

### 3 Revisão Bibliográfica

Os estudos mais recentes indicam que a utilização do ICP-MS multicoletor com ablação a laser - desempenha um papel cada vez mais importante na datação de materiais quaternários. Eggins *et al* (2005) obtiveram precisão suficiente para datação, determinando  $^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$  e  $^{230}\text{Th}/^{234}\text{U}$ , porém, uma precisão menor que obtidas por métodos convencionais como, por exemplo, TIMS. Os autores demonstraram que através das concentrações de U e Th, e seus isótopos, o perfil das amostras (espeleotemas) pode ser continuamente determinado elucidando processos de migração isotópica durante a diagênese. A determinação rápida, com preparação direta da amostra e usando quantidades bastante pequenas, enfatizam a vantagem do método.

Bacon *et al* (2005) usaram o método U/Th para datar 2 espeleotemas da caverna Ma U’Oi, localizada na província de Hoà Binh, norte do Vietnã. Eles confirmaram as estimativas biocronológicas que fósseis presentes na caverna vieram do médio e antigo Pleistoceno, fato muito importante, pois, pela primeira vez foi testada a ocorrência de micro-vertebrados de grupos diferentes (primatas, roedores, répteis pequenos e anfíbios) reunidos naquela fauna.

Stock *et al* (2005) compararam os métodos de datação da série U/Th, paleomagnetismo e nuclídeos cosmogênicos ( $^{26}\text{Al}/^{10}\text{Be}$ ), e as implicações para o estudo da paisagem em cavernas de Sierra Nevada. Usaram U/Th para datar espeleotemas, paleomagnetismo para sedimento fino e nuclídeos cosmogênicos para sedimento grosso. Obtiveram grandes discrepâncias entre as idades dos depósitos e verificaram que o espeleotema tende a fornecer uma idade menor, pois pode se acumular muito tempo após a caverna ser formada e o método é limitado a 400 ka, logo estes dados sozinhos podem subestimar a idade da caverna e superestimar as taxas da evolução da paisagem. O paleomagnetismo requer uma correlação com a cronologia global o que é dificultado pela falta de uma continuidade estratigráfica, e o sedimento fino é muito suscetível à mobilização podendo estar bem acima de seu nível básico. Concluíram que os sedimentos

grossos datados por nuclídeos cosmogênicos fornecem resultados mais confiáveis para a correlação com a evolução da paisagem de cavernas em regiões montanhosas.

Segundo Mortlock *et al* (2005) a datação de corais usando  $^{230}\text{Th}/^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$  determinados por contagem alfa ou espectrometria de massa contribui significativamente para a compreensão do nível do mar, calibração radiocarbono, mudanças climáticas e sincronismo do El Nino. A idade de corais datados por espectrometria de massa é muito precisa, mas amostras expostas à água doce fornecem idades incorretas. A primeira indicação de que idades  $^{230}\text{Th}/^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$  deriva de um sistema aberto é o elevado valor  $^{234}\text{U}/^{238}\text{U}_{\text{inicial}}$  muito comum nas amostras com idades superiores a 100 Ma. Para amostras mais recentes, os autores indicam a necessidade de validação da idade.

O Sina de los Huesos situado no Complexo de Atapuerca, Espanha, contém restos de no mínimo 28 indivíduos, com idades estimadas entre 200 a 320 ka usando métodos da série de U e ESR. Bischoff *et al* (2003) enfatizaram que estas idades foram determinadas sem precisão, pois não foram quantificados os ciclos de U. Analisando estratigraficamente um espeleotema e usando a série de U junto com análises paleontológicas, os autores concluíram que as idades prováveis dos homínídeos eram de 400 a 600 ka.

Wang *et al* (2004) datou usando a série de U, doze espeleotemas de três cavernas interligadas do Qianyou River Valley, na cidade de Xian (China). Os resultados mostraram a redução do rio em uma taxa de  $0,23 \pm 0,02$  mm/ano de  $358.000 \pm 38.000$  a  $247.00 \pm 28.00$  e de  $0,19 \pm 0,03$  mm/ano de  $118.000 \pm 19.00$  até hoje.

Bertaux *et al* (2002) fizeram um estudo mineralógico e geoquímico de uma estalagmite, constituído de aragonita, do Mato Grosso do Sul correlacionando com o paleoclima da região. A datação de  $^{230}\text{Th}/^{234}\text{U}$  indicou uma taxa de crescimento constante de  $116 \mu\text{m}/\text{ano}$  desde 3800 anos. A comparação dos dados fornecidos pela datação com outros dados sobre o paleoclima holoceno da América do Sul, revelou que a história do crescimento deste espeleotema está consistente com o padrão regional confirmando o potencial do uso de estalagmite como registro paleoclimático.

Linge *et al* (2001) usaram métodos da série de U para datar espeleotemas de uma caverna em Rana, norte da Noruega e compararam com outros espeleotemas

da mesma caverna. O resultado da datação produziu idades de  $3875\pm 34$  a  $296\pm 3$  anos antes AD 2000, com 2 sigma de erro. A taxa de crescimento global é 35 mm/ka correspondendo a uma resolução temporal de 29 anos/ mm.

Auler *et al* (2001) estudaram o paleoclima do antigo Quaternário no nordeste semi-árido do Brasil usando travertino fóssil e espeleotema presentes nas cavernas secas. Os depósitos foram datados por  $^{230}\text{Th}/^{234}\text{U}$ , e indicaram que o travertino foi depositado em duas fases de faces distintas, no estágio marinho isotópico 2 e 10, e somando-se aos dados fornecidos pelo espeleotema mostraram que o Sudeste do Brasil não seguiu o modelo geral do último glacial máximo seco, como sugerido por outros registros continentais na Amazônia e no Nordeste do Brasil.

Getty *et al* (2001) observaram que idades de corais e seqüências rasas marinhas definem: as taxas de evolução marinha dos invertebrados, levantamentos tectônicos e mudanças paleoclimáticas. Enfatizam, entretanto, que é difícil obter exatidão nas idades antes do Pleistoceno antigo e então sugerem um novo conceito combinando datação pela série de U e chumbo-urânio (Pb - U). Dataram corais do lado Caribenho da Costa Rica, e dois forneceram idades de  $1,02\pm 0,07$  Ma e  $1,28\pm 0,034$  Ma. Os dados identificaram um evento geomagnético em 1,3 Ma, tempo em que eventos de polaridade não tinham sido identificados. As idades também mostram que a maior extinção de corais na Bacia Caribenha ocorreu depois de 1,0 – 0,9 Ma, muito antes do que se havia pensado. Yokoyama *et al* (2001) dataram amostras de corais da Península Huon, Nova Guiné, que cresceram durante o Estágio Isotópico Marinho 3, com o objetivo de reconstruir os níveis marinhos do último período glacial de 30 a 55 ka. Os métodos de datação usando a série de U e associados à espectrometria de massa forneceram dados com alta precisão e puderam ser usados para reconhecer amostras diageneticamente alteradas. Eles usaram difração de raios-X e exames petrográficos para detectar calcificações. O nível do mar de 30 a 55 ka foi aproximadamente 80 m msl.

Goslar *et al* (2000) compararam dados radiocarbônicos com série de U de várias amostras de espeleotemas coletadas em cavernas da Europa e Sudeste da África. Eles observaram um grande espalhamento de dados, que, atribuíram a contaminação com carbono jovem. O grupo de idades correspondente a  $^{14}\text{C}$  e

$^{230}\text{Th}/\text{U}$  das amostras de espeleotema mostraram-se coerentes com um grande desvio entre  $^{14}\text{C}$  e o tempo escalonado entre 35 e 45 ka BP.

Os primeiros dados radiométricos usando TIMS para depósitos de recifes *offshore* em Belize, localização do maior e mais moderno complexo de recife do Oceano Atlântico, foram relatados por Gischler *et al* (2000). Através dos resultados apresentados foi possível explicar as diferenças significativas nas faces sedimentares e o desenvolvimento dos recifes, contribuindo com o conhecimento da geologia da região do Yucatan, onde o conceito de estável tectonicamente é questionado. Segundo os autores os dados indicavam 125-130 ka para os recifes Pleistocenos.

Schramm *et al* (2000) fizeram uma comparação de dados obtidos através dos métodos  $^{14}\text{C}$  e  $^{234}\text{U} - ^{230}\text{Th}$  em aragonitas do Lago Lisan (Mar Morto – último glacial). As idades obtidas foram concordantes enfatizando a precisão do método  $^{234}\text{U} - ^{230}\text{Th}$ . Os dados foram comparados: aos do Lago Suigetsu no Japão, depósitos de cavernas do Sul da África e turfas da Espanha. Em alguns intervalos, as idades demonstraram grande acordo e em outros elas divergiram. Todos os dados acordaram que as idades de  $^{14}\text{C}$  foram aproximadamente  $2,5 \pm 0,5$  ka mais jovem que idades calendários entre 20 – 32 ka BP. Para as idades superiores a 32 ka BP os dados do Lago Suigetsu indicavam diferenças menores que 1,5 ka nas idades do  $^{14}\text{C}$  e idades calendário. De 32 – 39 ka BP as idades de  $^{14}\text{C}$  são  $3 \pm 1$  ka em relação a idade calendário

Os mesmos métodos anteriores foram utilizados por Rostami *et al* (2000) quando estudaram terrenos marinhos quaternários ao longo de 1000 km da Costa da Patagônia, datando as matrizes de conchas e moluscos. Suas análises mostraram que na região o nível marinho holoceno culminou de 7000 a 8000 BP em 6 – 7 msl. O último estágio interglacial (5e) foi identificado em 16 – 17 msl e o mais importante e morfologicamente mais peculiar terreno datado radiométricamente em 250.000 a 330.000 BP, apresentando uma elevação de 33 – 35 msl. Eles fizeram um levantamento tectônico de 0,09 m / 1000 anos no médio Pleistoceno e usando a estimativa da taxa local corrigiram o nível marinho relativo para a época do Holoceno comparando com previsões usando o modelo ICE-4G (VM2) (Peltier, W.R., 1996). Este é um modelo do processo global do ajustamento isostático Glacial, que prevê exatamente a história de todos os sítios ao longo da parte norte e da costa do continente Sul Americano. Observaram que

ao longo do sudeste da Patagônia, Argentina, existe evidências de influências que não estão representadas com exatidão no modelo comparado.

Com o objetivo de fornecer dados para estabelecer uma seqüência geográfica dos sedimentos de duas cavernas perto das aldeias de Tangshan, China, Wang *et al* (1999) utilizaram a série de U para datar amostras de espeleotemas usando TIMS. O alcance das idades variou de 500ka BP (*before present* onde 1950 é o ano de referência zero) a cerca de 20ka BP. No mesmo período Whitehead *et al* (1999) analisaram 67 amostras de espeleotemas usando  $^{230}\text{Th}/^{234}\text{U}$  e  $^{231}\text{Pa}/^{235}\text{U}$  por espectrometria alfa e obtiveram na maioria dos casos idades concordantes. As poucas amostras que forneceram idades discordante, eram de espeleotemas gerados no processo de erosão de *limestones*.

Roberts *et al* (1999) usando três espeleotemas do holocenos da Caverna Great Camber no sudeste da Inglaterra relataram registros de elementos traço (Mg, Sr e Ba) baseados na espectrometria de massa com plasma indutivamente acoplado de remoção a laser (LA-ICP-MS). Os registros foram colocados em uma escala de tempo baseados nas idades obtidas por  $^{230}\text{Th} - ^{234}\text{U}$  e não se mostraram confiáveis como indicadores potenciais de informações paleoambiental. A razão Mg/Sr em espeleotemas é um paleotermômetro potencial, pois o Mg dentro da água da calcita é dependente da temperatura, enquanto, que o Sr é independente da temperatura. Os resultados apresentados nos cálculos demonstraram que os valores de Mg/Sr observados em três estalagmites não foram produzidos por mudanças de temperaturas holocenas. Os autores formularam um modelo em que as variações de elemento traço observadas eram reflexos da interação entre misturas hidrológicas de águas, em zonas sobre a caverna, com fontes de rochas geoquimicamente distintas.

Toscano e Lundberg (1999) estudaram um recife *in situ*, bem preservado, localizado *offshore* do Sudeste da Florida com o objetivo de fazer a reconstrução estratigráfica e paleoambiental. Vinte e oito corais foram datados pelo método da série de U usando TIMS, produzindo dados geocronológicos do último Pleistoceno e o Holoceno recente. A área correspondente ao último Pleistoceno incluiu uma seção espessa do crescimento de recife no Sub-estágio 5a registrado de -15 a -11 msl com idade variando de 86,2 – 80,9 ka.

Richards *et al* (1998) demonstraram que datação de U-Pb é um método promissor para carbonatos secundários (com idade Quaternária) e para obter a

idade de espeleotemas com alto teor de U ( $>10\mu\text{g/g}$ ) e baixo Pb ( $<10\text{ng/g}$ ) usando a razão  $^{206}\text{Pb}/^{238}\text{U}$ . Para determinar a razão isotópica de U e Pb em sub-amostras de estalactites da Caverna Winnats Head, Rússia, eles utilizaram espectrometria de massa por ionização térmica (TIMS) e obtiveram razão de  $^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$  de até 50, determinando uma idade de  $^{206}\text{Pb}/^{238}\text{U}$  de  $248\pm 10$  ka condizente com a idade obtida pelo método  $^{207}\text{Pb}/^{235}\text{U}$  de  $333\pm 79$ ka. As amostras deste trabalho corresponderam a espeleotemas ideais para a determinação da idade através do método da série de U, pois eles estavam em um sistema fechado para U, Th Pb e todos os filhos intermediários e não apresentaram perda de Rn. Diferente de outros métodos de desequilíbrio da série de U, a datação U-Pb não tem limite superior e amostras quaternárias mais velhas que 0,6Ma podem ser analisadas para investigar paisagens, paleoclimas ou hidrogeoquímica em terrenos de carbonatos.

No que se refere à datação de sistemas abertos Cheng *et al* (1998) apresentaram um trabalho usando  $^{234}\text{U}$ ,  $^{230}\text{Th}$  e  $^{231}\text{Pa}$ . Neste modelo as concentrações iniciais de  $^{230}\text{Th}$  e  $^{231}\text{Pa}$  eram iguais a zero e foram analisadas as variações: de perdas ou ganhos esporádicos ou contínuas de U, perdas ou ganhos contínuos de  $^{234}\text{U}$ - $^{230}\text{Th}$ - $^{231}\text{Pa}$  e concentração inicial de U significativa (por exemplo, depósitos de carbonatos). No modelo também foi examinado o limite máximo linear de U para o caso em que a concentração inicial de U era zero (por exemplo, dentes e ossos). O modelo mostrou-se útil quando foi aplicado em 5 amostras de Barbados e ajudou a explicar o processo diagenético.

Estudando sedimentos lacustres do Holoceno localizados no sul da Suécia, Israelson *et al* (1997) determinaram idades usando U-Th para estabelecer a confiança da técnica em eventos climáticos de datação do último ciclo interglacial e para calibração do método  $^{14}\text{C}$ . Os sedimentos estudados mostraram ter alta precisão na datação do  $^{238}\text{U}$ - $^{234}\text{U}$ - $^{230}\text{Th}$  por TIMS, eles eram orgânicos e ricos em carbonatos consistindo de carbonato de cálcio (50-90%), matéria orgânica (5-50%) e resíduo de silício (5%). Os autores obtiveram idades entre  $3058\pm 89$  e  $9426\pm 262$  anos (2 sigmas de erro) e observaram que o lixiviamento progressivo de U do solo tem ocasionado perdas na suposição de razão inicial constante ( $^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$ ) podendo ser uma fonte significativa de erro no cálculo da idade para depósitos continentais.

Com relação a corais e espeleotemas Shen (1996), fez uma melhor versão para o procedimento computacional analítico da datação do  $^{227}\text{Th}/^{230}\text{Th}$ , descrevendo-o em detalhes. O método foi aplicado para o limite de 30-300 ka e para amostras de espeleotemas relativamente livre de contaminação detrítica ( $^{227}\text{Th}/^{230}\text{Th} > 20$ ) e com concentração de U menor que 1 ppm. As amostras foram analisadas em paralelo com dois métodos da série de U: na comparação entre  $^{227}\text{Th}/^{234}\text{U}$  e  $^{227}\text{Th}/^{230}\text{Th}$  houve concordância de  $\pm 1$  sigma em todos os 18 conjuntos de idade, entre  $^{230}\text{Th}/^{234}\text{U}$  e  $^{231}\text{Pa}/^{235}\text{U}$  houve  $\pm 1$  sigma para 16 amostras e  $\pm 1$  e 1,5 sigma para as outras duas. As análises de replicatas forneceram resultados consistentes. Estes resultados apontaram à utilidade da razão  $^{227}\text{Th}/^{230}\text{Th}$  como uma checagem rigorosa na datação de calcitas utilizando-se a razão  $^{220}\text{Th}/^{234}\text{U}$  como marcador temporal do Pleistoceno.

Hoang *et al* (1996) dataram corais e obtiveram novos resultados da razão U/Th dos recifes emergidos que bordam a costa do Sudam do Mar Vermelho em cerca de 500 km entre o Egito e a Etiópia. Os resultados mostraram a evidencia de duas formações de recifes. A formação jovem, situada 2-6 m acima do presente msl (mean sea level – nível marítimo médio), corresponde ao período **5e** do último interglacial, com idades alcançando  $125 \pm 8$  ka até  $142 \pm 9$  ka. Esta formação foi encontrada ao Norte da Etiópia e Sul de Djibuti. A formação antiga localizada em 8,5m e 5m acima do msl foi datada respectivamente em  $>300$  ka e 253 ka. Estas idades obtidas na Costa Egípcia sugeriram que este recife foi formado durante o penúltimo período interglacial. As evidências do campo (nenhum sinal de dobramento ou defeito e altura regularmente constante) sugeriram que a Costa do Sudão tinha sido estável por pelo menos 130.000 anos.

Em um estudo sobre variações anuais nas razões  $^{238}\text{U}/^{40}\text{Ca}$  de corais modernos do Taiti e New Caledonia e corais fósseis de Vanuatu, Min *et al* (1995), identificaram que para os corais modernos a razão  $^{238}\text{U}/^{40}\text{Ca}$  estava fortemente correlacionado com a temperatura, sugerindo que  $^{238}\text{U}/^{40}\text{Ca}$  apresentava um grande potencial como paleotermômetro. Nas amostras fósseis, os autores observaram um controle significativo na razão  $^{238}\text{U}/^{40}\text{Ca}$  e concluíram que em Vanuatu, utilizaram amostra que cresceram durante a última deglaciação, a temperatura obtida por esta razão é de 4 a 5°C abaixo dos valores modernos. A termometria dos dados dos corais de Barbados indicou que: a temperatura estava geralmente correlacionada com o nível do mar; a temperatura glacial (estágios 2 e

4) era 4 a 6°C mais baixas que as temperaturas do interglacial (estágios 7a, 5e 1) e que as temperaturas mudaram rapidamente de valores glaciais para interglaciais na última deglaciação. A termometria de dados dos corais da Nova Guiné indicou que as temperaturas foram 5 a 6°C mais baixas que as temperaturas do interglacial de similar de 13ka BP a 10 ka BP, esta diminuição na temperatura era consistente com as baixas temperaturas observadas em Vanuatu no mesmo intervalo de tempo, logo a história da deglaciação da Nova Guiné foi diferente da de Barbados. As medidas foram feitas usando a técnica de espectrometria de massa por ionização térmica com precisão de  $\pm 2$  ppm (2 sigmas) para  $^{238}\text{U}/^{40}\text{Ca}$  e  $\pm 1$  ppm (2 sigmas) para  $^{88}\text{Sr}/^{40}\text{Ca}$ .

Ao longo da margem estável da costa da Austrália ocidental, Stirling *et al* (1995), estudaram recifes fósseis, reportando idades da série de U usando espectrometria de massa por ionização térmica (TIMS) para o último interglacial. Eles obtiveram altos níveis de precisão nas medidas dos isótopos de U e de Th reduzindo a incerteza da idade quanto ao erro analítico, excluindo a incerteza na constante de decaimento, por um fator de quatro frente a muitos trabalhos usando TIMS anteriores. Com as incertezas reduzidas, as trocas diagenéticas do U e do Th foram mais facilmente identificadas. As idades variaram de 127 ka até 122 ka. Outras localidades e outros critérios indicaram que o último período interglacial ocorreu de 130 ka até 117 ka, entretanto, as idades obtidas na costa da Austrália Ocidental podem indicar que o último interglacial foi de duração curta, estendendo-se apenas de 127 ka a 122 ka.

Srdoc *et al* (1994) estudou dados obtidos por métodos da série de U e radiocarbono de depósitos de calcários do Lago Plitvice, indicando que os travertinos foram formados em três estágios quentes e úmidos interglaciais. Segundo seus dados, apenas o cristal calcita representou um material confiável para datação por  $^{230}\text{Th}/^{234}\text{U}$  e  $^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$ . Os travertinos antigos compactados mostraram-se menos confiáveis, mas poderiam ser datados por ambos os métodos, pois sua contaminação detrítica era muito pequena, o que foi demonstrado por uma atividade baixa do  $^{14}\text{C}$  - <1,5 pMC (porcentagem de carbono moderno)- e uma alta razão de  $^{230}\text{Th}/^{232}\text{Th}$ . Os travertinos de poros velhos contaminados com carbonatos recentes e argila contendo Th ( pMC > 5,  $^{230}\text{Th}/^{232}\text{Th}$  < 5) forneceram resultados errôneos por ambos os métodos. Segundo os autores, deposição do Estágio 1 (Holoceno) podia ser confirmada por datação com  $^{14}\text{C}$  corroborada por

estudos paleontológicos, sedimentológicos e métodos de desequilíbrio do  $^{230}\text{Th}/^{234}\text{U}$  e  $^{236}\text{U}/^{238}\text{U}$ . O crescimento intensivo de obstáculos de travertinos confirmava a datação, pois coincidia com o clima aquecido do Holoceno. A deposição no Estágio 5 foi confirmada por datação de  $^{230}\text{Th}/^{234}\text{U}$  de agregados de calcita cristalino embutidos na matriz do travertino com idades concordantes por ambos os métodos de  $^{230}\text{Th}/^{234}\text{U}$  e  $^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$ , o período de deposição do travertino foi muito curto em torno de  $120\pm 10$  ka BP. A deposição no estágio 11 foi indicada por datação usando apenas o método  $^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$ , o travertino foi depositado em  $420\pm 50$  ka BP. Os autores não encontraram amostras de travertinos correspondente aos estágios 7 e 8 (período morno).