sinal. Além disso, observa-se que a sensibilidade dos sinais LOE e TL muda como resultado de repetidos preaquecimentos, estimulação e irradiação.

No procedimento SAR, para medições LOE, as mudanças na sensibilidade do sinal são corrigidas por medir a resposta para uma dose fixa (dose teste) dada após cada dose de regeneração (incluindo a natural). A curva de dose resposta é então construída usando a razão (L_x / T_x), onde L_x representa o sinal LOE principal e T_x é a resposta para a dose teste.

Segundo Preusser (2009), há testes realizados no procedimento SAR que avaliam a qualidade da alíquota como dosímetro natural da radiação natural:

- *Recycling test* - A dose regenerativa mais baixa é medida duas vezes, uma vez no começo e outra vez no final de cada ciclo SAR individual. Se a correção da sensibilidade ocorrer, a razão dessas medidas repetidas (sensibilidade corrigida) será igual a 1. Esta razão deve estar dentro de 10 % da unidade e caso isso não ocorra, recomenda-se que a dose equivalente para esta alíquota seja rejeitada dos dados. Para amostras mais antigas em que o sinal LOE está próximo ao nível de saturação, é sugerido ainda repetir a medição utilizando uma dose que esteja próximo ao nível de dose natural esperado.
- *Recuperation test* – A razão L_x / T_x para dose de regeneração zero deve ser < 5% do sinal natural. Razão superior a esse valor indica que está ocorrendo transferência térmica de elétrons de armadilhas termicamente estáveis e insensíveis à luz para armadilhas sensíveis à luz.
- *Recovery test* - Uma dose de radiação conhecida, dada em laboratório, é administrada a uma amostra que tenha sido exposta à luz. A intensidade do sinal obtido é comparada à intensidade calculada através de uma curva de calibração para a mesma amostra. Assim, é possível investigar se a dose conhecida, dada em laboratório, pode ser recuperada por procedimento SAR.

Se a amostra não passar em qualquer um dos testes acima citados, não será possível descobrir a dose equivalente.

4.2.3 Dose de radiação anual

A dose de radiação anual (D_a na Equação 4 -1) para uma amostra origina da radiação alfa, beta e gama. Pela seleção de certos minerais e intervalos de tamanhos de grãos específicos para análise, pode-se simplificar o cálculo da taxa de dose. Devida seu curto alcance, as partículas alfa não penetram mais que $20 \mu\text{m}$ para dentro de um grão de quartzo ou feldspato. Para grãos de quartzo e feldspato com diâmetros maiores que $100 \mu\text{m}$ (areia fina), é possível quimicamente atacar a parte externa dos grãos usando ácido fluorídrico e assim remover a contribuição alfa. Os grãos de quartzo são livres de radioatividade em seu interior e recebem toda a dose beta e gama da matriz na qual são encontrados. Para o feldspato a situação é mais complexa, visto que certos feldspatos contêm até 14% de potássio por peso em sua estrutura. Para estes grãos é necessário avaliar a dose beta originária de dentro dos grãos. Quanto maior o tamanho do grão, mais a dose beta torna-se importante.

A unidade de medida da dose anual de radiação é o Gray (joule depositado por quilograma). As partículas alfa - por causa da alta densidade de ionização produzida - não são tão efetivas quanto à radiação beta e gama. A completa contribuição alfa efetiva $D'_\alpha = a D_\alpha$, onde D_α é a real dose alfa nos grãos, e o valor a é medido para cada amostra, e se encontra no intervalo de 0,1 a 0,3. A dose anual então será:

$$D_a = D'_\alpha + D_\beta + D_\gamma + D_c \quad 4-3$$

Os *suffixos* na Equação 4-3 indicam o tipo de radiação, com c denotando dose devido aos raios cósmicos. Para sedimentos contendo concentrações de 1% de potássio, 6 ppm de tório e 2 ppm de urânio, D_a é da ordem de 2 grays por 1000 anos para um grão de quartzo de $200 \mu\text{m}$.

A estimativa para a umidade da amostra durante soterramento precisa ser feita, pois a presença de água atenua o fluxo de radiação recebida. Incerteza a respeito da média do volume de água é uma séria barreira para redução dos limites de erros na idade, inferior a $\pm 5 \%$.

Uma variedade de métodos é utilizada para avaliar a radioatividade: ativação por nêutrons, análises química, espectrometria gama usando fósforos altamente sensíveis (tal como sulfato de cálcio dopado com disprosio ou óxido de alumínio dopado com carbono). Para dosimetria gama, uma cápsula de fósforo é enterrada no sítio da amostra por um ano. Um método alternativo é fazer a medição *in situ* com um espectrômetro portátil em torno de cristais de *NaI*. Tal dispositivo pode ser utilizado para avaliar tanto a taxa de dose gama total quanto às concentrações dos principais radionuclídeos.

4.3 SEDIMENTOS E LIMITE DE IDADES

Sedimento é qualquer partícula mineral transportada por vento, água e/ou gelo e subsequentemente depositada. Na escala de luminescência, sedimento jovem é aquele com idade menor que 2 ka, e sedimento antigo é aquele que possui idade superior a 200 ka (PRESCOTT; ROBERTSON, 1997).

O método de datação por luminescência abrange de zero a um milhão de anos. A idade obtida pelo método corresponde à última exposição dos grãos de sedimento à luz solar durante sua deposição. A exposição do sedimento à luz solar durante o transporte e deposição ajusta o relógio de tempo luminescente ao zero. Após o soterramento dos grãos minerais, a radiação ionizante, originária do decaimento dos radioisótopos, concede novo sinal luminescente, proporcional ao período em que esses se mantiveram soterrados (FORMAM, 1989).

A intensidade do sinal luminescente de sedimentos jovens é muito menor que a de sedimentos mais antigos. Observa-se um aumento progressivo da intensidade do sinal luminescente apresentado pelo sedimento à medida que este se encontra mais profundo em relação à superfície do solo (SINGHVI; MEJDAHL, 1985). A avaliação das idades dos sedimentos antigos está limitada pela saturação do sinal luminescente (DULLER, 2003).

5 MATERIAIS E MÉTODOS EXPERIMENTAIS

5.1 COLETA DE AMOSTRAS

As amostras de sedimentos foram coletadas na cidade de Rio Claro/SP (**Figura 5-1**) e arredores, com a colaboração da professora Dra. Maria Rita Caetano Chang, geóloga e pesquisadora do Instituto de Geociências e Ciências Exatas da UNESP - Campus de Rio Claro. Os pontos de coleta foram escolhidos pela professora, estando o ponto 1 próximo à cidade de Campinas/SP e o ponto 2 localizado na cidade de Rio Claro/SP (**Tabela 5-1**).

Figura 5-1 - Cidade de Rio Claro/SP – Brasil.



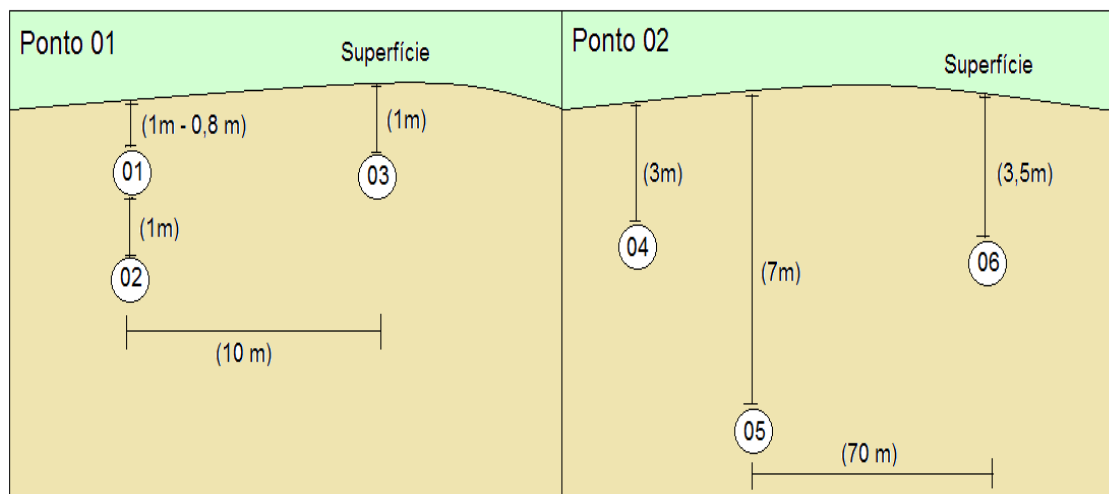
Tabela 5-1 - Localização geográfica dos pontos de coleta das amostras sedimentares.

Pontos de coletas	Localização geográfica
Ponto 1	22° 44' 57" S 47° 09' 32,29" O
Ponto 2 - Mineração Mandu	22° 16' 26,89" S 47° 32' 54,15" O

Fonte: Elaborado pela própria autora.

Seis amostras foram coletadas dos dois pontos selecionados. No ponto 01 foram coletadas as amostras designadas aqui como DS 01, DS 02 e DS 03; e no ponto 02 as amostras DS 04, DS 05 e DS 06. As amostras DS 01, DS 03, DS 04, DS 05 e DS 06 foram retiradas de canais, e a amostra DS 02 foi coletada de planície de inundação. A **Figura 5-2** apresenta a localização das amostras em relação às seções de coleta.

Figura 5-2 - Esboço esquemático da localização das amostras.



Fonte: Elaborado pela própria autora

A **Figura 5-3** exhibe as seções de coleta do Ponto 01, enquanto que a **Figura 5-4** exhibe as seções de coleta do Ponto 02.

Figura 5-3 - Afloramento 01 – Sedimentos correlatos à Formação Rio Claro. Coleta das amostras DS 01, DS 02 e DS 03.



Fonte: [Elaborado pela própria autora](#)

Figura 5-4 - Afloramento 02 – Sedimentos da Formação Rio Claro. Coleta das amostras DS 04, DS 05 e DS 06.



Fonte: **Elaborado pela própria autora**

Para coleta das amostras foram utilizados tubos de PVC. Os tubos foram inseridos horizontalmente nos perfis, tomando cuidado para que as amostras não

tivessem contato com luz do sol, envoltos em plástico preto. Os tubos foram abertos em laboratório sob iluminação vermelha pelo lado que foi inserido no perfil.

As amostras contidas nos tubos de PVC foram divididas para as diferentes análises. A camada interior foi utilizada para dosimetria por TL e LOE, enquanto que as camadas externas foram utilizadas para avaliação da umidade e espectroscopia gama. O restante foi armazenado.

5.2 PREPARAÇÃO DAS AMOSTRAS

Para a extração de grãos de quartzo, as amostras foram submetidas a tratamento químico. Ao final de cada etapa do tratamento químico, as amostras foram abundantemente lavadas com água deionizada e levadas para secagem em estufa. Quando secas, separação magnética com utilização de um ímã foi realizada para remoção de minerais pesados ricos em ferro.

O processo foi iniciado com a eliminação de produtos orgânicos. Os sedimentos selecionados foram submetidos a tratamento por 24 horas com H_2O_2 sob agitação periódica.

Para dissolução de carbonatos e remoção de quaisquer resíduos orgânicos uma solução de HCl (18,23%) foi adicionada às amostras por uma hora sob agitação.

Resíduos de feldspato ($NaAlSi_3O_8$) foram removidos por uma solução de HF (20%), que ataca também a camada externa dos grãos de quartzo, que é exposta e afetada por radiação alfa durante o período em que esteve depositado. A amostra permaneceu por uma hora na solução sob agitação.

Posteriormente, as amostras foram submetidas a tratamento com uma solução de HCl (18,23%) por uma hora, para dissolução de precipitados de fluoretos.

As amostras foram submetidas à separação de mineral denso com $CHBr_3$ (tribromometano, conhecido como bromofórmio, densidade $2,85 \text{ g/cm}^3$). O sobrenadante das amostras foi removido, lavado e secado. Posteriormente, foi peneirado para seleção granulométrica de grãos com diâmetro entre 75 e 180 μm . Este intervalo de granulometria foi selecionado para caracterizações luminescentes, pois é maior que o alcance máximo das partículas α . Grãos com diâmetro menor que 75 μm foram utilizados para análises por difração de raios-X.

5.3 IRRADIAÇÃO

A irradiação artificial com radiação gama foi realizada no Laboratório do Centro de Tecnologia das Radiações do Instituto de Pesquisas Energéticas de São Paulo / Comissão Nacional de Energia Nuclear (CTR - IPEN -SP / CNEN). Foram utilizadas duas fontes de ^{60}Co , a fonte Panorâmica (doses baixas) com uma taxa de dose de $39,4 \text{ Gy h}^{-1}$, e fonte Gamma Cell (doses altas), com uma taxa de dose de $1,89 \text{ kGy/h}$. As irradiações foram realizadas à temperatura ambiente, mas devidamente protegidas da luz pois estavam armazenadas em um invólucro preto.

Figura 5-5 - Os irradiadores de fonte ^{60}Co utilizados: (a) fonte Panorâmica, (b) fonte Gamma Cell , do IPEN - SP Esboço esquemático da localização das amostras.



Fonte: Rocca,(2012)

5.4 EQUIPAMENTOS DE MEDIDAS

5.4.1 - Difração de raios-X

A confiabilidade a respeito do preparo das amostras foi avaliada por difração de raios-X (DRX). Esta técnica foi utilizada para a identificação dos cristais, garantindo assim que as amostras utilizadas no presente trabalho pertencessem ao grupo tectossilicatos, especificamente o quartzo alfa. As amostras analisadas estavam na forma de pó e possuíam granulometria menor que 75 μm .

A análise foi realizada no Laboratório de Difração de Raios-X - Ferroelétrico do Departamento de Física e Química da UNESP - Campus de Ilha Solteira utilizando-se difratômetro da marca Shimadzu XRD 6000. Os parâmetros utilizados foram: varredura de 10 a 70 $^{\circ}$, velocidade de varredura 2 $^{\circ}/\text{min}$ com um patamar de 0,02 $^{\circ}$. Para análise do difratograma foi utilizado o *software* Crystallographica Search-Match.

5.4.2 - Instrumentos de medição do sinal luminescente

Tanto o sinal TL quanto o sinal LOE são detectados pela utilização de um tubo fotomultiplicador. O fotomultiplicador é um tubo com vácuo que inclui um catodo fotossensível, dínodos multiplicando o número de elétrons e um ânodo mantido em aproximadamente 1000 V.

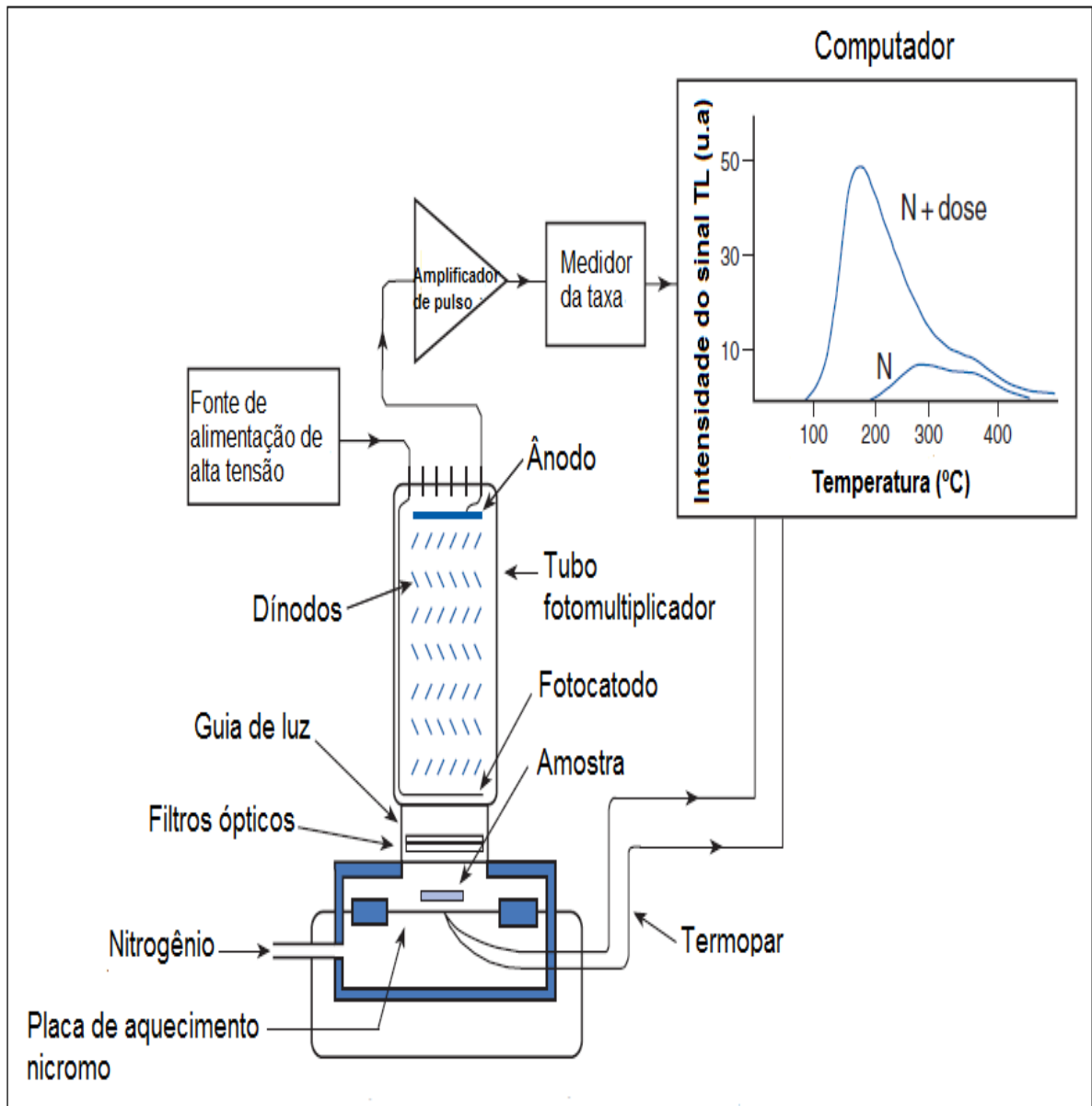
Fótons de luz interagem com o material fotoelétrico do catodo (exemplo, potássio + césio), causando a emissão de elétrons que são atraídos para a voltagem positiva do primeiro dínodo. Dependendo do material do dínodo (exemplo, antimônio + césio), dois ou três elétrons são então emitidos para cada elétron que o colide. Estes elétrons são atraídos pelo próximo dínodo e assim sucessivamente, resultando em vários milhões de elétrons atingindo o ânodo para cada elétron emitido do catodo. Dessa maneira, um fóton de luz atingindo o fotocatodo é convertido em um pulso elétrico no ânodo. Porém, nem todos os fótons são convertidos em pulsos e, adicionalmente, o fotomultiplicador não é igualmente sensível aos fótons emitidos em diferentes comprimentos de onda. Isto resulta em uma eficiência quântica de até 25 %, dependendo do comprimento de onda (BOTTER;JENSEN,1997).

5.4.2.1 Leitor TL

Segundo Lian (2007a), o aparato que registra o sinal TL é um sistema projetado para medir uma alíquota de amostra por vez. Sistemas avançados, que são automatizados, podem medir várias alíquotas em uma única corrida e ainda realizar irradiações a bordo. Para o aparato básico, uma amostra é montada sobre um disco de alumínio ou aço inoxidável de 1 cm de diâmetro, que é colocado sobre uma prancha de aquecimento níquel-cromo. O disco da amostra comumente é segurado com uma cola de composto térmico, tal que existirá bom contato térmico entre ela e a prancha de aquecimento. A câmara do forno de emissão é então evacuada e a atmosfera é substituída por gás inerte (argônio ou nitrogênio). A câmara precisa ser evacuada para evitar medida de sinal TL espúrio. Uma atmosfera de gás inerte é necessária para garantir um bom contato térmico entre o disco, os grãos da amostra e a placa de aquecimento. A placa de níquel - cromo é aquecida a taxa constante por corrente elétrica, e os fótons TL são emitidos da amostra como consequência.

O topo da câmara é transparente, permitindo que fótons originários da amostra passem através de um guia de luz, que contém filtros ópticos, para o fotocatodo do tubo fotomultiplicador (detector), onde produzem elétrons (fotoelétrons). O número de elétrons que resulta deste processo depende da eficiência quântica do fotocatodo, que tipicamente é entre zero e aproximadamente 25 %, dependendo do comprimento de onda (energia) dos fótons incidentes. Os elétrons produzidos no fotocatodo são acelerados entre vários dínodos, cada passo resultando na produção de mais elétrons. Para um típico tubo fotomultiplicador, um elétron no fotocatodo resultará em milhões de elétrons atingindo o ânodo. Um termopar é utilizado para medir e controlar a taxa de aquecimento e para amplificar e modificar os pulsos no ânodo do tubo do fotomultiplicador, tal que eles possam ser registrados pelo computador. A **Figura 5–6** apresenta um esquema desse aparato; no exemplo mostrado a leitura consiste de duas curvas de emissão, onde se registrou a intensidade do sinal TL (contagem de fótons) *versus* temperatura. A primeira curva de emissão é de uma amostra natural (N), e a segunda curva é de uma amostra natural à qual foram administradas doses de radiação em laboratório ($N + \text{dose}$).

Figura 5-6- Diagrama esquemático de um aparato designado para medição do sinal TL de sedimentos.



Fonte: LIAN (2007a)

A caracterização por termoluminescência foi realizada no Laboratório de datação arqueológica do Departamento de Física e Química da UNESP - Campus de Ilha Solteira, utilizando-se um leitor comercial TL *Harshaw 3500* (Figura 5-7).

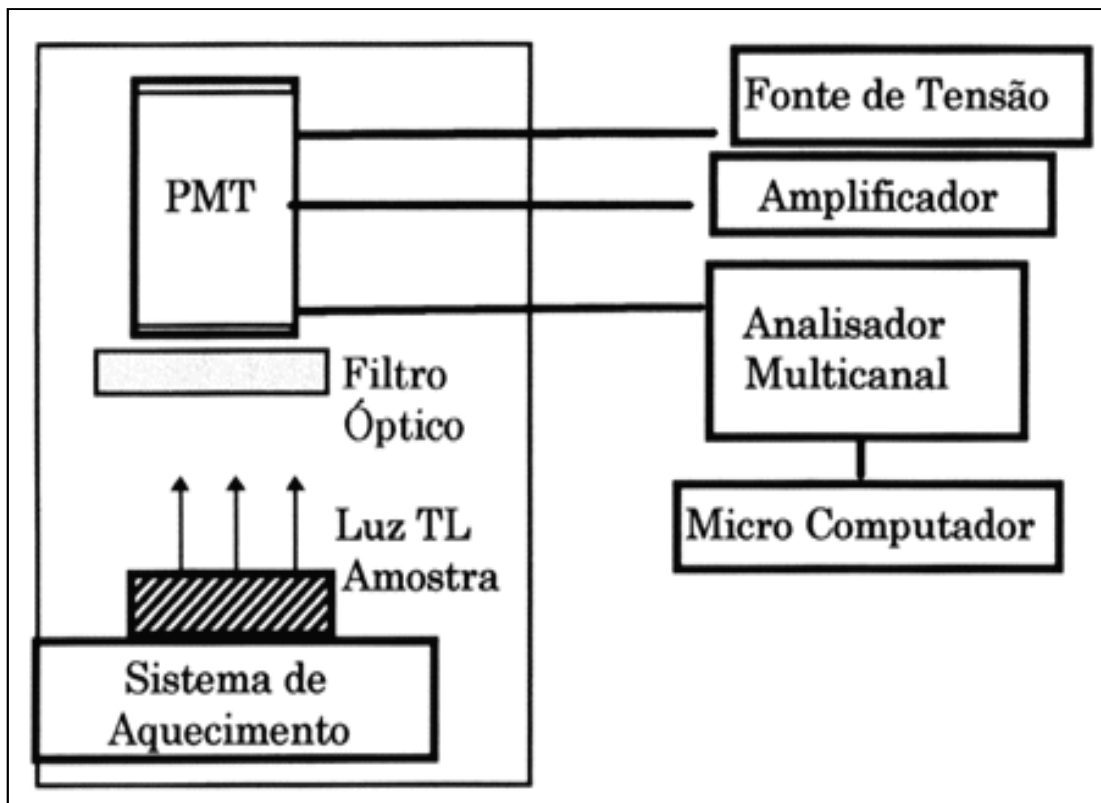
Figura 5-7 - Diagrama esquemático de um aparato designado para medição do sinal TL de sedimentos.



Fonte: Elaborado pela própria autora.

O aparato experimental (**Figura 5-8**) constitui-se de um dispositivo para aquecimento da amostra, uma válvula fotomultiplicadora para captação da luz emitida e normalmente um filtro óptico que permite a eliminação da influência de emissão infravermelha.

Figura 5-8 - Esquema simplificado de um sistema leitor TL.



Fonte: LIAN (2007a)

Para o aquecimento, a amostra é colocada sobre uma lâmina metálica (liga de platina) que é alimentada por uma corrente elétrica. O intervalo de temperatura no qual o aparelho opera é de 25 a 500 °C. A taxa de aquecimento pode variar de 1 a 5 °C/s. A fotomultiplicadora opera em um intervalo de voltagem de 500 a 1500 V, com fluxo de N₂ entre ela e a amostra, com o intuito de evitar sinal espúrio devido à presença de oxigênio e vapor de água durante o aquecimento da amostra.

Para as leituras do sinal TL foi utilizado o filtro óptico de 690 nm da *Andover Corporation* número 700FL07 - 50S, intervalo de temperatura de 50 a 450 °C e uma taxa constante de aquecimento de 5 °C/s, sendo a fotomultiplicadora alimentada por uma tensão de 700 V.

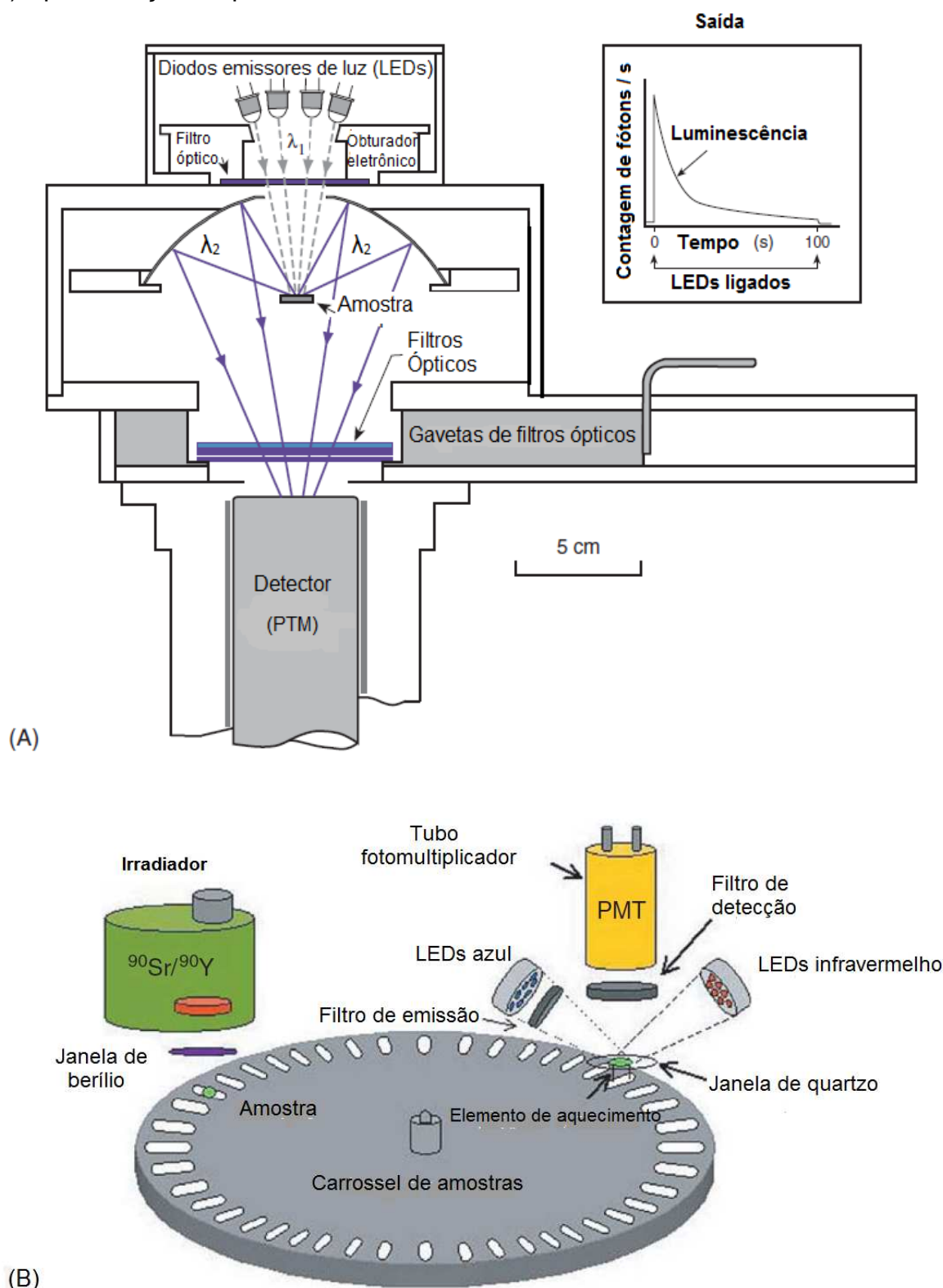
Duas leituras consecutivas com a mesma alíquota foram realizadas. A segunda leitura correspondia à irradiação de corpo negro, que é consequência do aquecimento de algum material em temperaturas superiores a 200 °C. Para obter o sinal TL "limpo", o sinal da segunda leitura era subtraído do sinal obtido pela primeira leitura. A curva de emissão de sinal TL para cada amostra foi construída utilizando-se a média com cinco medidas do sinal TL "limpo".

5.4.2.2 Leitor LOE

De acordo com Lian (2007b), diodos (LEDs) emitem luz azul de alta potência de comprimento de onda λ_1 sobre uma alíquota de amostra. Fótons de comprimento de onda mais curto λ_2 (sinal LOE) são emitidos em resposta e são coletados por um espelho elipsoidal que, por sua vez, direciona-os ao tubo fotomultiplicador (o detector). O filtro óptico imediatamente acima do espelho é utilizado para absorver os fótons dos LEDs que são de comprimento de onda mais curtos (maior energia) que λ_1 , enquanto que o filtro óptico acima do tubo fotomultiplicador é usado para bloquear fótons espalhados da fonte de estimulação (LEDs, neste caso) e outros fótons indesejáveis (**Figura 5-9**). A saída do tubo fotomultiplicador é alimentada eletronicamente (não mostrado na **Figura 5-9**) e o resultado é uma curva de decaimento. A curva de decaimento mostra o sinal LOE registrado como uma função do tempo de estimulação e reflete a diminuição progressiva dos elétrons armadilhados. Quanto maior o número de armadilhas eletrônicas preenchidas no período em que a amostra foi coletada, maior será a intensidade do sinal LOE medido quando os LEDs são ligados.

A representação esquemática da **Figura 5-9** (B) refere-se a um leitor automático de luminescência, comercialmente disponível, chamado leitor Risø TL/LOE. Em sua forma básica, a máquina consiste de um carrossel de amostras que é utilizado para mover alíquotas (até 48 em uma única corrida), tanto para uma posição onde elas possam ser irradiadas (por uma fonte beta $^{90}\text{Sr}/^{90}\text{Y}$ blindada), ou para uma posição sob o tubo fotomultiplicador onde a luminescência (LOE) pode ser medida. Na última posição, a temperatura da alíquota pode ser aumentada, como é exigido para medidas TL ou LOE de alíquota única.

Figura 5–9 - Ilustração esquemática de instrumentação utilizada para estimular e registrar luminescência opticamente estimulada (LOE). (a) Aparato de alíquota única. (b) Apresentação esquemática de um leitor Risø TL/LOE.



Fonte: LIAN (2007b)

A **Figura 5–10** apresenta o leitor RISO TL/OSL, modelo DA – 20, equipado para estimular a amostra com luz azul, verde e infravermelho, utilizando para a detecção do sinal LOE filtro Hoya U-340 (340 nm). Ao equipamento está acoplado uma fonte beta $^{90}\text{Sr}/^{90}\text{Y}$ com uma taxa de irradiação de 0,089 Gy/s. O equipamento atuou numa voltagem de 910 V.

Figura 5–10 - Ilustração esquemática de instrumentação utilizada para estimular e registrar luminescência opticamente estimulada (LOE). (a) Aparato de alíquota única. (b) Apresentação esquemática de um leitor Risø TL/LOE.



Fonte: [ROCCA \(2012\)](#)

Para as leituras do sinal LOE, foram utilizados LEDs azuis (470 nm) como fonte de estimulação a 90 % de potência. A intensidade de iluminação foi constante e com estímulo contínuo. O material foi iluminado durante todo o tempo de leitura, 40 s. A temperatura de preaquecimento foi de 260 °C, e enquanto que a leitura do sinal LOE foi realizada a 120 °C. Cada dose teste equival eu a aproximadamente 10 % da dose equivalente.

5.4.3 - Dose anual

Para determinação da dose anual foram separadas porções de cada sedimento. A **Tabela 5–2** traz a massa utilizada de cada sedimento. As porções foram pesadas e levadas à estufa para secagem em forno preaquecido e mantidas a 60 °C. Periodicamente eram pesadas para avaliar se havia variação de massa em

relação à pesagem anterior, até atingir um valor constante. Ao final, a quantidade de água contida em cada porção foi estimada. Estes dados foram utilizados na correção dos cálculos da dose anual (D_a).

Tabela 5-2 - Quantidade de água presente em cada amostra e respectiva massa seca utilizada para determinação da dose anual.

AMOSTRA	MASSA IN NATURA (g)	MASSA SECA (g)	MASSA DE ÁGUA (g)
DS01	76,34	71,83	4,41
DS02	75,45	72,05	3,40
DS03	77,14	70,28	6,86
DS04	496,74	447,11	49,63
DS05	439,69	412,26	27,43
DS06	372,27	353,61	18,66

Fonte: Dados da pesquisa

A detecção dos radioisótopos foi feita por Espectroscopia Gama com detector de NaI (T1) da Camberra, calibrado por meio de amostra-padrão de solo (JR-1, JG-1a, JB-3 e JG-3) que contêm teores de U, Th e K-40 pré-definidos. Com esta técnica foram medidos os espectros da radiação gama emitidos pelas amostras. As intensidades dos picos correspondentes às energias de 234, 286, 343 e 1460 eV, emitidas pelos elementos actínídeos resultantes do decaimento das séries de U e Th, foram utilizadas nessa comparação (**Tabela 5-3**).

Tabela 5-3- Concentração de Th, U e K nas amostras-padrão utilizada para calcular a dose anual das amostras.

ELEMENTOS	JR-1	JG-3	JG-1	JB-3
Th	26,7	8,28	12,8	1,27
U	8,88	2,21	4,69	0,48
K	3,66	2,19	3,29	0,65

Fonte: Dados da pesquisa.

5.5 PROTOCOLO DE ALÍQUOTAS MÚLTIPLAS

Para datação por termoluminescência, o protocolo utilizado foi o de alíquotas múltiplas. Neste protocolo, cinco alíquotas de amostra foram utilizadas para construção da curva de emissão. Realizava-se a leitura da intensidade do sinal TL

em função da temperatura para cada uma das cinco amostras e, posteriormente, calculava-se a média aritmética da intensidade do sinal TL.

A dose equivalente (D_e) foi estimada pelo método de dose aditiva. Neste método as amostras são irradiadas em laboratório com doses desejadas, seguindo os procedimentos abaixo elencados:

- (1) A amostra é dividida em diversas porções.
- (2) Uma porção é mantida como recebida, ou seja, sem sofrer tratamento térmico e/ou qualquer tipo de exposição à luz, ou ainda, sem adição de doses. Esta porção foi chamada de "natural".
- (3) Outras porções, em sua forma natural, receberam em laboratório doses adicionais de irradiação gama.
- (4) Para cada dose adicional de radiação confecciona-se uma curva de emissão.

Verifica-se, pelo método de plateau, se a temperatura onde ocorre a intensidade máxima da banda de emissão na curva de emissão natural encontra-se no patamar. Após confirmação, fixa-se essa temperatura nas curvas de emissão de cada dose e utiliza-se a intensidade do sinal TL. A curva de calibração é construída utilizando-se a intensidade do sinal TL em função da dose para a temperatura de ocorrência da banda de emissão na curva de emissão natural. A dose equivalente é obtida pela extrapolação da curva de calibração até o eixo das doses.

Cada ponto da curva de calibração equivale à média aritmética das intensidades do sinal termoluminescente de cinco alíquotas correspondentes a cada dose. Cada alíquota tem aproximadamente 14,5 g. Depois de cada leitura a amostra é descartada.

Tabela 5-4- Dispersão da massa tendo um bastão de lucite como padrão de medida.

MASSA DAS ALÍQUOTAS (mg)				
14,8	14	13,7	15	15,1
14,3	13,7	14,2	14,7	14,3
14,2	14	13,7	14,4	14,6
13,9	13,6	14,1	14,6	15,1
14,7	14,7	13,8	14,7	14,8
14,4	14,1	14,4	15,2	14,7
14,6	14,6	15,3	15,4	15
13,7	14,8	14,8	15,3	14,8
13,9	14,6	14,7	15,2	15
14,2	14,2	14	14,4	14,7
MÉDIA =	14,5 mg	DESVIO =	0,5 mg	

Fonte: [Dados da pesquisa.](#)

5.6 PROTOCOLO SAR

Para datação por LOE foi utilizado o protocolo SAR. Neste protocolo utilizou-se uma pequena quantidade de amostra (~ 5 mg) para fazer a curva de calibração. Esta quantidade constituiu uma alíquota. Foram confeccionadas 10 alíquotas. Cada alíquota foi irradiada e lida várias vezes. Dessa maneira, obtiveram-se 10 idades ao final do processo. A rotina do protocolo SAR utilizada foi:

- (1) Leitura LOE da amostra natural - *LN*.
- (2) Segunda leitura LOE para avaliar se havia LOE residual - *LR*.
- (3) Irradiação com uma dose teste - *Dt*.
- (4) Leitura LOE com preaquecimento de 260 °C - *TN*.
- (5) Irradiação com uma dose - *Di*.
- (6) Leitura LOE com preaquecimento de 260 °C - *Li*.
- (7) Irradiação com uma dose teste - *Dt*.
- (8) Leitura LOE com preaquecimento de 260 °C - *Ti*.
- (9) Retorno ao passo 5.

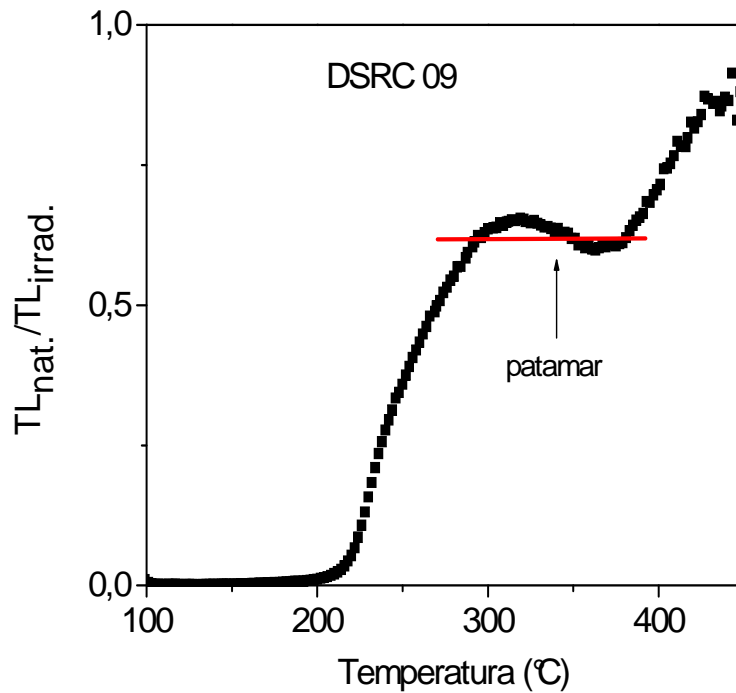
A curva de calibração é feita plotando Li/Ti versus a dose. A dose equivalente é obtida através da intersecção da reta LN/TN com a curva de calibração. O leitor Riso está equipado para fazer datação de alíquota única, pois possui uma fonte acoplada. Cada alíquota é lida e irradiada de acordo com a rotina do protocolo SAR. As amostras não necessitam ser retiradas do equipamento para serem irradiadas em outro lugar. Dessa forma, a massa de cada alíquota se mantém constante durante todo o processo (ROCCA, 2012).

6 RESULTADOS E DISCUSSÃO

6.1 ANÁLISE DE DRX

A dosimetria e até mesmo a datação inicia-se com a coleta da amostra. Cuidados quanto à coleta são de suma importância, pois é sabido que um dos eventos responsáveis por apagar o sinal luminescente armazenado pelos grãos de quartzo é sua exposição à luz solar. O passo seguinte, que seria a extração dos grãos de quartzo do *bulk* de amostra, é tão importante quanto à coleta. Um dos objetivos do presente trabalho foi aprimorar a metodologia de dosimetria por termoluminescência empregado pelo laboratório de Datação Arqueológico do Departamento de Física e Química da UNESP de Ilha Solteira/SP. O preparo das amostras se enquadra dentro deste objetivo.

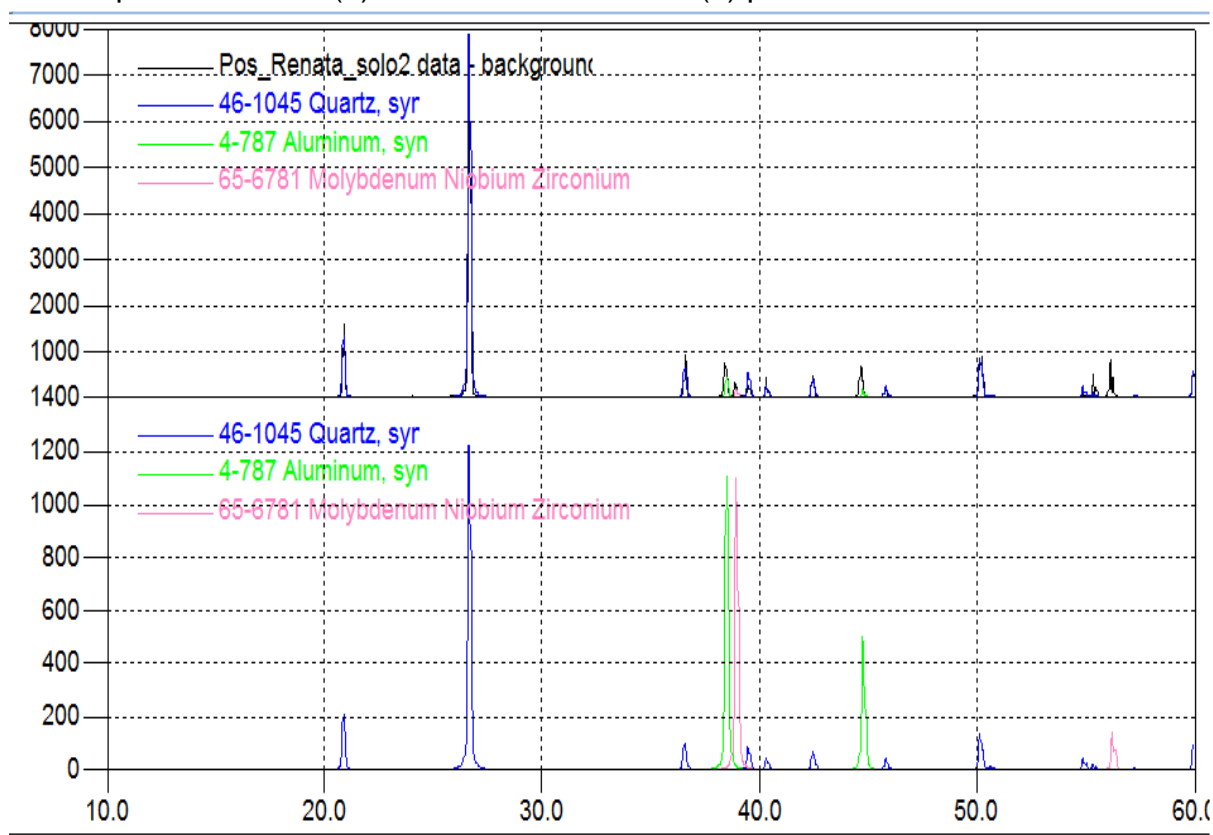
No trabalho de Salmazo (2009) foram observados resultados experimentais insatisfatórios. Um dos resultados que se destacou foi o teste de plateau, em que era avaliada a região termicamente estável da curva de emissão que seria adequada para datação (CHEN; MCKEEVER, 1997) (Figura 6-1). Esperava-se a presença de um *plateau* na região de altas temperaturas, mas este não foi observado. A ausência do *plateau* indicou a ocorrência de algum distúrbio, podendo ser causado por contaminação da amostra durante amostragem ou preparo.

Figura 6-1 - Teste de plateau da amostra DSRC 09.

Fonte: SALMAZO (2009)

A marcha analítica aplicada no trabalho de Salmazo (2009) para o preparo das amostras utilizava água régia concentrada por 24 horas, ácido fluorídrico concentrado por 10 minutos e remoção de material magnético utilizando-se ímã. Após análise por DRX, constou-se que a amostra obtida apresentava contaminantes (**Figura 6-2**). Um deles foi o zircão. Este apresenta propriedades termoluminescentes. Sendo assim, o sinal luminescente observado não era apenas dos grãos de quartzo, mas havia uma parcela do sinal luminescente do zircão.

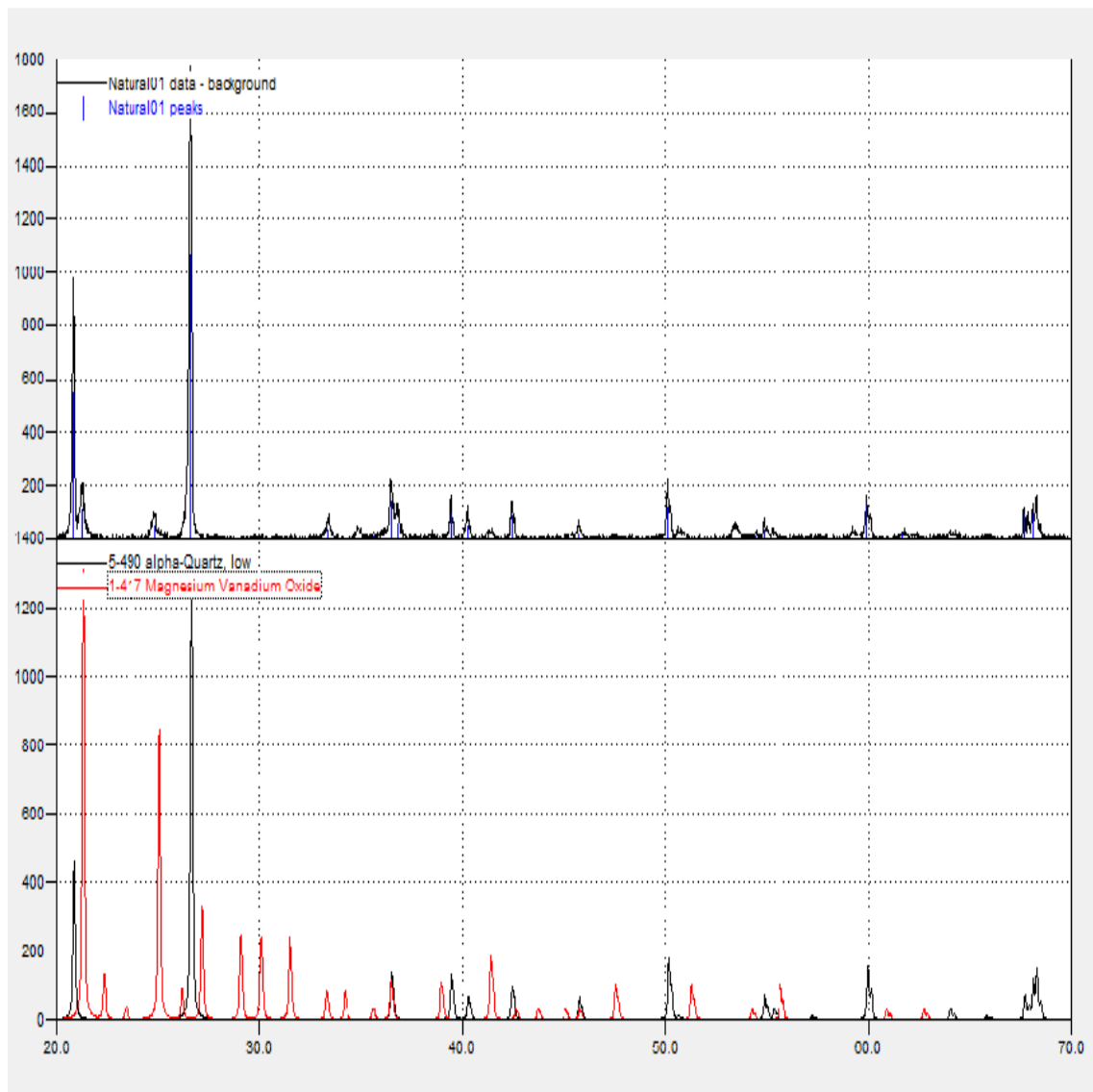
Figura 6-2 - Difratoograma da amostra DSRC09 após o processo de extração de grãos de quartzo do *bulk*. (a) Amostra em análise e (b) padrão de referência.



Fonte: SALMAZO (2009)

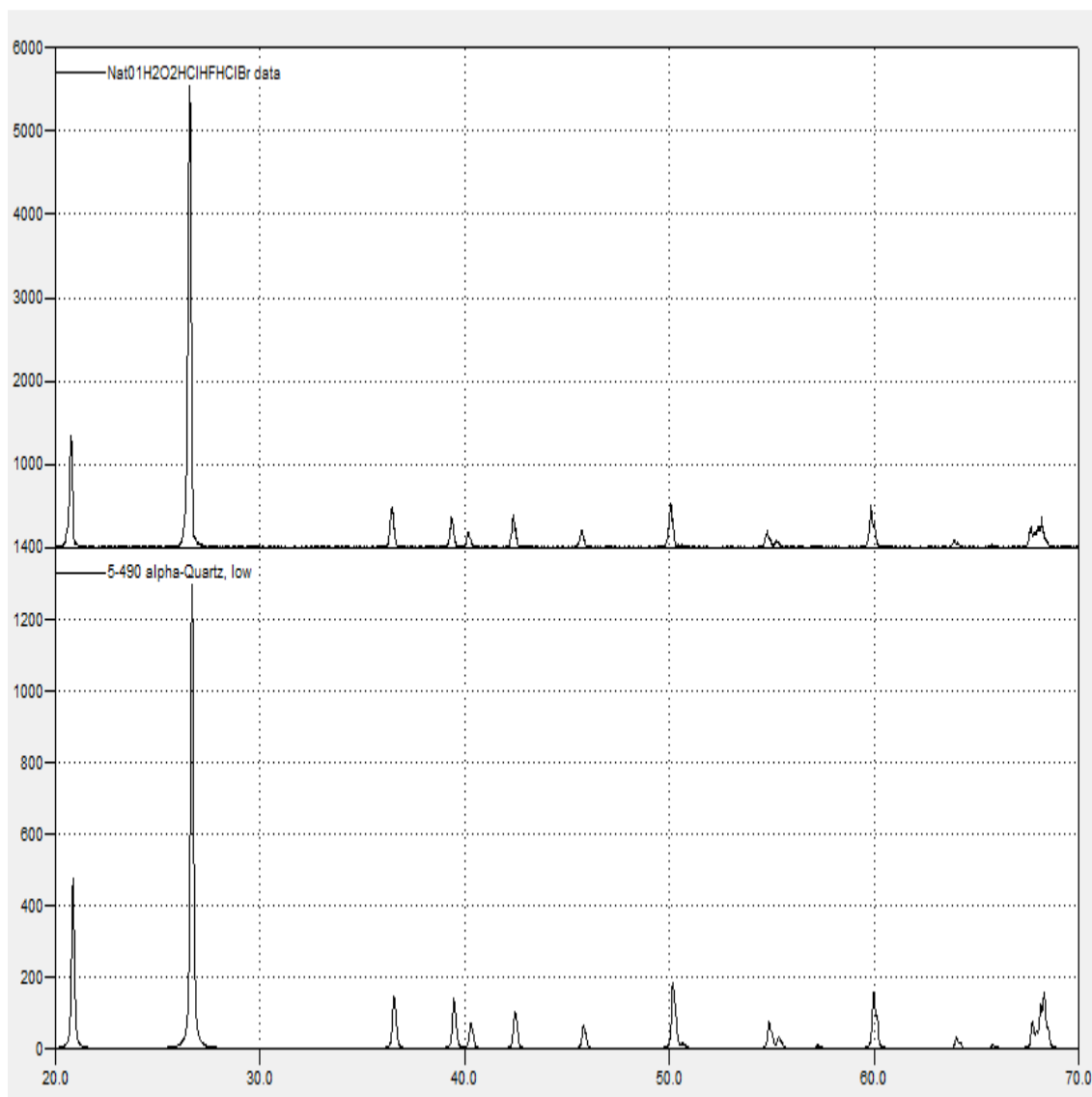
Para o presente trabalho, o novo procedimento da marcha analítica de extração de grãos de quartzo é apresentado no item 5.2. As **Figuras 6-3 – 6-8** ilustram os espectros de difração por raios-X das amostras *in natura* e os resultados obtidos após a aplicação da nova marcha analítica. Em cada figura, o difratograma superior apresenta o espectro da amostra em análise, enquanto que o difratograma inferior apresenta um espectro padrão de referência. Para análise utilizou-se das cartas cristalográficas do programa *Crystallographica Search-Match Version 2, 1, 1, 1* Copyright © 1996-2004, Oxford Cryosystems.

Figura 6–3 - Difratoograma da amostra *in natura* DS01. (a) Amostra em análise e (b) padrão de referência.



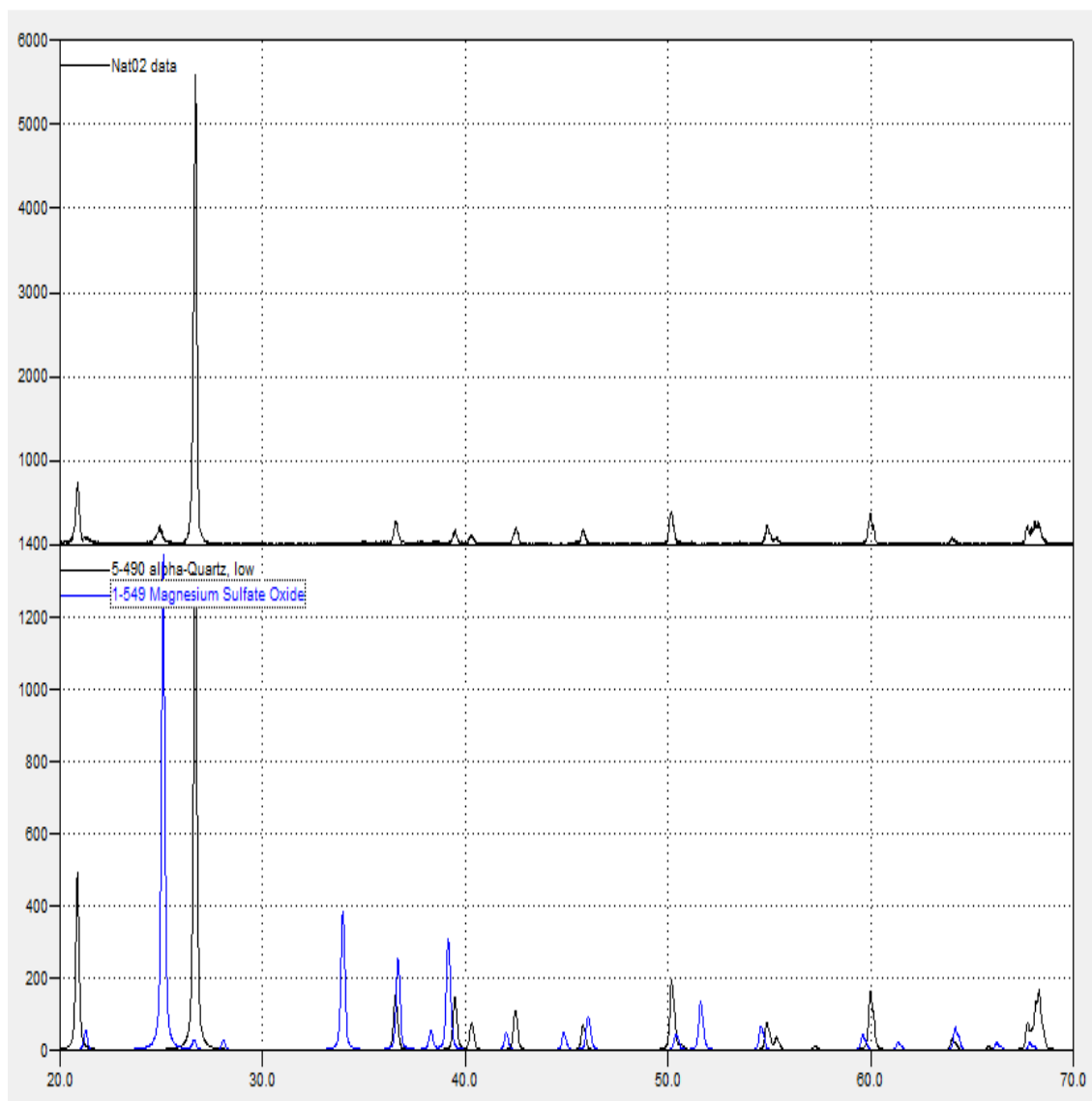
Fonte: Dados da pesquisa do autor.

Figura 6-4 - Difratograma da amostra DS01 após tratamento químico. (a) Amostra em análise e (b) padrão de referência.



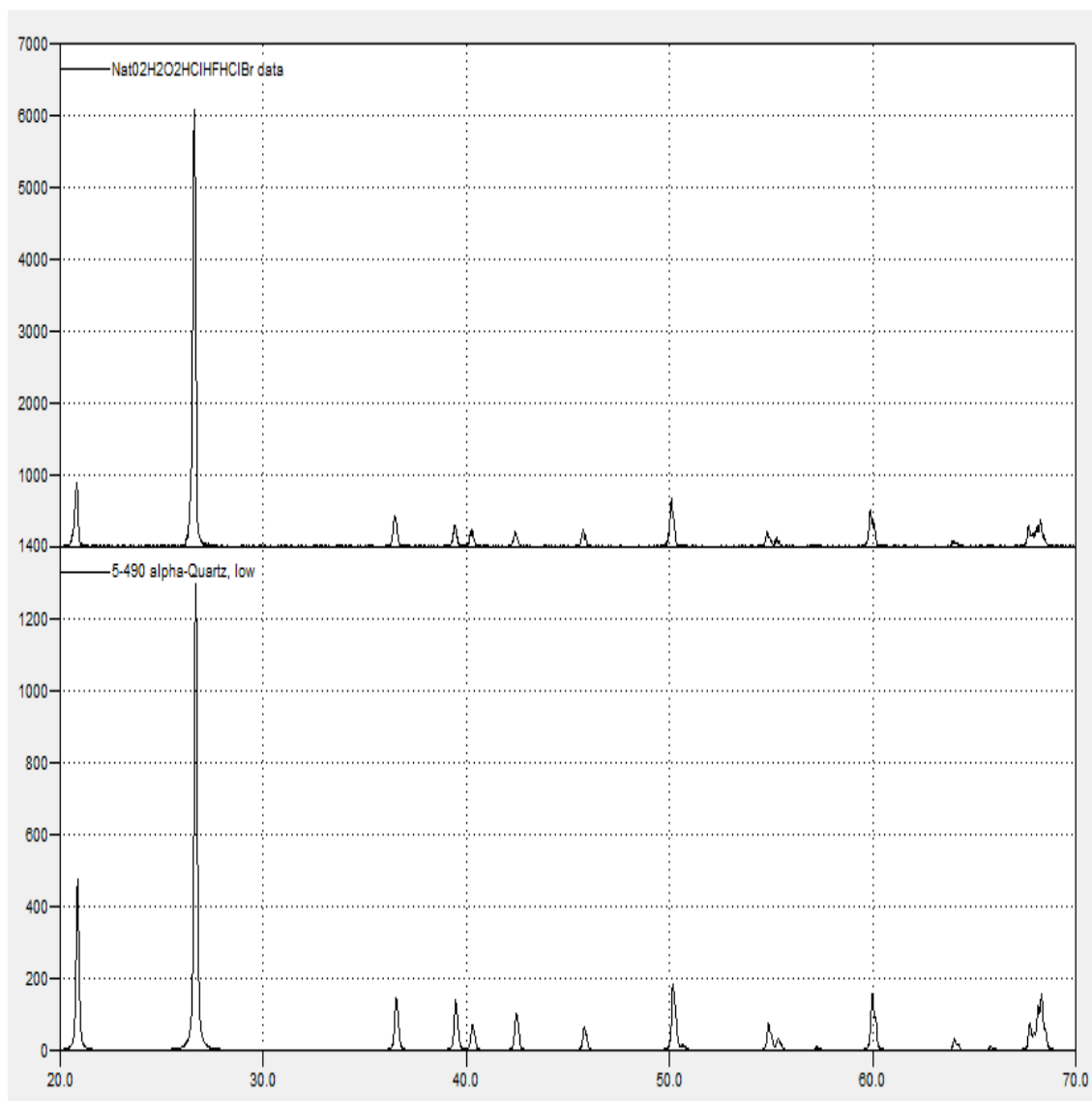
Fonte: Dados da pesquisa do autor.

Figura 6-5- Difratograma da amostra *in natura* DS02. (a) Amostra em análise e (b) padrão de referência.



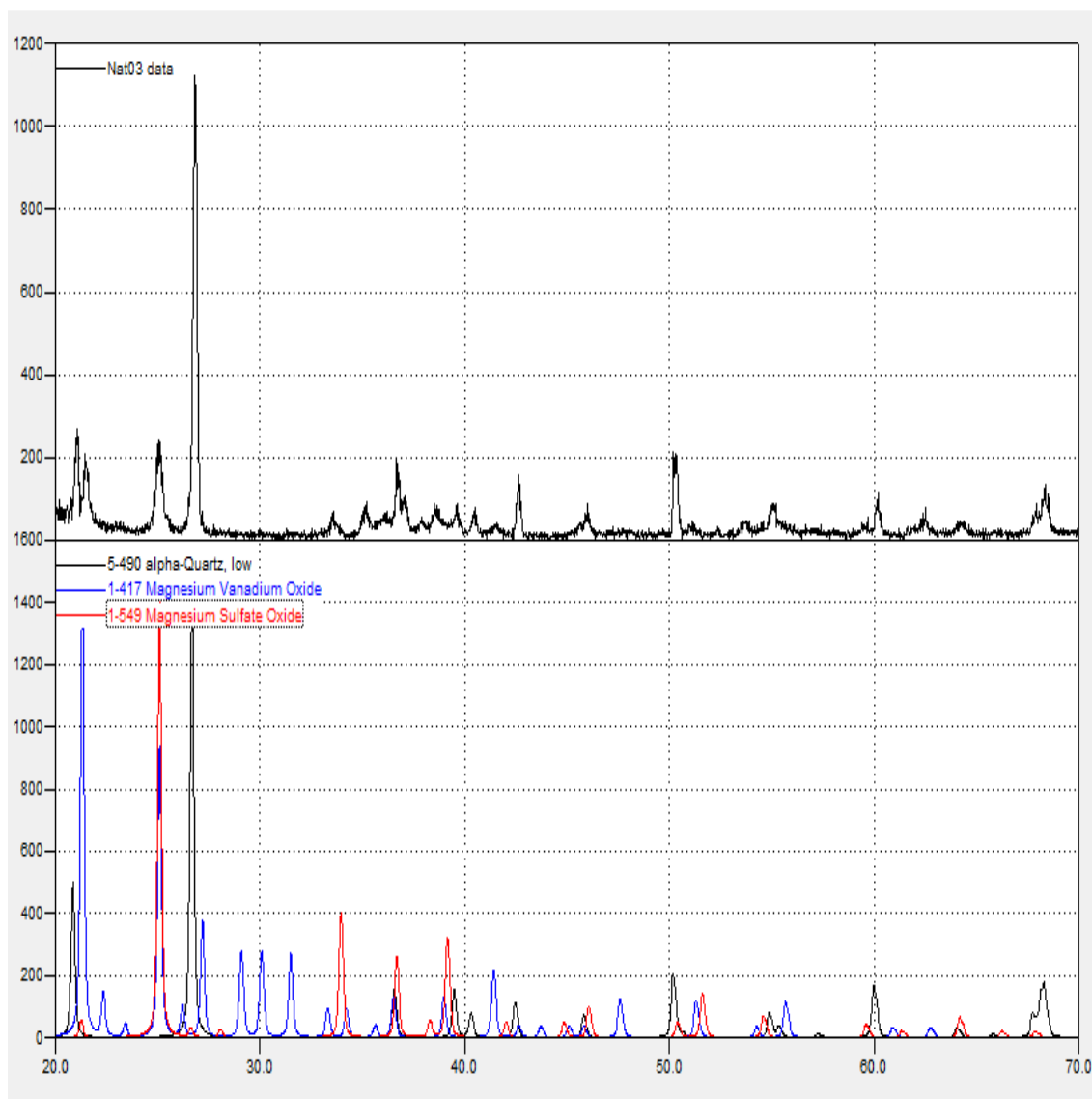
Fonte: Dados da pesquisa do autor.

Figura 6-6- Difratoograma da amostra DS02 após tratamento químico. (a) Amostra em análise e (b) padrão de referência.



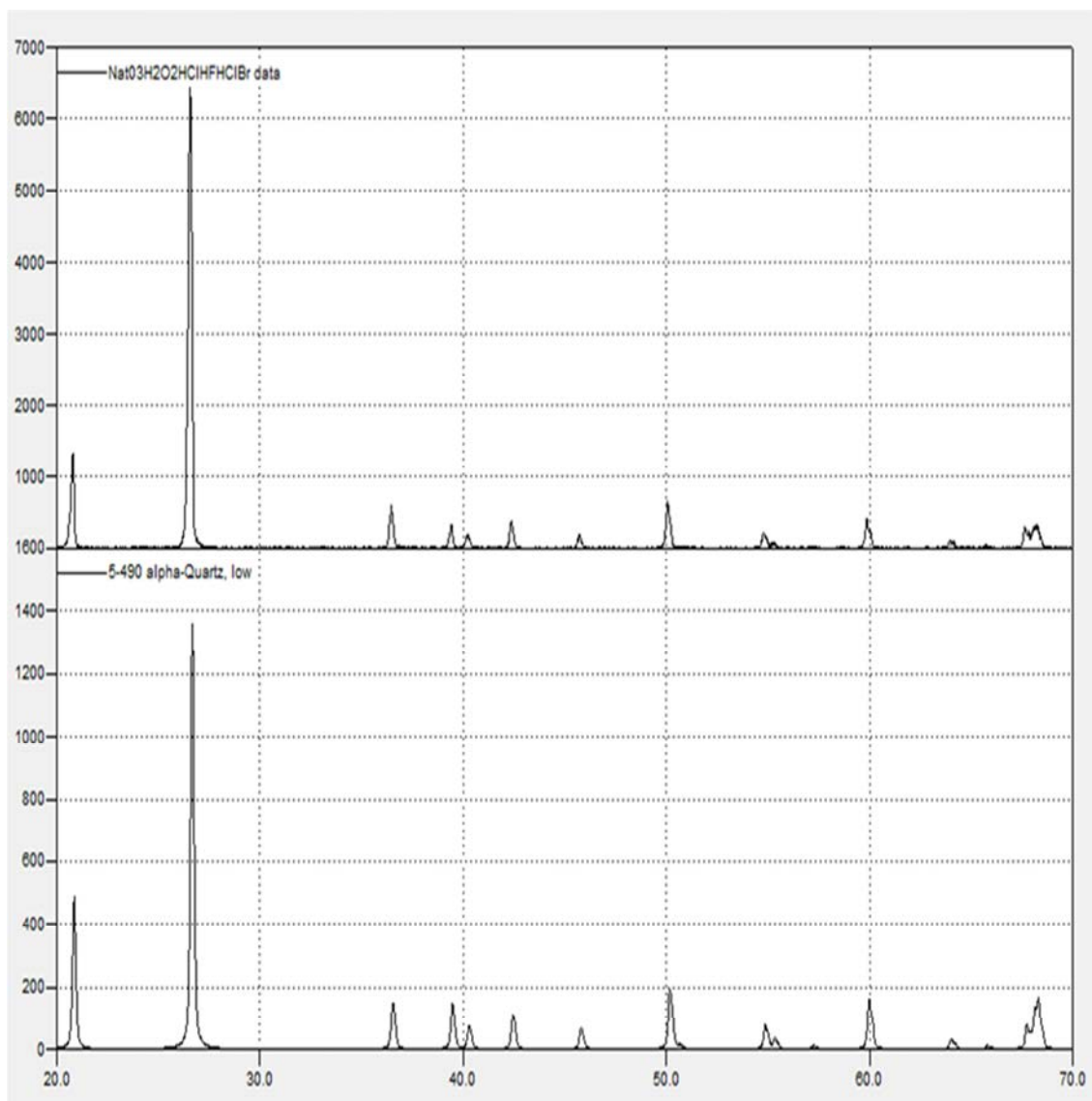
Fonte: Dados da pesquisa do autor.

Figura 6-7- Difratograma da amostra *in natura* DS03. (a) Amostra em análise e (b) padrão de referência.



Fonte: Dados da pesquisa do autor.

Figura 6-8- Difratograma da amostra DS03 após tratamento químico. (a) Amostra em análise e (b) padrão de referência.



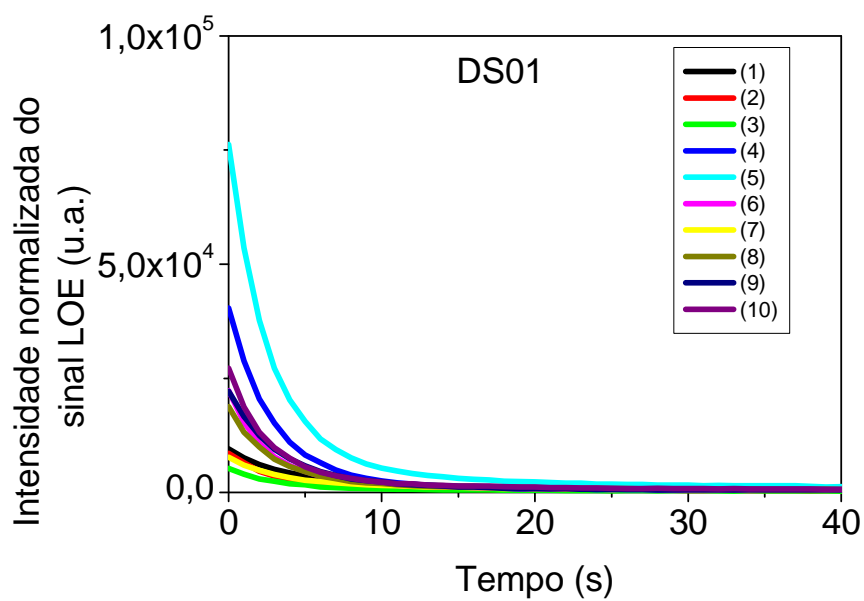
Fonte: **Dados da pesquisa do autor.**

As três amostras *in natura* são constituídas de vários componentes minerais. Após a marcha analítica, observou-se que esta foi eficaz, pois como espectro resultante foi obtido quartzo alfa. Isso acarreta confiabilidade nos resultados obtidos para a dosimetria dos grãos.

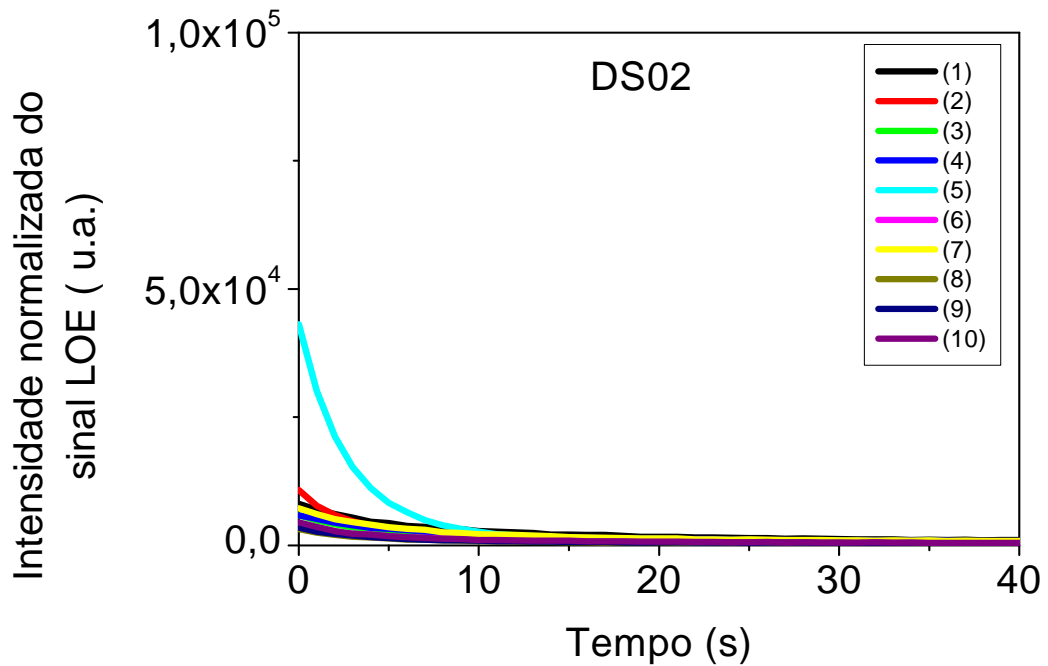
6.2 CURVAS DE SATURAÇÃO LOE

O sinal luminescente opticamente estimulado (LOE) foi avaliado para DS 01, DS 02 e DS 03. As **Figuras 6-9 – 6-11** mostram os sinais LOE natural das amostras. Para a avaliação do sinal LOE, dez alíquotas de cada amostra foram estimuladas por luz e a intensidade do sinal foi normalizada pelas massas.

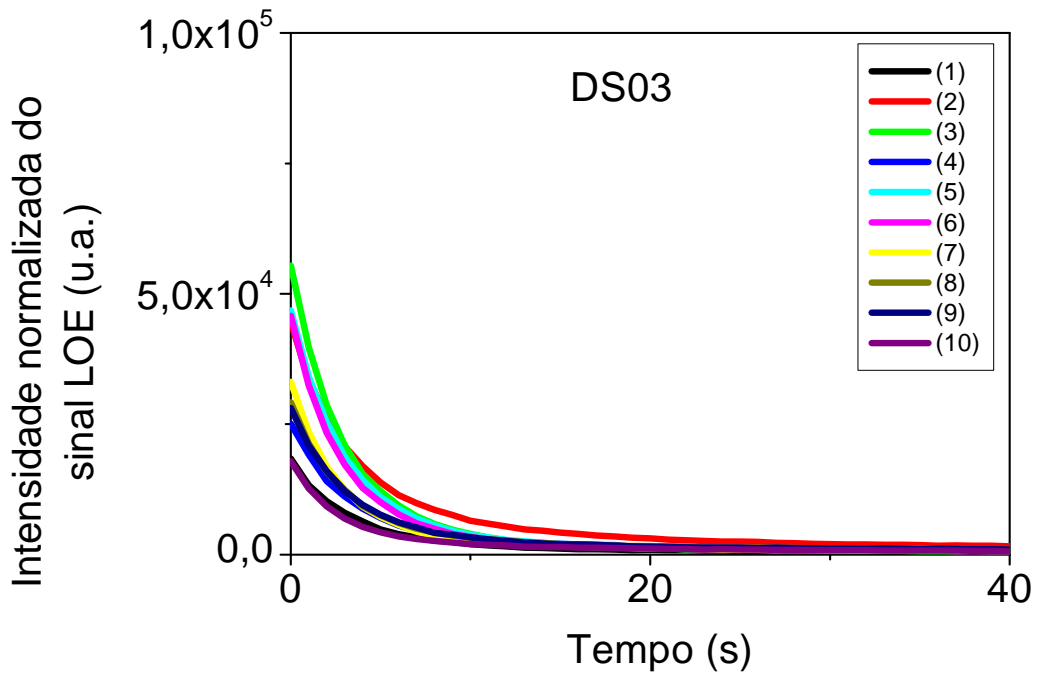
Figura 6-9 - Curva de decaimento do sinal LOE de DS01.



Fonte: **Dados da pesquisa do autor.**

Figura 6-10 - Curva de decaimento do sinal LOE de DS02.

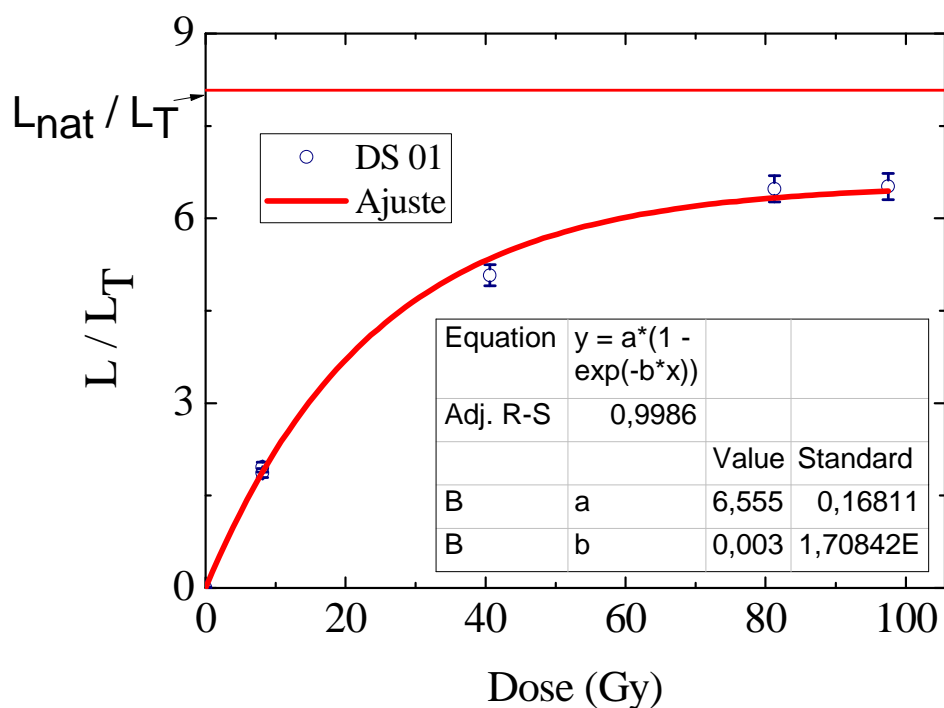
Fonte: Dados da pesquisa do autor.

Figura 6-11- Curva de decaimento do sinal LOE de DS03.

Fonte: Dados da pesquisa do autor.

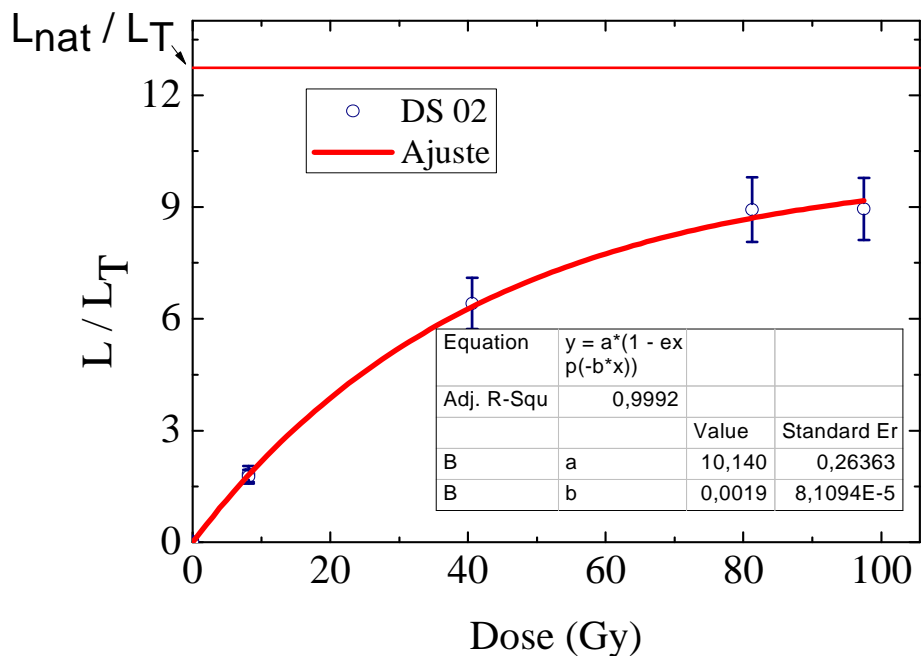
As mesmas 10 alíquotas de cada amostra utilizadas para obter o sinal natural LOE foram utilizadas para avaliar o comportamento do decaimento do sinal LOE em função de doses dadas em laboratório. O protocolo utilizado para obtenção da dose equivalente foi o SAR. As **Figuras 6-12 – 6-14** apresentam o sinal natural LOE como uma curva paralela ao eixo de doses. Todas as três amostras estão saturadas, visto que a curva de sinal natural LOE não intercepta a curva de saturação. Além disso, as mesmas foram submetidas a testes do SAR e não obtiveram êxito.

Figura 6- 12- Curva de saturação do sinal LOE para DS01 utilizando o método SAR.



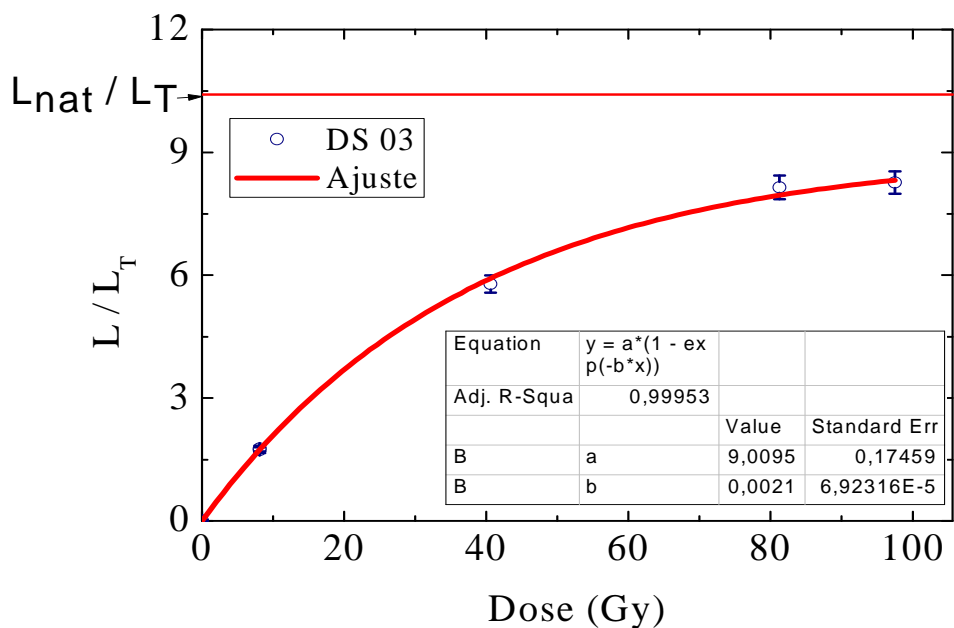
Fonte: **Dados da pesquisa do autor.**

Figura 6-13- Curva de saturação do sinal LOE para DS02 utilizando o método SAR.



Fonte: Dados da pesquisa do autor.

Figura 6-14- Curva de saturação do sinal LOE para DS03 utilizando o método SAR.



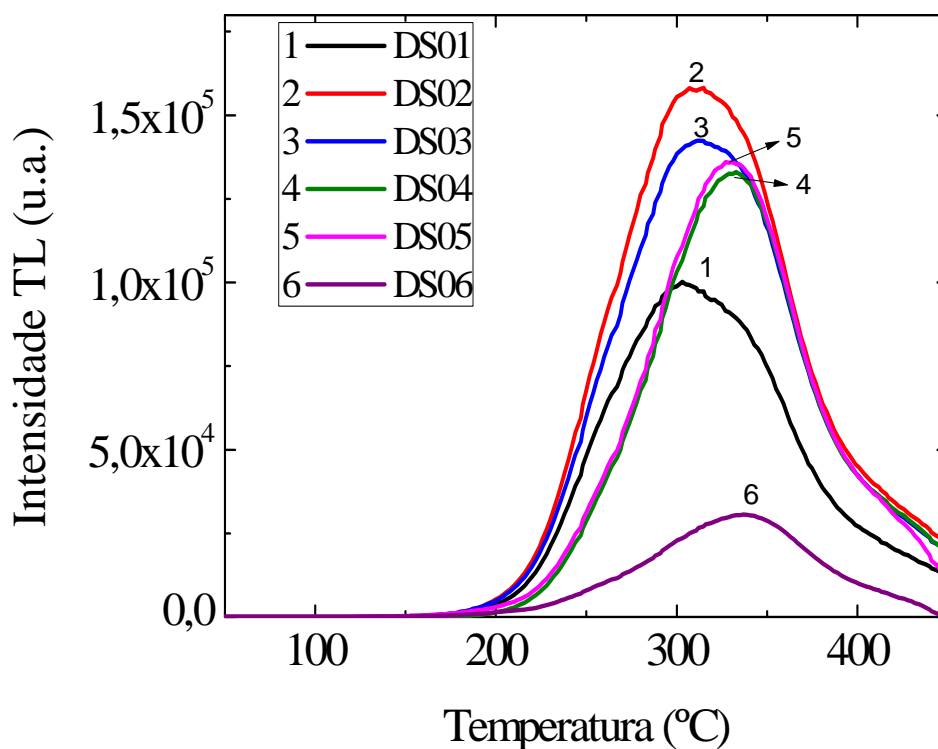
Fonte: Dados da pesquisa do autor.

Na literatura é encontrado que a saturação do sinal LOE (a parte *fast*, que é a mesma utilizada no presente trabalho) abrange de 55 até 190 Gy (LIAN, 2007a). De acordo com as **Figuras 6-12 – 6-14**, as amostras apresentam-se saturadas impossibilitando a avaliação de suas idades pelo método de datação por LOE.

6.3 CURVAS DE EMISSÃO DO SINAL TL

As curvas de emissão do sinal TL natural dos seis depósitos sedimentares estudados são apresentadas na **Figura 6-15**.

Figura 6-15- Curvas de emissão do sinal TL natural de todas as amostras sedimentares.

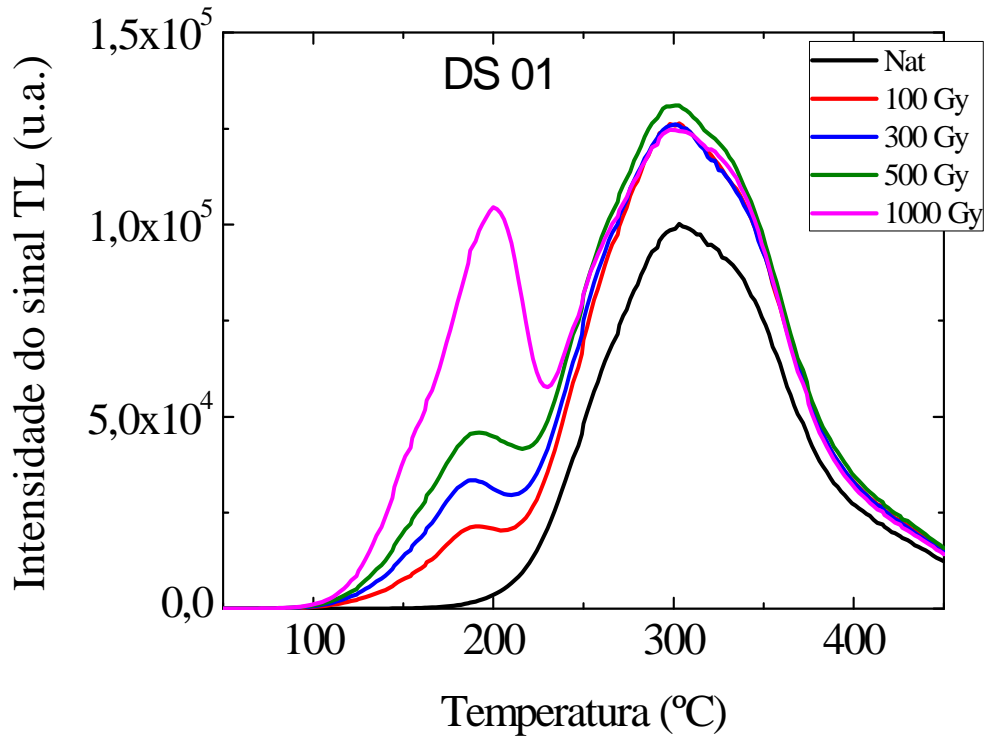


Fonte: Dados da pesquisa do autor.

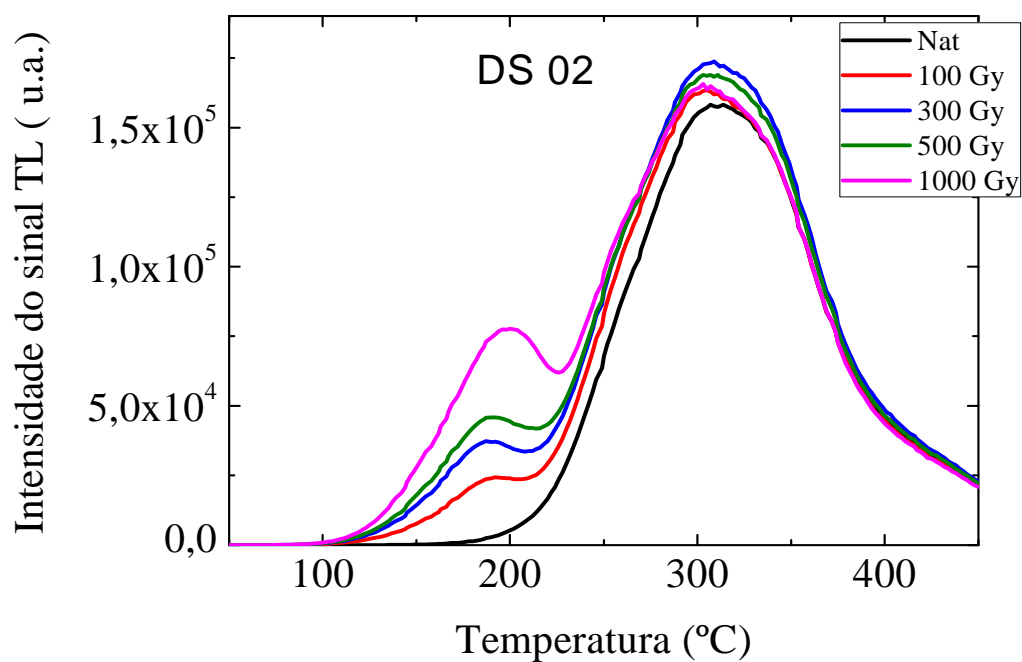
As amostras DS 02 e DS 03 apresentam formas semelhantes, pico centrado em 300 °C e pequena diferença entre suas intensidades máximas. As amostras DS 04 e DS 05 apresentam mesma forma e intensidade e pico em 330 °C. DS 01 e DS 02 apresentam intensidades inferiores às demais amostras. Porém, DS 06 apresenta menor intensidade.

Foram adicionadas em laboratório doses de 100 a 1000 Gy às amostras naturais. O comportamento da intensidade do sinal TL em função da dose é mostrado nas **Figuras 6-16 – 6-21**.

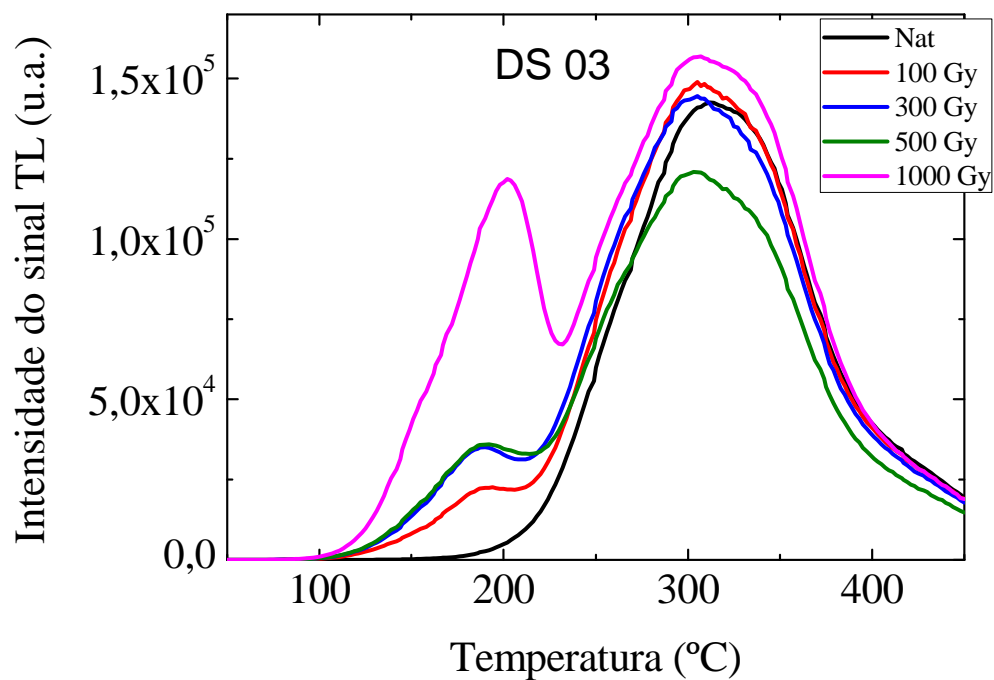
Figura 6-16 - Curvas do sinal TL com dose adicional para DS 01.



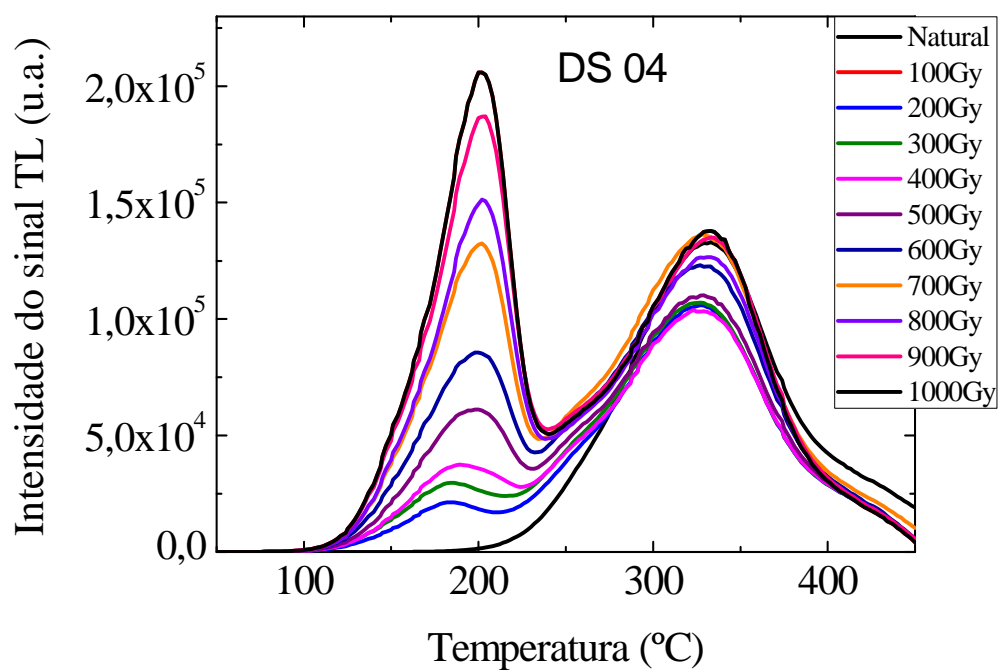
Fonte: Dados da pesquisa do autor.

Figura 6-17 - Curvas do sinal TL com dose adicional para DS 02.

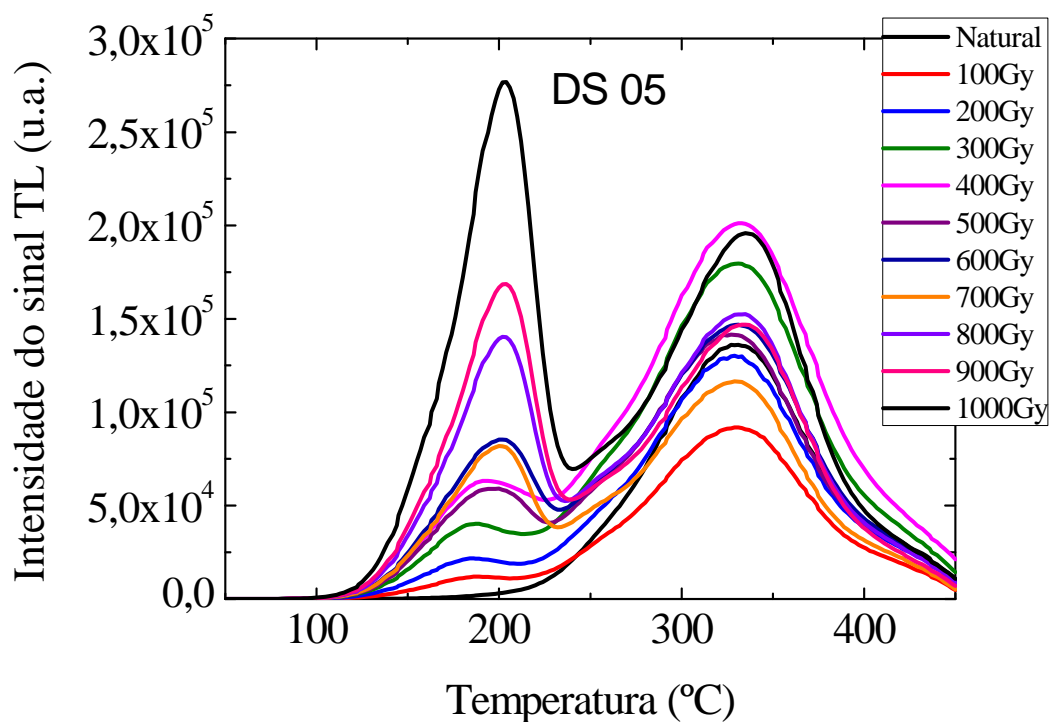
Fonte: Dados da pesquisa do autor.

Figura 6-18 - Curvas do sinal TL com dose adicional para DS 03.

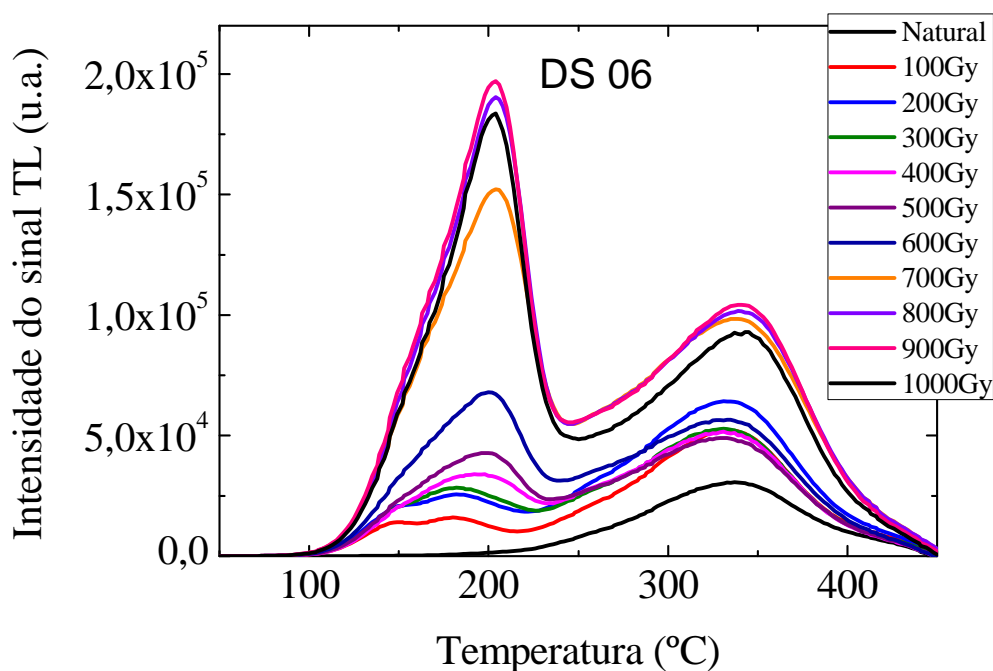
Fonte: Dados da pesquisa do autor.

Figura 6–19 - Curvas do sinal TL com dose adicional para DS 04.

Fonte: Dados da pesquisa do autor.

Figura 6–20 - Curvas do sinal TL com dose adicional para DS 05.

Fonte: Dados da pesquisa do autor.

Figura 6–21 - Curvas do sinal TL com dose adicional para DS 06.

Fonte: **Dados da pesquisa do autor.**

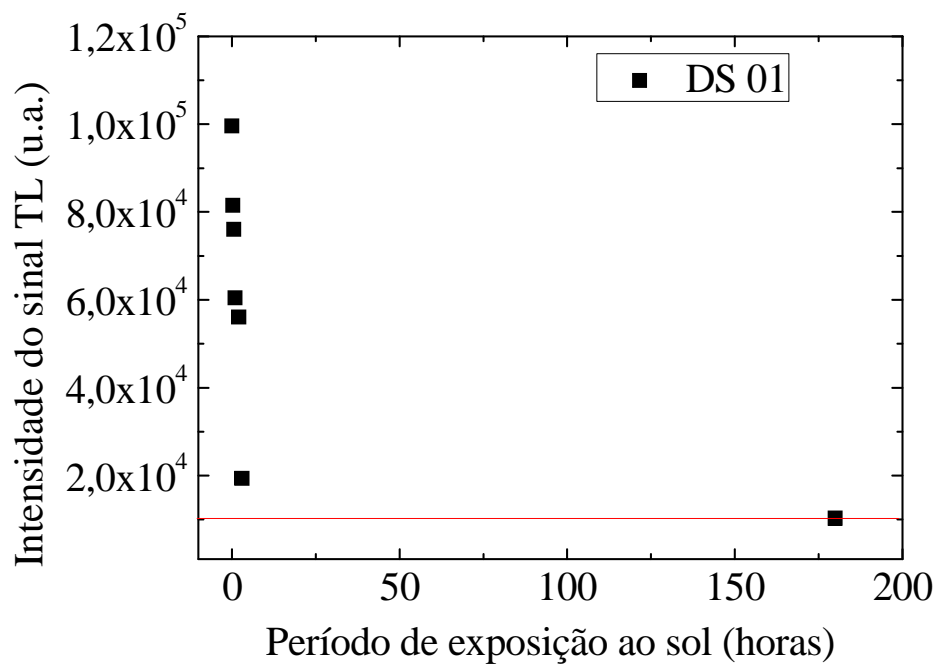
A curva de emissão artificial tem forma diferente quando comparada à curva de emissão natural. Ela possui os mesmos picos correspondentes a armadilhas profundas, mas também possui picos com energia menor, correspondentes às armadilhas rasas. Os picos que aparecem na região de baixas temperaturas na curva de emissão artificial possuem curto tempo de vida, por isso não são observados na curva de emissão natural. Com a adição de dose de laboratório nas amostras naturais, os centros correspondentes a esses picos são preenchidos e passam a ser notados. A partir de 100 Gy é observada uma nova banda de emissão TL na região de 200 °C.

A banda de emissão da região de 300 °C apresenta crescimento apenas para DS 01 e DS 06. Para as demais amostras é observado que, em algumas doses ocorre o decréscimo da intensidade da banda dessa região de temperatura. Este comportamento indica que a intensidade do sinal TL natural dessas amostras encontram-se na região de saturação.

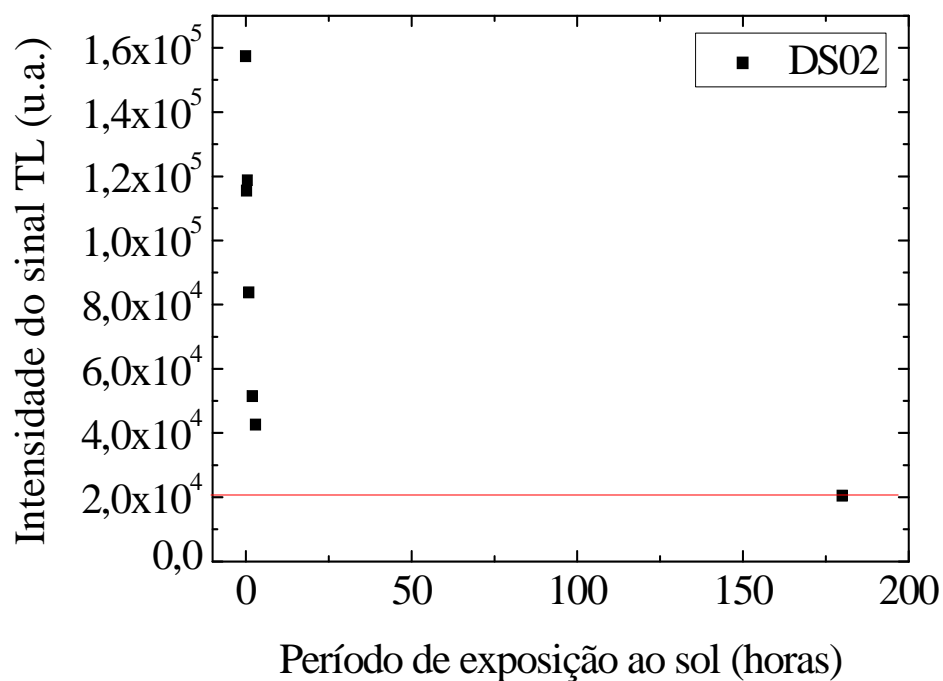
6.4 DECAIMENTO DO SINAL TL COM EXPOSIÇÃO SOLAR

As amostras foram submetidas à luz solar por intervalos de tempo de 15 minutos, 30 minutos, 1,2, 3 e 180 horas. As **Figuras 6-22 – 6-27** apresentam o comportamento do decaimento do sinal TL da banda de emissão de cada amostra em função do tempo de exposição à luz solar.

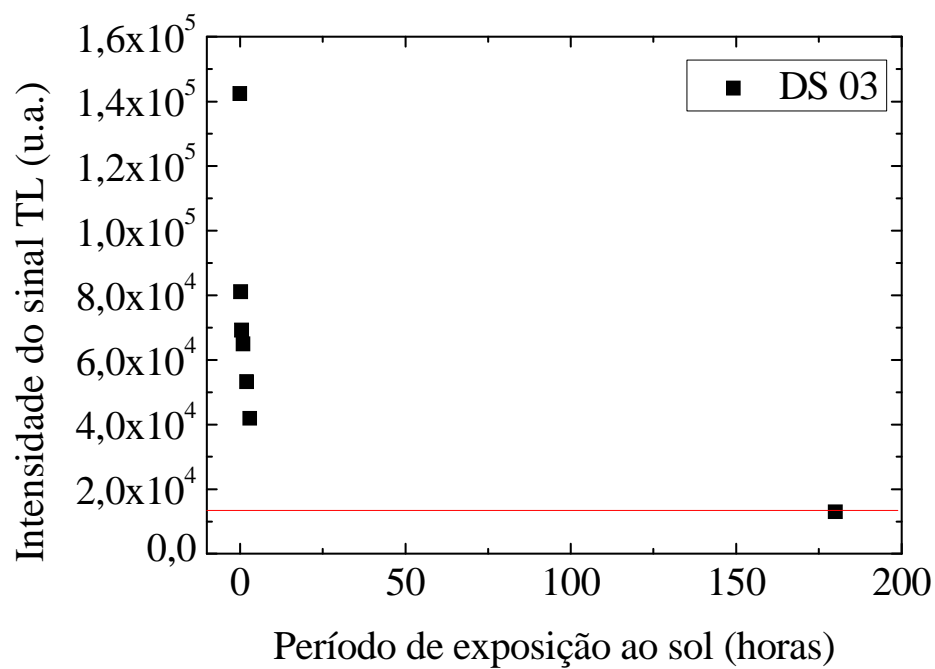
Figura 6-22 - Decaimento do sinal TL de DS 01 com iluminação solar.



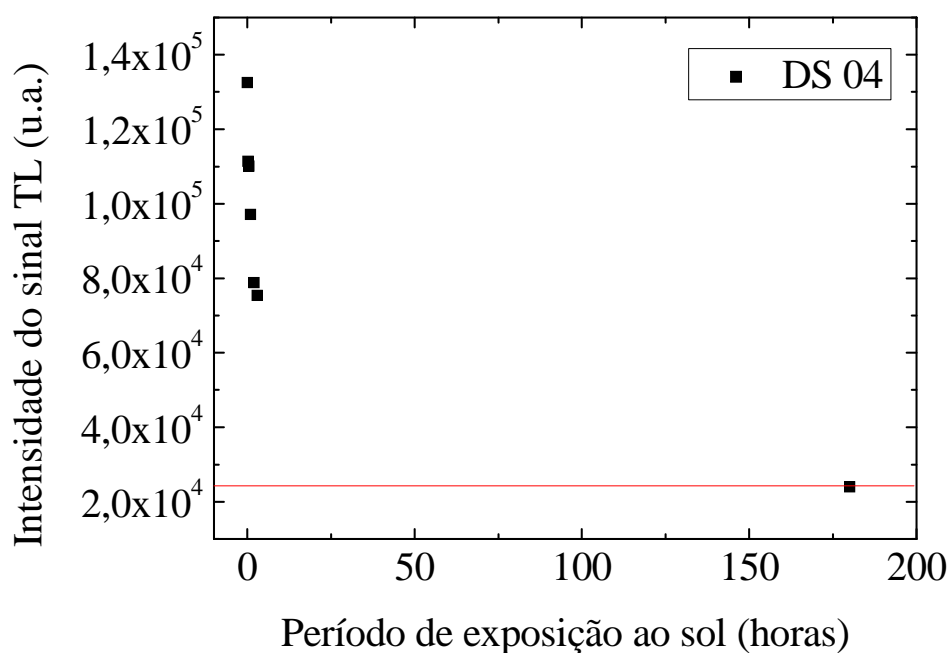
Fonte: **Dados da pesquisa do autor.**

Figura 6–23 - Decaimento do sinal TL de DS 02 com iluminação solar.

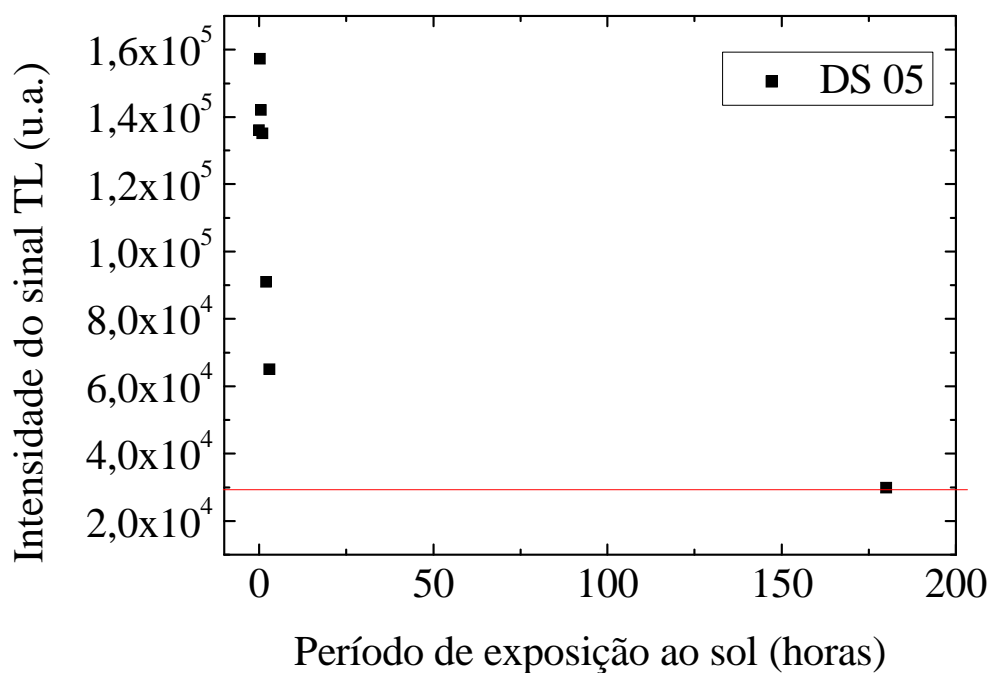
Fonte: Dados da pesquisa do autor.

Figura 6–24 - Decaimento do sinal TL de DS 03 com iluminação solar.

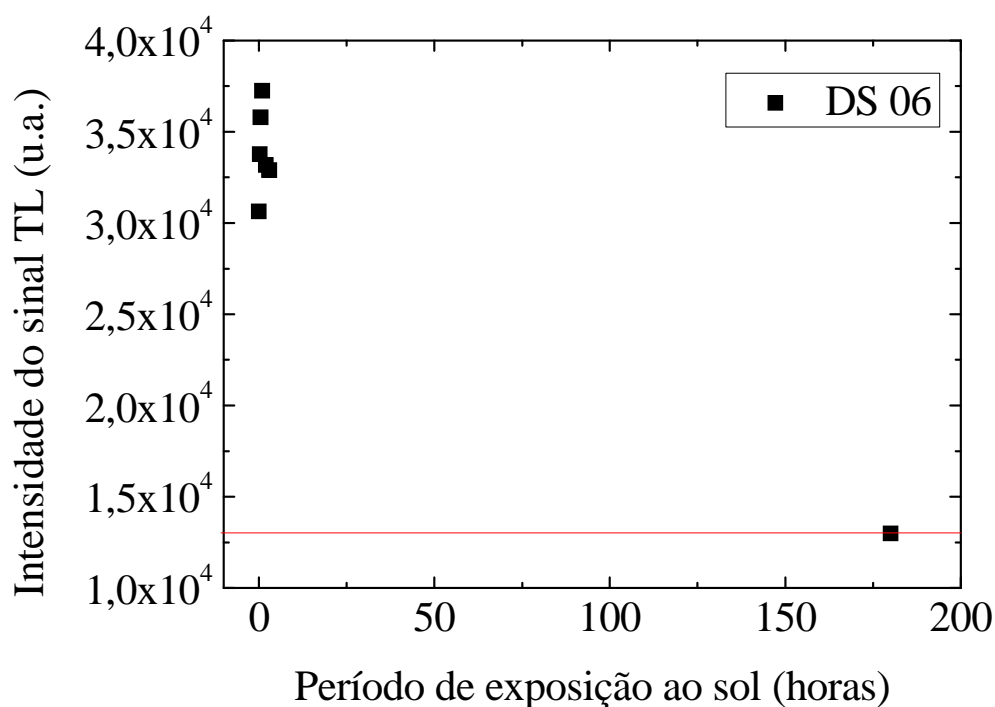
Fonte: Dados da pesquisa do autor.

Figura 6–25 - Decaimento do sinal TL de DS 04 com iluminação solar.

Fonte: Dados da pesquisa do autor.

Figura 6–26 - Decaimento do sinal TL de DS 05 com iluminação solar.

Fonte: Dados da pesquisa do autor.

Figura 6-27- Decaimento do sinal TL de DS 06 com iluminação solar.

Fonte: Dados da pesquisa do autor.

Após 3 horas de exposição à luz solar, a intensidade do sinal TL da banda de emissão de cada amostra apresentou diferente redução. A redução é apresentada em porcentagem da intensidade máxima da banda:

- DS 01 = 20 %;
- DS 02 = 25 %;
- DS 03 = 30 %;
- DS 04 = 55 %;
- DS 05 = 40 %;
- DS 06 = 80 %.

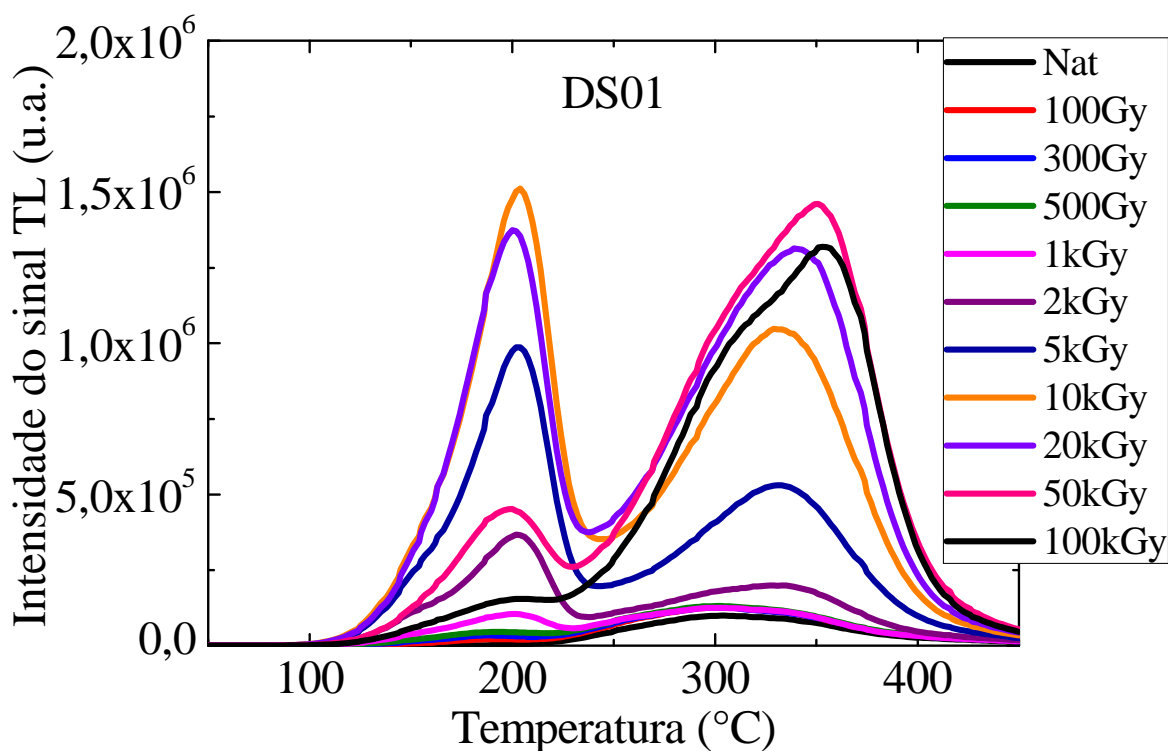
Segundo Salmazo (2009) espera-se que em 180 horas de exposição todas as amostras tenham atingido o nível residual do sinal TL. O nível de sinal TL apresentado pelos sedimentos encontram-se entre $1,0 \times 10^4$ u.a. e $3,0 \times 10^4$ u.a. Ou seja, possuem a mesma ordem de grandeza. Isso indica que os grãos de quartzo que compõem os sedimentos em estudos possuem a mesma origem.

6.5 LIMITAÇÃO DA TÉCNICA DA TERMOLUMINESCÊNCIA PARA O QUARTZO

Para o quartzo, o limite da técnica TL se estende até centenas de milhares de anos. Este limite depende das características dos sedimentos, do limite de detecção do sinal luminescente pelo equipamento de leitura do sinal e do nível de saturação do sinal de luminescência do mineral (GUEDES et al.,2011).

Dentre as amostras coletadas, a amostra DS 01 foi selecionada para o estudo do comportamento do sinal TL em função da dose, pois não apresentou saturação em seu sinal TL natural. A amostra foi submetida à radiação gama para um intervalo de doses de 100 Gy a 100 kGy. A **Figura 6-28** ilustra o comportamento da intensidade do sinal TL em função das doses.

Figura 6-28- Comportamento da intensidade do sinal TL de DS 01 em função da dose.

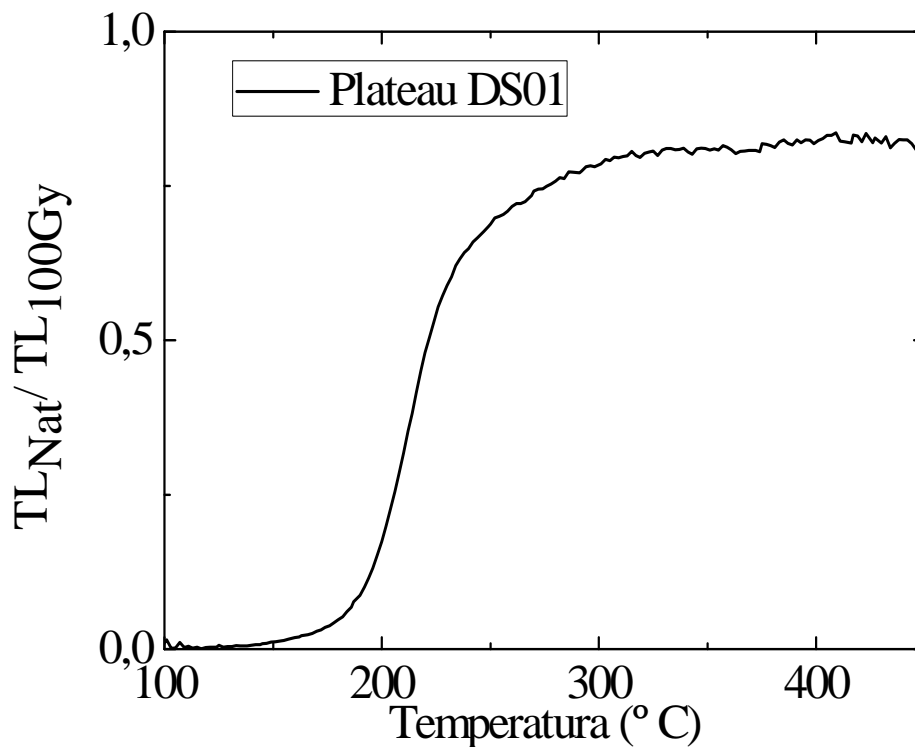


Fonte: Dados da pesquisa do autor

A **Figura 6–28** apresenta duas bandas nas curvas de emissão do sinal TL em função da dose. Até 1 kGy a intensidade do sinal TL apresenta pequeno crescimento e a partir de 2 kGy a intensidade do sinal TL aumenta a medida em que a dose é aumentada. A intensidade do sinal TL aumenta até a dose de 50 kGy, enquanto que em 100 kGy observa-se a diminuição da intensidade do sinal TL. A curva de emissão do sinal TL natural apresenta apenas uma banda de emissão, localizada na região de 305 °C (banda I). A partir da curva de emissão de 100 Gy surge outra banda de emissão em torno de 180 °C (banda II). Em 2 kGy a banda I se desloca para 330 °C e a banda II agora tende a 220 °C. Acima de 10 kGy, a banda II permanece em 220 °C, enquanto que a banda I cada vez mais converge para a temperatura de 350 °C.

A avaliação da estabilidade da banda de emissão apresentada pela amostra natural é realizada através do teste de plateau. Pela **Figura 6–29** observa-se que a região de temperatura em que a banda ocorre encontra-se na região do plateau.

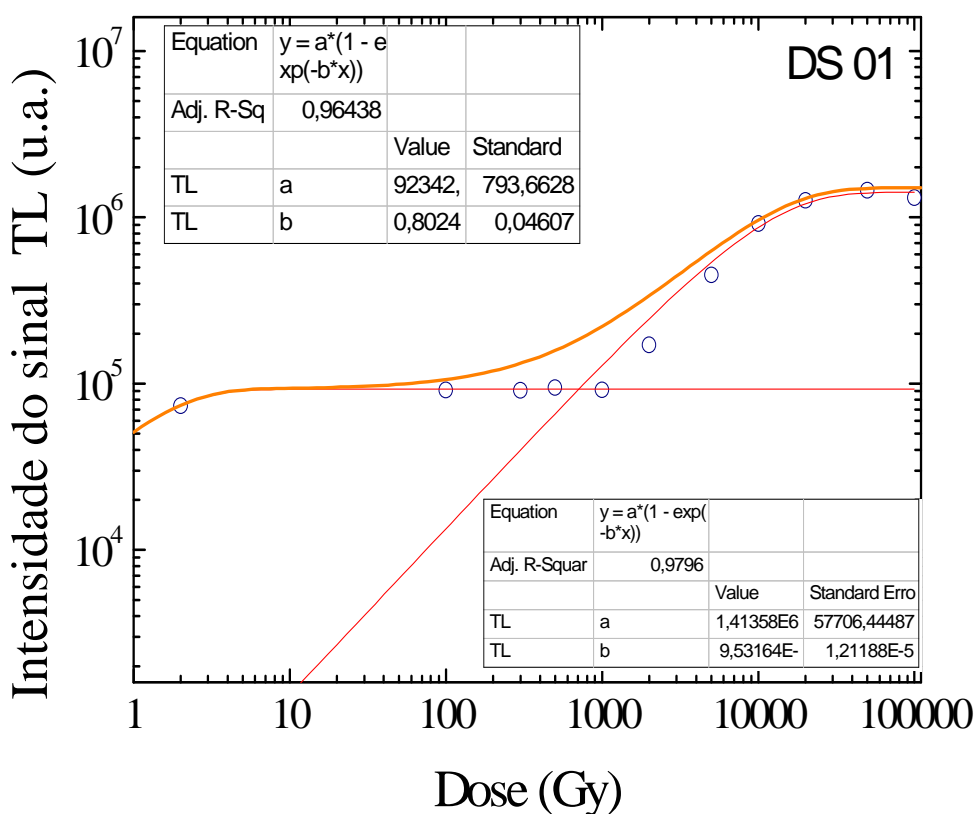
Figura 6–29 - Teste de plateau para a amostra DS 01.



Fonte: [Dados da pesquisa do autor](#).

Tomando os valores da intensidade do sinal TL em todas as curvas de emissão com doses adicionais correspondentes à temperatura em que a banda de emissão ocorre (305 °C) na curva de emissão natural, observa-se o comportamento do sinal TL para cada dose. A **Figura 6-30** mostra que a amostra apresenta dois estágios de saturação. O primeiro estágio termina em 1 kGy, enquanto que o segundo estágio inicia-se em 2 kGy.

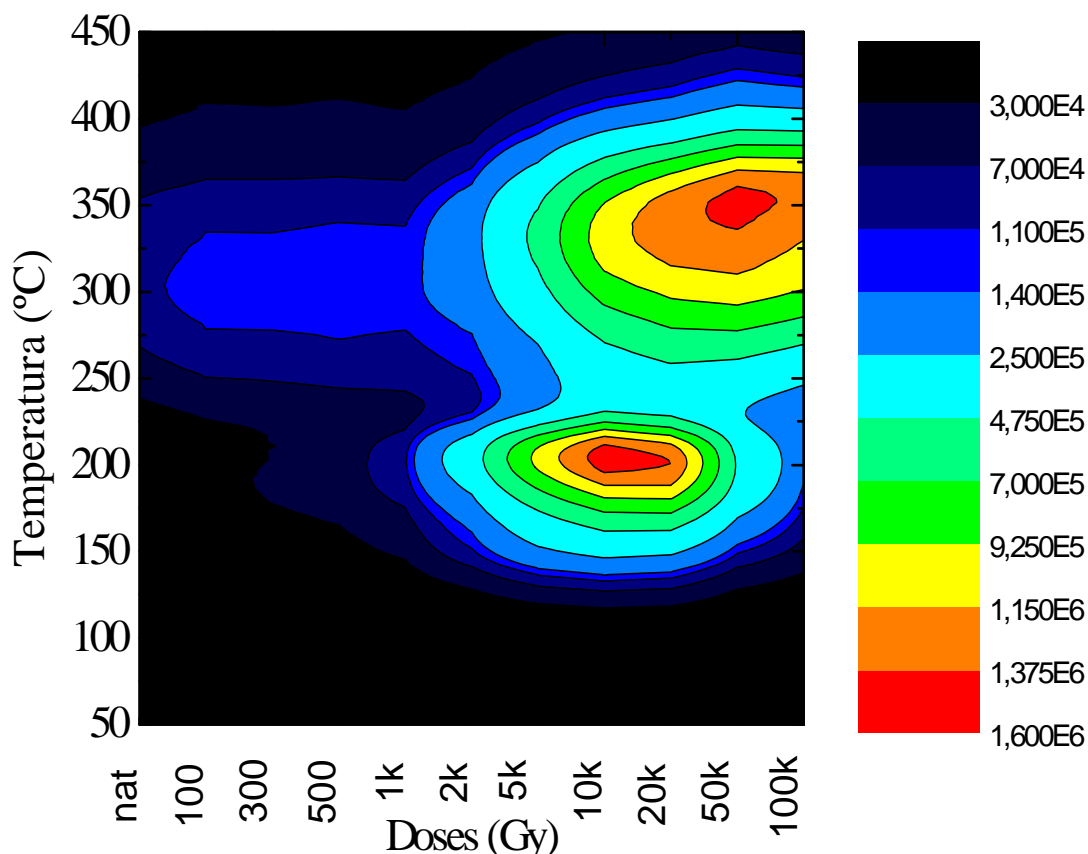
Figura 6–30 - Comportamento do sinal TL em função da dose para amostra DS 01 a temperatura de 305 °C.



Fonte: **Dados da pesquisa do autor.**

Para melhor visualização dos dois estágios de saturação, as curvas de emissão TL em função da dose foram esboçadas de maneira que possibilita acompanhar o comportamento do sinal TL em função da dose e, além disso, acompanhar o posicionamento das bandas. A **Figura 6–31** apresenta as doses em escala não linear e a intensidade do sinal TL é medido em u.a. (unidades arbitrárias).

Figura 6-31 - Comportamento do sinal TL em função da dose e temperatura para amostra DS 01.

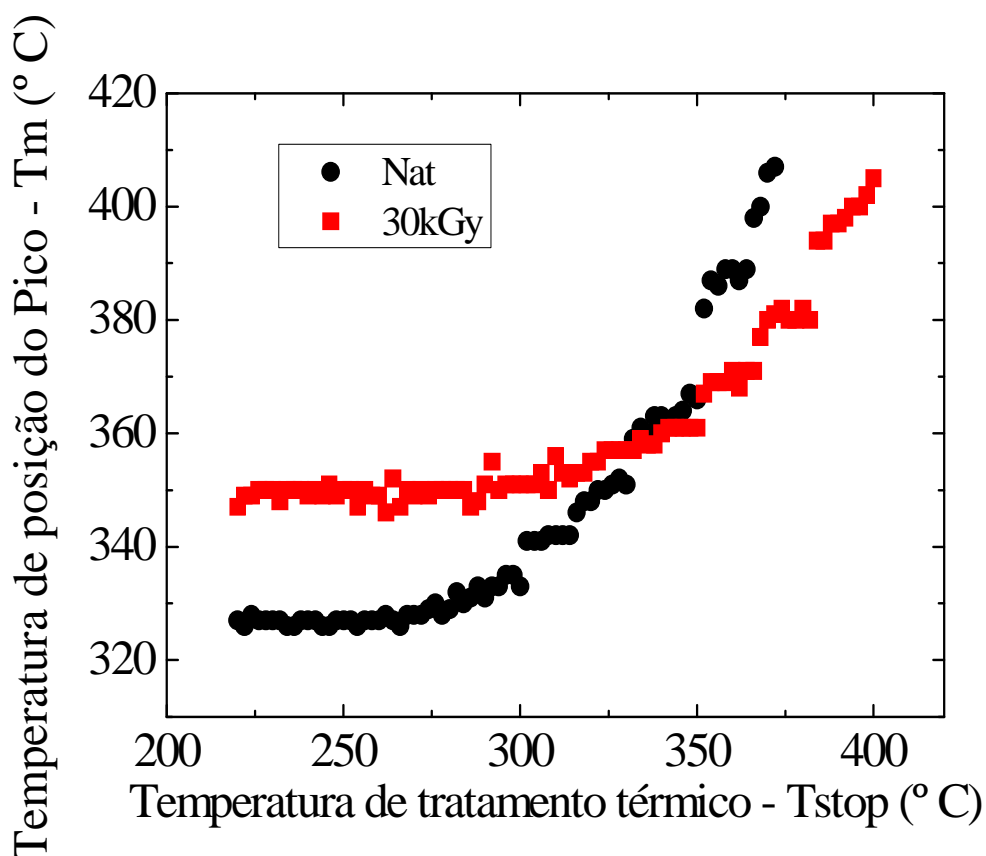


Fonte: **Dados da pesquisa do autor.**

A **Figura 6–31** mostra uma banda de emissão na região de 300 °C. Uma segunda banda de emissão surge a partir de 300 Gy em torno de 180 °C. Esta segunda banda não é observada na curva de emissão natural. Atentaremos apenas àquela banda da região de 300 °C, pois esta é utilizada na datação. Entre 100 Gy e 1 Kgy a intensidade do sinal TL permanece constante, apresentando saturação da intensidade do sinal em função da dose. Este é o primeiro estágio de saturação. Nesse primeiro estágio de saturação a banda de emissão permanece centralizada em 300 °C. A partir de 2 kGy a intensidade do sinal TL passa a aumentar em função do aumento da dose, atingindo um valor máximo em 50 kGy. Em 100 kGy a intensidade do sinal TL diminui. Tem-se o segundo estágio de saturação no intervalo de doses de 2 a 100 kGy. Nota-se que no segundo estágio de saturação a banda de emissão sofre deslocamento para altas temperaturas.

Uma banda de emissão é composta por vários picos. É possível avaliar o número de picos que compõe a banda e as temperaturas de ocorrência dos mesmos na curva de emissão através do teste T_m-T_{stop} . O teste foi realizado com as amostras natural e irradiada com 30 kGy para avaliar os picos componentes da banda de emissão localizada acima de 300 °C. A finalidade da realização do teste é compreender o comportamento apresentado pela banda de emissão, ou seja, sua centralização em 300 °C até a dose de 1 kGy e seu deslocamento para altas temperaturas em função do aumento da dose. A **Figura 6-32** apresenta o resultado do teste de T_m-T_{stop} de ambas as amostras.

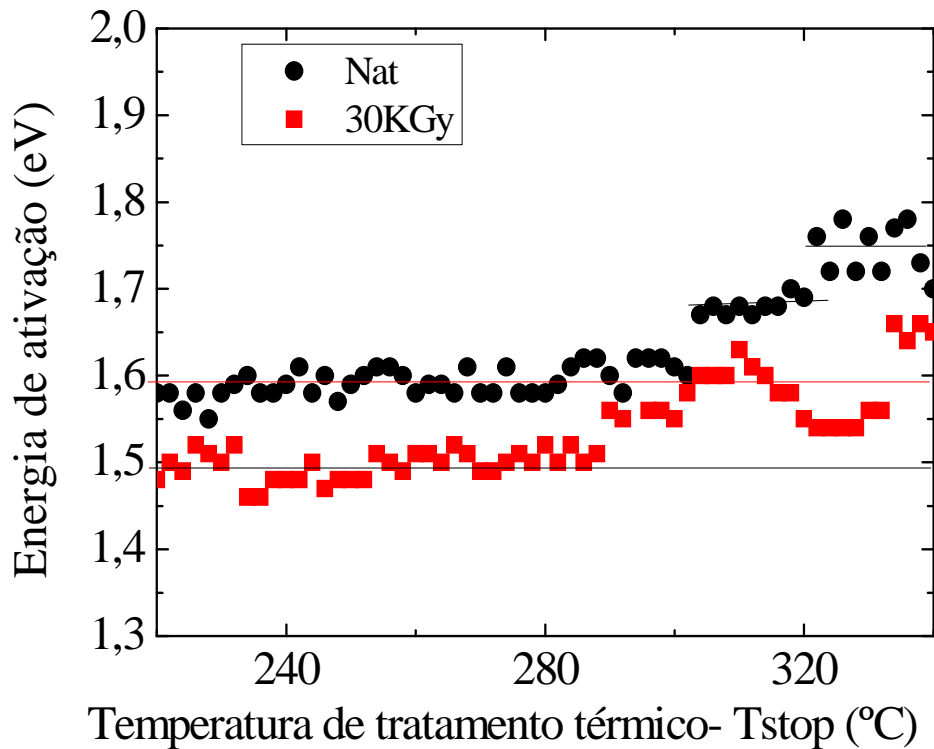
Figura 6-32- Curva de T_m-T_{stop} para DS 01 natural e irradiada com 30 kGy.



Fonte: Dados da pesquisa do autor.

Utilizando-se as curvas de emissão TL remanescentes do método T_m-T_{stop} foi possível obter a energia de ativação para ambas as amostras, tanto para a amostra natural quanto para a amostra irradiada com 30 KGy pelo método de subida inicial. O resultado dos cálculos da energia de ativação é apresentado pela **Figura 6-33**.

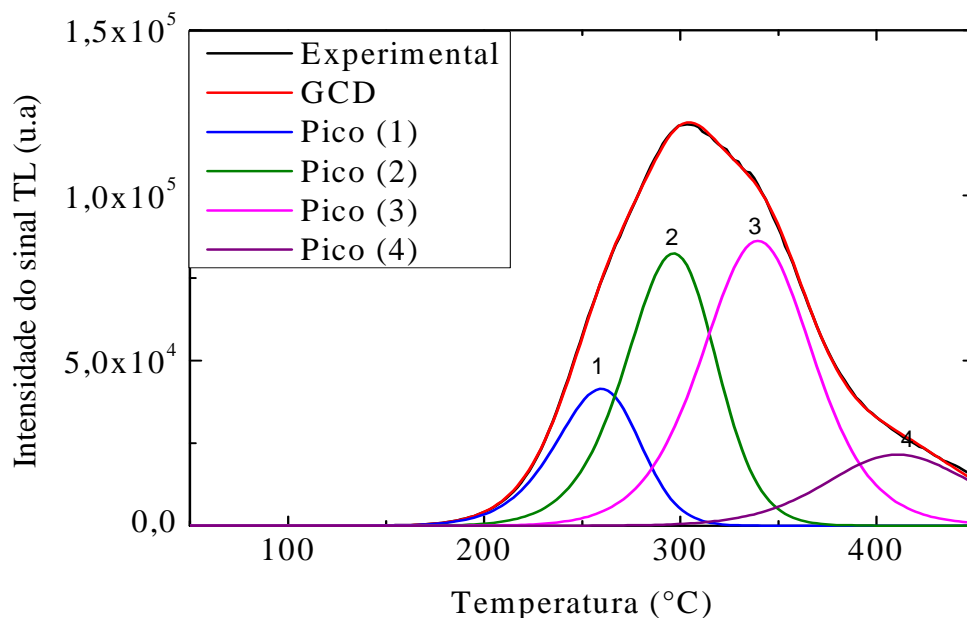
Figura 6–33 - Energia de ativação obtida pelo método de subida inicial para DS 01 natural e irradiada com 30 kGy.



Fonte: Dados da pesquisa do autor.

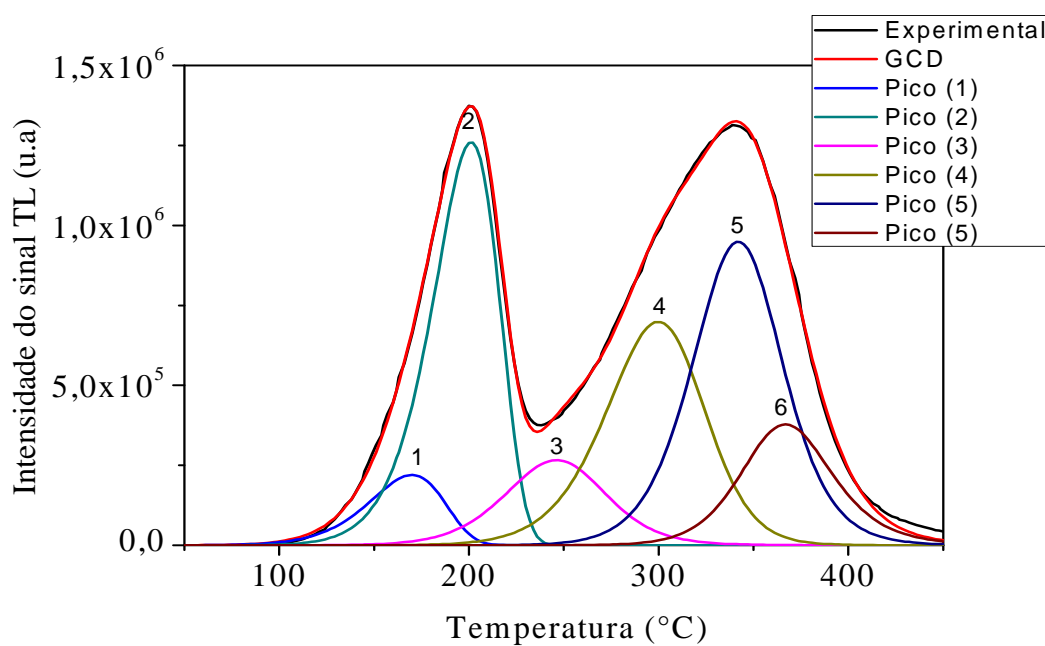
A partir dos resultados de T_m - T_{stop} e da energia de ativação, foi possível realizar a deconvolução de picos componentes das bandas das curvas de emissão TL. As curvas experimentais foram ajustadas com picos de mesma ordem de cinética. A **Figura 6–34** apresenta a curva de emissão da amostra natural composta por 4 picos principais localizados em 290, 300, 340 e 410 °C. A **Figura 6–35** apresenta a curva de emissão da amostra irradiada com 30 kGy composta por 6 picos principais localizados em 170, 200, 250, 300, 340 e 370 °C.

Figura 6–34 - Deconvolução de picos componentes da banda da curva de emissão TL natural de DS 01.



Fonte: Dados da pesquisa do autor.

Figura 6–35 - Deconvolução de picos componentes das bandas da curva de emissão TL irradiada com 30 kGy de DS 01.



Fonte: Dados da pesquisa do autor.

Nota-se na **Figura 6-35** a presença do pico 370 °C compondo a banda de emissão TL irradiada com 30 kGy, o que não é observado na **Figura 6-34** para a composição da banda de emissão TL natural. A presença deste pico compondo a curva de emissão irradiada explica o deslocamento da temperatura de ocorrência do máximo da banda da curva de emissão TL para a região de altas temperaturas no segundo estágio de saturação. Como a banda é composta por múltiplos picos e cada pico está relacionado a um tipo de defeito, a irradiação afeta individualmente cada pico resultando em comportamento diferenciado. No segundo estágio de saturação, diferentes defeitos são afetados pela radiação, por isso há presença de picos que não compunham a banda de emissão no primeiro estágio de emissão. Com a presença destes novos picos, a banda de emissão sofre deslocamento para altas temperaturas.

Na natureza, observa-se que a concentração de armadilhas eletrônicas são preenchidas pela radiação ambiente e, mesmo decorrido muito tempo após o alcance da saturação das armadilhas, a concentração de elétrons aprisionados não aumenta, pois não são gerados novos centros armadilhadores. Em contrapartida, a irradiação com altas doses favorece a produção de novos defeitos, aumentando a concentração de centros armadilhadores, o que justifica a observação do segundo estágio de saturação na curva de crescimento do sinal TL em função das doses. Isso indica que, para a região de primeira saturação, a curva de crescimento do sinal TL em função de doses de laboratório se comporta semelhantemente à curva de emissão TL gerada pela radiação ambiente, o que não é observado para o segundo estágio de saturação do sinal TL. Isso justifica a utilização da primeira saturação do sinal TL para datação e o limite desta.

6.6 AVALIAÇÃO DA IDADE DOS SEDIMENTOS POR TL.

A caracterização das amostras sedimentares por LOE mostrou que o sinal LOE estava saturado. Sendo assim, não foi possível a obtenção da idade das amostras através dessa técnica. Em contrapartida, a caracterização por TL mostrou que duas das amostras não estavam saturadas para essa técnica, o que tornou possível a avaliação de suas idades por TL.

A partir das curvas de emissão do sinal TL em função da dose, foi possível obter os valores de dose equivalente, D_e , através da Equação 6 - 1:

$$y = A + B(1 - e^{-D/C})$$

6-1

A é o valor do sinal TL natural, B é o valor de saturação do sinal TL, D é a dose de laboratório e C é o valor de dose tal que para $D = C$, $y - A$ é 0,63 vezes o valor de saturação do sinal (SULLASI et al., 2004).

As taxas de dose anual, D_a , foram calculadas considerando a profundidade de coleta como sendo a própria superfície da terra (0 m de profundidade) e altitude correspondente ao nível do mar (0 m de altitude). As idades foram obtidas através da Equação 4 - 1.

A **Tabela 6-1** lista os valores obtidos para dose equivalente, taxa de dose anual e idade dos sedimentos.

Tabela 6-1 - Parâmetros necessários para a obtenção da idade dos sedimentos e suas respectivas idades.

Amostra	De (Gy)	Da ($\mu\text{Gy/a}$)	Idade (ka)
DS 01	282,1 \pm 6,7	2448 \pm 34	115,2 \pm 4,3
DS 06	111,9 \pm 5,5	2092 \pm 31	53,5 \pm 3,4

Fonte: **Dados da pesquisa do autor.**

De acordo com a carta estratigráfica (Anexo), as idades obtidas correspondem à era Cenozoico, período Quaternário e época Pleistoceno Superior.

A amostra DS 06 corresponde ao que se chama de Rio Claro típico. Esperava-se que este sedimento apresentasse menor idade devido à intensidade do sinal TL exibido por ela ser menor que a intensidade do sinal TL exibido por DS 01 (confira **Figura 6-15**).

Há presença de rios meandantes na região de ocorrência da Formação Rio Claro (MELO et al., 1997). Meandros são curvas acentuadas do rio que ocorrem em planície aluvial e que mudam de forma e posição com as variações de maior ou menor energia e cargas fluviais durante as várias estações do ano. O canal do rio muda constantemente de posição ao longo da planície aluvionar, através de um processo contínuo de erosão e deposição em suas margens, sendo o meandro divagante. As margens externas do meandro apresentam barrancas progressivamente erodidas e na margem interna ocorre deposição de areia. Este

processo leva a acentuar a curvatura do meandro que acaba formando uma volta inteira e sendo truncado em um ponto por onde passa a escoar a corrente fluvial deixando o meandro antigo e abandonado e fechado como um lago em forma de U (WIKIPEDIA, 2015). Muitas vezes, antes do fechamento do meandro ocorre a ruptura de barrancas devido o forte fluxo da corrente fluvial. Com o rompimento, areias que estavam depositadas à margem do rio, assim como argilas em suspensão no rio transbordam e são depositadas fora do canal do rio.

Pela análise física das amostras, observou-se que as amostras DS 01 e DS 02 são arenosas e a amostra DS 03 é argilosa. As amostras DS 01, DS 02 e DS 03 foram coletadas do mesmo perfil. DS 02 encontrava-se a 1m abaixo do ponto de coleta de DS 01, enquanto que DS 03 encontrava-se na mesma profundidade que DS 01, porém distante desta 10 m. Com a caracterização por TL e LOE observou-se que DS 02 e DS 03 estão saturadas. A saturação é justificada devido a sua origem fluvial. Sedimentos transportados e depositados por água estão sujeitos a não atingirem o sinal residual TL durante o processo de sedimentação. Isso acarreta na saturação de seus sinais TL (PRESCOTT; ROBERTSON, 1997). Como DS 01 é arenosa, provavelmente encontrava-se à margem do rio e recebeu iluminação solar suficiente para o desvanecimento do sinal TL antes da ocorrência da nova deposição. Sendo assim, é possível que DS 01, DS 02 e DS 03 sejam contemporâneos. As amostras DS 04 e DS 05 foram coletadas em outro ponto. Porém, a justificativa para a saturação de seus sinais tanto LOE quanto TL é a mesma que para as amostras DS 02 e DS 03.

7 CONCLUSÃO

O intervalo de deposição sedimentar da Formação Rio Claro até o presente momento permaneceu entre controvérsias, pois não havia sido realizado um estudo geocronológico preciso e direto. Com a utilização do quartzo como dosímetro comum aos sedimentos da formação, foi possível avaliar por termoluminescência que a sedimentação da Formação Rio Claro ocorreu no Pleistoceno Superior.

Para garantir a veracidade dos resultados obtidos, buscou-se aprimorar a técnica de dosimetria utilizada pelo laboratório. Uma análise dosimétrica inicia-se a partir da coleta do material a ser estudado. Durante a coleta e amostragem foram tomados os devidos cuidados para não ocorrer desvanecimento do sinal TL das amostras e também contaminação. Em trabalho anterior foram obtidos resultados insatisfatórios. Após análise, constatou-se que o problema era decorrente do procedimento analítico empregado na extração dos grãos de quartzo dos sedimentos amostrados. Deste modo, um novo procedimento analítico foi utilizado para a extração de quartzo sem contaminantes. Análises de difratogramas das amostras após novo procedimento mostrou que este possibilitou a obtenção de grãos puros. Os grãos, agora chamados de amostras, foram caracterizados por LOE e TL. O sinal LOE das amostras apresentou saturação impedindo que os grãos fossem datados por essa técnica. Apenas as amostras DS 01 e DS 06 não apresentaram saturação por TL.

A saturação do sinal luminescente é um limitante para a aplicação da técnica na avaliação de idades. Além disso, a intensidade do sinal luminescente é dependente da dose. Para a compreensão desta dependência e entendimento da limitação da técnica foi realizado um estudo do comportamento do sinal TL em função da dose. Constatou-se dois estágios de saturação na curva de crescimento do sinal TL, em função da dose, para o intervalo de 100 Gy a 100 kGy. O primeiro

estágio termina em 1 kGy, e o segundo estágio inicia-se após esta dose. Constatou-se também a ocorrência de deslocamento da banda de emissão para altas temperaturas no segundo estágio de saturação. A deconvolução de picos componentes das bandas das curvas de emissão TL natural e irradiada com 30 kGy mostrou que 4 picos principais localizados em 290, 300, 340 e 410 °C compõe a banda da amostra natural, enquanto que 6 picos principais localizados em 170, 200, 250, 300, 340 e 370 °C compõe as bandas da amostra irradiada por 30 kGy. O pico de 370 °C não é observado na composição da banda da amostra natural. Desta maneira, o segundo estágio de saturação e o deslocamento da banda da curva de emissão para altas temperaturas ocorrido neste estágio de saturação sucedem, pois em altas doses de radiação gama há modificação dos defeitos existentes na rede cristalina do quartzo relacionado a impurezas. Com isso, centros armadilhadores de elétrons são gerados, aumentando a intensidade do sinal TL à medida que se eleva a dose. Observou-se o aumento da intensidade do sinal TL até 50 kGy. Após este valor, as altas doses de radiação passam a destruir os centros armadilhadores, o que é observado com a diminuição da intensidade do sinal TL em 100 kGy.

Em suma, a região de primeira saturação do quartzo é utilizada na datação, pois nesta região a irradiação de laboratório reproduz satisfatoriamente o mesmo comportamento do sinal TL gerado na natureza. Ou seja, a irradiação em laboratório até 1 kGy apenas preencherá os centros armadilhadores eletrônicos, ao passo que em doses superiores a este valor ocorrerá modificação dos defeitos existentes, além do preenchimento dos centros armadilhadores.

Referências

- AITKEN, M. J. TLD methods in archaeometry, geology and sediment studies. **Radiation Protection Dosimetry**, Kent, v. 34, n.1/4, p. 55-60, 1990.
- BJORNBERG, A. J. S.; LANDIM, P. M. B. Contribuição ao estudo da Formação Rio Claro (Neocenozóico). **Bol. Soc. Bras. Geol.** - São Paulo, v. 15, n. 4, p. 43 - 68, 1966
- BJOENBERG, A. J. S.; LANDIM, P. M. B.; MEIRELLES FILHO, G.M. Restos de plantas modernas em níveis elevados na região de Rio Claro (SP). **Geologia**, São Carlos, v. 11, n. 106, p. 3757, 1964b.
- BOTTER - JENSEN, L. Luminescence techniques: instrumentation and methods. **Radiation Measurements**, Cambridge, v. 27, n. 5 - 6, p. 749 - 768, 1997.
- CALLISTER, W. D. **Ciência e engenharia de materiais: uma introdução** - Rio de Janeiro: LTC, 2012, 817 p.
- CHEN, R.; MCKEEVER, W. S. **Theory of thermoluminescence and related phenomena**. London: World Scientific Publications, 1997 – p. 576.
- DULLER, G. Thermoluminescence Dating . In: **ENCYCLOPEDIA of physical science and technology** – 3 ed- 2003- p. 699 – 704.
- EISBERG, R. M. **Física quântica: átomos, moléculas, sólidos, núcleos e partículas** / Rio de Janeiro: Campus, 1985, p. 928.
- FARIAS, T. M. B.; WATANABE, S. A comparative study of the thermoluminescence properties of several varieties of Brazilian natural quartz. **Journal of Luminescence**. Amsterdam - v.132, p 2684 – 2692, 2012.
- FATTAHI, M.; STOKES, S. Dating volcanic and related sediments by luminescence methods: a review. **Earth-Science Reviews**. Amsterdam, v. 62, p 229 – 264, 2003.
- FERRAZ, G. M. et al. Termoluminescência e datação de peças arqueológicas. **Integração**, São Paulo, v. 12, n. 46, p. 285 – 290, 2006.
- FERREIRA, S.R.; CHANG, M. R. C. Datação das formações Rio Claro e Piraçununga por termoluminescência. **Revista da Escola de Minas**, Ouro Preto, v. 61, n. 2, p. 129 - 134, 2008.
- FORMAN, S. L. Applications and limitations of thermoluminescence to date quaternary sediments. **Quaternary International**, Amsterdam, v. 1, p. 47 - 59, 1989.
- FULFARO, V. I.; SUGUIO, K. A. Formação Rio Claro, Neocenozóico, e seu ambiente de deposição. **IGG, Revista do Instituto Geográfico e Geológico**, São Paulo - v. 20, p. 45 - 60, 1968.

GAFT, M. **Modern luminescence spectroscopy of minerals**: with 199 figures and 31 tables. Berlin: Springer, 2005. 356 p.

GUEDES, C.C. F; SAWAKUCHI, A. O.; GIANNINI, P. C.F.; DEWITT, R; AGUIAR, V. A. P. Datação por luminescência opticamente estimulada: princípios e aplicabilidade nos depósitos sedimentares brasileiros. In: **CONGRESSO DA ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE ESTUDOS DO QUATERNÁRIO**, 13, 2011, Rio de Janeiro. **Anais**. Rio de Janeiro: [s.n], 2011.

INSTITUTO DE PESQUISAS TECNOLÓGICAS DO ESTADO DE SÃO PAULO (IPT). **Mapa geomorfológico do Estado de São Paulo**. São Paulo: IPT/DMGA, 1981 b. v.1. 94p. e v.2, 108p. (Monografia 5). Escala 1; 500.000.

LIAN, O. B. Luminescence dating: optically - stimulated luminescence. In: **ENCYCLOPEDIA of quaternary science**. Amsterdam. 2007b, p. 1491–1505.

LIAN, O. B. Thermoluminescence. In: **ENCYCLOPEDIA of quaternary science**. Amsterdam: Elsevier Science. 2007a, p. 1480 – 1491.

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

MARTINS NETO, R. G. Novos insetos terciários do Estado de São Paulo. **Revista Brasileira de Geociências**, São Paulo, v. 19, n. 3, p. 375 - 379, 1989.

MCKEEVER, S. W. S. **Thermoluminescence of solids**. Great Britain: Cambridge University, 1985, p. 282.

MELO, M. S.; COIMBRA, A. M.; CUCHIERATO, G. FÁCIES SEDIMENTARES DA FORMAÇÃO RIO CLARO, NEOCENOZÓICO DA DEPRESSÃO PERIFÉRICA PAULISTA. **Revista do Instituto Geológico**, São Paulo, v.18, n. 1- 2, p. 49-63, 1997.

MCKEEVER, S. W. S. **Thermoluminescence of solids**. Great Britain: Cambridge University Press, 1985. p.282

MUSILEK, L ;KUBELIK, M. Thermoluminescence Dating. **Radiation in Art and Archeometry**, Amsterdam, p. 101-128, 2000.

NUNES, E.H.M et al. Spectroscopic study of natural quartz samples. **Radiation Physics and Chemistry**, Amsterdam, v. 90, p. 79 – 86, 2013.

PENTEADO, M. M. **Geomorfologia do setor centro-ocidental da depressão periférica paulista**. São Paulo: IGEOG/USP, 1976 - 86p. (Série Teses e Monografias, 22).

PRESCOTT, J. R.; ROBERTSON, G. B. Sediment dating by luminescence: a review. **Radiation Measurements**, Amsterdam, v. 27, n. 5 - 6, p 893 - 922, 1997.

PREUSSER, F. et al. Quartz as a natural luminescence dosimeter. **Earth-Science Reviews**, Amsterdam, v. 97, p. 184 – 214, 2009.

ROCCA, R. R. **Estudo dos centros luminescentes de cristais de quartzo aplicados à datação de sedimentos por Luminescência Ópticamente Estimulada**. 2012 - 112 Tese (Doutorado). Faculdade de Física. Universidade de São Paulo, São Paulo, 2012.

SALMAZO, G. O. **Caracterização das propriedades termoluminescentes de sedimentos da formação geológica Rio Claro**. 2009 - 97. Dissertação (Mestrado) – Faculdade de Engenharia. Universidade Estadual Paulista "Júlio de Mesquita Filho", Ilha Solteira, 2009.

SAWAKUCHI, G.O.; OKUNO, E. Effects of high gamma ray doses in quartz. **Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam interactions with Materials and Atoms**, Amsterdam, v. 218, p. 217 – 221, 2004.

SINGH, M.; KAUR, N., SINGH, L. Thermoluminescence characteristics of high gamma dose irradiated natural quartz. **Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B: Beam interactions with Materials and Atoms**, Amsterdam, v. 276, p. 19 – 24, 2012.

SINGHVI, A. K.; MEJDAHL, V. Thermoluminescence dating of sediments. **Nuclear Tracks**. Amsterdam, v. 10, n. 1 - 2, p. 137 - 161, 1985.

SOARES, P. C.; LANDIM, P. M. B. Depósitos cenozóicos na região Centro Sul do Brasil. **Notícia Geomorfológica**, Campinas, v. 16, n. 31, p. 17 - 39, 1976.

SOUZA, L. B. F. et al. Correlating the TL response of α -irradiated natural quartz to aluminum and hydroxyl point defects. **Journal of Luminescence**, Amsterdam, v. 130, p. 1551–1556, 2010.

SUGUIO, K.; SALLUN, A. E. M., SOARES, E. A. A. Período quaternário: "quo vadis?" **Revista Brasileira de Geociências**, São Paulo, v. 35, n. 3, p. 427 - 432, 2005.

SUGUIO, K.; TATUMI, S. H.; BARRETO, A. M. F. Comparação entre os métodos de radiocarbono (^{14}C) e da termoluminescência (TL) na datação do quaternário. *In*: **Congresso da ABEQUA**, 9, 2003, Recife – **Livro de Resumos** – Recife, 2003, p. 50.

SULLASI, H. S.; ANDRADE, M. B.; AYTA, W. E. F., FRADE, M.; SASTRY, M.D.WATANABE, S. Irradiation for dating Brazilian fish fossil by thermoluminescence and EPR technique. **Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B: Beam interactions with Materials and Atoms**, Amsterdam, v. 213, p. 756 - 760, 2004.

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

ZAINE, J. E. **Geologia da formação Rio Claro na folha Rio Claro (SP)**. 1994 - 90 p. Dissertação (Mestrado). Instituto de Geociências e Ciências Exatas, Universidade Estadual Paulista - UNESP, Rio Claro - 1994.

<http://www.stratigraphy.org/ICSchart/ChronostratChart2013-01Portuguese_PT.pdf>

Acesso em: 12 de julho de 2015.

<<https://pt.wikipedia.org/wiki/Meandro>>

Acesso em: 14 de julho de 2015.

Época / Era / Sistema / Período	Sub-época / Período	Arco / Idade (Ma)	Idade (Ma)	Época / Era / Sistema / Período	Sub-época / Período	Arco / Idade (Ma)	Idade (Ma)	Época / Era / Sistema / Período	Sub-época / Período	Arco / Idade (Ma)	Idade (Ma)				
Fanerozoico	Mesozoico	Superior	162.1 ± 0.9	Triássico	Superior	Turoniano	162.1 ± 0.9	Fanerozoico	Devínico	Superior	Pamemiano	368.8 ± 1.4			
			157.3 ± 1.0			Kimberlândia	157.3 ± 1.0				Frashiano	372.2 ± 1.6			
	Paleozoico	Permiano	Superior	251.2	Carbonífero	Superior	251.2	Fanerozoico	Devínico	Médio	Givetiano	387.7 ± 0.8	Háístico	4000	
				251.2 ± 0.06			Changhsingiano								251.2 ± 0.06
				251.1 ± 0.07			Wuchiapingiano								251.1 ± 0.07
				250.9 ± 0.4			Capitaniano								250.9 ± 0.4
		Permiano	Médio	Permiano	246.8 ± 0.5	Permiano	Médio	246.8 ± 0.5	Permiano	Médio	Permiano	393.3 ± 1.2	Háístico	4000	
					246.8 ± 0.5			Wordiano							246.8 ± 0.5
					246.8 ± 0.5			Artinskiano							246.8 ± 0.5
					246.8 ± 0.5			Artinskiano							246.8 ± 0.5
Permiano	Inferior	Permiano	238.5 ± 0.6	Permiano	Inferior	238.5 ± 0.6	Permiano	Inferior	Permiano	407.6 ± 2.6	Háístico	4000			
			238.5 ± 0.6			Kunguriano							238.5 ± 0.6		
			238.5 ± 0.6			Artinskiano							238.5 ± 0.6		
			238.5 ± 0.6			Artinskiano							238.5 ± 0.6		
Permiano	Inferior	Permiano	232.3 ± 0.4	Permiano	Inferior	232.3 ± 0.4	Permiano	Inferior	Permiano	410.8 ± 2.8	Háístico	4000			
			232.3 ± 0.4			Artinskiano							232.3 ± 0.4		
			232.3 ± 0.4			Artinskiano							232.3 ± 0.4		
			232.3 ± 0.4			Artinskiano							232.3 ± 0.4		
Permiano	Inferior	Permiano	230.9 ± 0.2	Permiano	Inferior	230.9 ± 0.2	Permiano	Inferior	Permiano	419.2 ± 3.2	Háístico	4000			
			230.9 ± 0.2			Moscoviano							230.9 ± 0.2		
			230.9 ± 0.2			Moscoviano							230.9 ± 0.2		
			230.9 ± 0.2			Moscoviano							230.9 ± 0.2		
Permiano	Inferior	Permiano	227	Permiano	Inferior	227	Permiano	Inferior	Permiano	423.0 ± 2.3	Háístico	4000			
			227			Artinskiano							227		
			227			Artinskiano							227		
			227			Artinskiano							227		
Permiano	Inferior	Permiano	227	Permiano	Inferior	227	Permiano	Inferior	Permiano	427.4 ± 0.5	Háístico	4000			
			227			Artinskiano							227		
			227			Artinskiano							227		
			227			Artinskiano							227		
Permiano	Inferior	Permiano	227	Permiano	Inferior	227	Permiano	Inferior	Permiano	433.4 ± 0.8	Háístico	4000			
			227			Artinskiano							227		
			227			Artinskiano							227		
			227			Artinskiano							227		
Permiano	Inferior	Permiano	227	Permiano	Inferior	227	Permiano	Inferior	Permiano	438.5 ± 1.1	Háístico	4000			
			227			Artinskiano							227		
			227			Artinskiano							227		
			227			Artinskiano							227		
Permiano	Inferior	Permiano	227	Permiano	Inferior	227	Permiano	Inferior	Permiano	440.8 ± 1.2	Háístico	4000			
			227			Artinskiano							227		
			227			Artinskiano							227		
			227			Artinskiano							227		
Permiano	Inferior	Permiano	227	Permiano	Inferior	227	Permiano	Inferior	Permiano	443.4 ± 1.5	Háístico	4000			
			227			Artinskiano							227		
			227			Artinskiano							227		
			227			Artinskiano							227		
Permiano	Inferior	Permiano	227	Permiano	Inferior	227	Permiano	Inferior	Permiano	446.2 ± 1.4	Háístico	4000			
			227			Artinskiano							227		
			227			Artinskiano							227		
			227			Artinskiano							227		
Permiano	Inferior	Permiano	227	Permiano	Inferior	227	Permiano	Inferior	Permiano	453.0 ± 0.7	Háístico	4000			
			227			Artinskiano							227		
			227			Artinskiano							227		
			227			Artinskiano							227		
Permiano	Inferior	Permiano	227	Permiano	Inferior	227	Permiano	Inferior	Permiano	458.4 ± 0.9	Háístico	4000			
			227			Artinskiano							227		
			227			Artinskiano							227		
			227			Artinskiano							227		
Permiano	Inferior	Permiano	227	Permiano	Inferior	227	Permiano	Inferior	Permiano	467.3 ± 1.1	Háístico	4000			
			227			Artinskiano							227		
			227			Artinskiano							227		
			227			Artinskiano							227		
Permiano	Inferior	Permiano	227	Permiano	Inferior	227	Permiano	Inferior	Permiano	470.0 ± 1.4	Háístico	4000			
			227			Artinskiano							227		
			227			Artinskiano							227		
			227			Artinskiano							227		
Permiano	Inferior	Permiano	227	Permiano	Inferior	227	Permiano	Inferior	Permiano	477.7 ± 1.4	Háístico	4000			
			227			Artinskiano							227		
			227			Artinskiano							227		
			227			Artinskiano							227		
Permiano	Inferior	Permiano	227	Permiano	Inferior	227	Permiano	Inferior	Permiano	485.4 ± 1.9	Háístico	4000			
			227			Artinskiano							227		
			227			Artinskiano							227		
			227			Artinskiano							227		
Permiano	Inferior	Permiano	227	Permiano	Inferior	227	Permiano	Inferior	Permiano	489.5	Háístico	4000			
			227			Artinskiano							227		
			227			Artinskiano							227		
			227			Artinskiano							227		
Permiano	Inferior	Permiano	227	Permiano	Inferior	227	Permiano	Inferior	Permiano	491	Háístico	4000			
			227			Artinskiano							227		
			227			Artinskiano							227		
			227			Artinskiano							227		
Permiano	Inferior	Permiano	227	Permiano	Inferior	227	Permiano	Inferior	Permiano	500.5	Háístico	4000			
			227			Artinskiano							227		
			227			Artinskiano							227		
			227			Artinskiano							227		
Permiano	Inferior	Permiano	227	Permiano	Inferior	227	Permiano	Inferior	Permiano	504.5	Háístico	4000			
			227			Artinskiano							227		
			227			Artinskiano							227		
			227			Artinskiano							227		
Permiano	Inferior	Permiano	227	Permiano	Inferior	227	Permiano	Inferior	Permiano	509	Háístico	4000			
			227			Artinskiano							227		
			227			Artinskiano							227		
			227			Artinskiano							227		
Permiano	Inferior	Permiano	227	Permiano	Inferior	227	Permiano	Inferior	Permiano	514	Háístico	4000			
			227			Artinskiano							227		
			227			Artinskiano							227		
			227			Artinskiano							227		
Permiano	Inferior	Permiano	227	Permiano	Inferior	227	Permiano	Inferior	Permiano	521	Háístico	4000			
			227			Artinskiano							227		
			227			Artinskiano							227		
			227			Artinskiano							227		
Permiano	Inferior	Permiano	227	Permiano	Inferior	227	Permiano	Inferior	Permiano	529	Háístico	4000			
			227			Artinskiano							227		
			227			Artinskiano							227		
			227			Artinskiano							227		
Permiano	Inferior	Permiano	227	Permiano	Inferior	227	Permiano	Inferior	Permiano	541.0 ± 1.0	Háístico	4000			
			227			Artinskiano							227		
			227			Artinskiano							227		
			227			Artinskiano							227		

A tabela possui as colunas para:

- 1. Período / Época / Sistema / Período
- 2. Idade (Ma)
- 3. Idade (Ma)
- 4. Idade (Ma)
- 5. Idade (Ma)
- 6. Idade (Ma)
- 7. Idade (Ma)
- 8. Idade (Ma)
- 9. Idade (Ma)
- 10. Idade (Ma)
- 11. Idade (Ma)
- 12. Idade (Ma)
- 13. Idade (Ma)
- 14. Idade (Ma)
- 15. Idade (Ma)
- 16. Idade (Ma)
- 17. Idade (Ma)
- 18. Idade (Ma)
- 19. Idade (Ma)
- 20. Idade (Ma)
- 21. Idade (Ma)
- 22. Idade (Ma)
- 23. Idade (Ma)
- 24. Idade (Ma)
- 25. Idade (Ma)
- 26. Idade (Ma)
- 27. Idade (Ma)
- 28. Idade (Ma)
- 29. Idade (Ma)
- 30. Idade (Ma)
- 31. Idade (Ma)
- 32. Idade (Ma)
- 33. Idade (Ma)
- 34. Idade (Ma)
- 35. Idade (Ma)
- 36. Idade (Ma)
- 37. Idade (Ma)
- 38. Idade (Ma)
- 39. Idade (Ma)
- 40. Idade (Ma)
- 41. Idade (Ma)
- 42. Idade (Ma)
- 43. Idade (Ma)
- 44. Idade (Ma)
- 45. Idade (Ma)
- 46. Idade (Ma)
- 47. Idade (Ma)
- 48. Idade (Ma)
- 49. Idade (Ma)
- 50. Idade (Ma)
- 51. Idade (Ma)
- 52. Idade (Ma)
- 53. Idade (Ma)
- 54. Idade (Ma)
- 55. Idade (Ma)
- 56. Idade (Ma)
- 57. Idade (Ma)
- 58. Idade (Ma)
- 59. Idade (Ma)
- 60. Idade (Ma)
- 61. Idade (Ma)
- 62. Idade (Ma)
- 63. Idade (Ma)
- 64. Idade (Ma)
- 65. Idade (Ma)
- 66. Idade (Ma)
- 67. Idade (Ma)
- 68. Idade (Ma)
- 69. Idade (Ma)
- 70. Idade (Ma)
- 71. Idade (Ma)
- 72. Idade (Ma)
- 73. Idade (Ma)
- 74. Idade (Ma)
- 75. Idade (Ma)
- 76. Idade (Ma)
- 77. Idade (Ma)
- 78. Idade (Ma)
- 79. Idade (Ma)
- 80. Idade (Ma)
- 81. Idade (Ma)
- 82. Idade (Ma)
- 83. Idade (Ma)
- 84. Idade (Ma)
- 85. Idade (Ma)
- 86. Idade (Ma)
- 87. Idade (Ma)
- 88. Idade (Ma)
- 89. Idade (Ma)
- 90. Idade (Ma)
- 91. Idade (Ma)
- 92. Idade (Ma)
- 93. Idade (Ma)
- 94. Idade (Ma)
- 95. Idade (Ma)
- 96. Idade (Ma)
- 97. Idade (Ma)
- 98. Idade (Ma)
- 99. Idade (Ma)
- 100. Idade (Ma)