

# Utilização da Técnica de AMS - $^{14}\text{C}$ em Datação de Fragmentos de Carvão de Solos, do Período do Holoceno, na Floresta Amazônica (Região de Manaus)

G.M. Santos\* P. R. S. Gomes\*, R. M. Anjos\*

*Instituto de Física, Universidade Federal Fluminense, Niterói, R.J., Brazil*

R.C. Cordeiro\*, B. J. Turcq, A. Sifeddine

*Departamento de Geoquímica, Universidade Federal Fluminense, Niterói, R.J., Brazil*

M. L. di Tada, R. G. Cresswell, L. K. Fifield

*Department of Nuclear Physics, Australian National University, Canberra, Australia*

Received February 8, 1999

A técnica de Espectrometria de Massa com Aceleradores (AMS) foi utilizada para datação por  $^{14}\text{C}$  de fragmentos de carvão de solo da região Amazônica próxima a Manaus. As idades dos carvões situam-se na faixa de 130 a 2400 anos. A interpretação dos resultados é que ocorreram incêndios importantes nesta região, predominantemente durante a fase seca do Holoceno superior. Estes incêndios difundiram-se com maior impacto nas áreas mais elevadas que ao longo dos igarapés. Neste artigo são apresentados os processos de preparação das amostras e os procedimentos da análise por AMS.

The Accelerator Mass Spectrometry (AMS) technique was used to determine the radiocarbon age of charcoal fragments of soil samples from the Amazon Region near Manaus. The radiocarbon ages are within the 130 - 2400 years range. The interpretation is that these results are evidences of important fire events that occurred mostly during the superior Holocene dry phase. These fires had spread out more intensely at the high land areas than at shoals. In this paper there are descriptions of the processes of sample preparation and the procedures for the AMS analysis.

## I Introdução

Uma das maiores fontes de informação no estudo da cronologia de processos geológicos, evolução humana e processos biológicos tem sido atualmente associados às medições das concentrações de radioisótopos de meia vida-longa, que se encontram na faixa de  $10^3$  a  $10^8$  anos. No entanto, para esse intervalo de tempo, o uso da medida desses radioisótopos através de técnicas convencionais não é apropriado, ou seja, pela contagem do decaimento dos mesmos. Para solucionar a dificuldade inerente na medida de radioisótopos de meia-vida longa, associou-se o uso de altas energias (acelerador de partículas) a analisadores de massa magnéticos e eletrostáticos, dando origem à poderosa técnica de Espectrometria de Massa com Aceleradores (Accelerator Mass Spectrometry - AMS), que mede concentrações de

isótopos raros com baixíssimas razões de abundância ( $\approx 10^{-12}$  a  $10^{-15}$ ). Medidas em pequenas amostras naturais (0.2 a 3.0 mg) podem ser realizadas, uma vez que as intensidades de corrente a elas associadas são da ordem de  $10^{-13}$  a  $10^{-14}$  Ampere, enquanto que as intensidades típicas nos aceleradores são da ordem de  $10^{-6}$  a  $10^{-9}$  Ampere -  $\approx 10^{13}$  ions/s. Portanto, em AMS, a contagem das partículas radioativas é feita diretamente, o que acelera os procedimentos de datação sem a necessidade de esperar o decaimento radioativo. As concentrações de radioisótopos de meia vida longa (por exemplo,  $^{10}\text{Be}$ ,  $^{14}\text{C}$ ,  $^{26}\text{Al}$  e  $^{36}\text{Cl}$ ) encontrados na natureza podem ser determinadas a partir de simples amostras naturais. Assim, os feixes de íons, produzidos a partir destas amostras de isótopos raros, são acelerados a energias da ordem de MeV. As concentrações das espécies raras são determinadas pela intensidade de

---

\*Bolsista do Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico - CNPq. Autor para contato: Paulo R. S. Gomes. fone (021) 620 6735, E-mail: paulogom@if.uff.br, fax: (021) 6203881.

corrente medida em copos de Faraday e por técnicas de detecção nuclear convencionais, a partir da comparação de sua taxa de contagem com a taxa de maior intensidade de um dos isótopos estáveis presentes na amostra do material. Detetores de partículas, que são usualmente utilizados em Física Nuclear, podem ser utilizados na discriminação de isótopos e isóbaros. A datação por  $^{14}\text{C}$  pela técnica de AMS determina a idade de uma amostra através da concentração residual de  $^{14}\text{C}$  contida na mesma. Obtido o valor da concentração, pode-se convertê-lo em idade.

O uso de pequenas quantidades de material, durante a preparação das amostras, diminui a contaminação natural *in situ* que estas possam ter sofrido durante o período pós-morte, pela discriminação, por exemplo, de compostos da matéria prima original que podem ser separados quimicamente. Além disso, permite preparar diversas amostras originárias de uma única amostra principal, o que em geral serve para avaliar os graus de contaminação sofridos por fontes externas.

Os efeitos de contaminação da amostra por carbono moderno (que possui 100% de atividade) ocorrem tanto na espectrometria convencional quanto em AMS. Uma amostra de, por exemplo, 40.000 anos contaminada por 1% de carbono moderno terá sua idade reduzida em 7.180 anos, enquanto uma amostra de 2.500 anos terá sua idade reduzida de 30 anos [1].

O objetivo principal deste artigo é apresentar, para um projeto de pesquisa específico e original, as diversas etapas necessárias para a realização de experiências utilizando a técnica de AMS. Na seção 2 é apresentada a motivação para o estudo de incêndios que ocorreram durante o período do Holoceno na Região Amazônica. Na seção 3 é descrito o procedimento de coleta das amostras de carvão na Reserva Km 41, próxima a Manaus. Por ser esta uma Revista de Física Aplicada e Instrumentação, enfatizamos alguns aspectos específicos da preparação de amostras (seção 4), pouco familiares aos físicos que tem experiência em aceleradores e que estão interessados em se envolver com AMS. Na seção 5 apresentamos os procedimentos específicos necessários para a operação do acelerador visando a determinação da concentração  $^{14}\text{C}/^{12}\text{C}$ . Informações mais básicas e detalhadas sobre a técnica de AMS e o funcionamento de um acelerador tipo Tandem para utilização desta técnica podem ser encontradas na referência [2]. Na seção 6 são apresentados os resultados da datação por  $^{14}\text{C}$  - AMS e finalmente na seção 7 são apresentadas as conclusões. Este é, portanto, um artigo com enfoque metodológico, visando englobar aspectos ligados à Física de aceleradores, à técnica de AMS, à Química da preparação das amostras, inseridos em um projeto de interesse paleoambiental. Discussões mais específicas

voltadas a tal estudo serão publicadas em revista especializada da área, e fogem dos objetivos do presente artigo, mais dirigido a físicos com interesses em aplicações da Física Nuclear e de aceleradores.

As amostras foram coletadas por pesquisadores do Departamento de Geoquímica da Universidade Federal Fluminense. Após receberem pré-tratamento físico-químico, foram levadas ao Laboratório do Acelerador Tandem 14 UD da Australian National University (ANU), em Canberra. As amostras foram então preparadas, a fim de serem colocadas na fonte de íons do acelerador, para serem analisadas pela técnica de AMS. Parte destas amostras foram então selecionadas e datadas. Pesquisadores da UFF e ANU participaram de todas as etapas do trabalho na ANU. Pelo nosso conhecimento, este é o primeiro trabalho utilizando AMS que foi realizado, em todas suas etapas, por pesquisadores brasileiros. Este trabalho se insere no Programa Brasileiro de AMS, que está em fase de implementação [2,3] e visa a auto-suficiência nacional nesta técnica. Até o momento os pesquisadores brasileiros usuários de AMS enviavam suas amostras ao exterior, pagando pelo serviço de datação e recebendo os resultados, para posterior interpretação. Diversos outros pesquisadores, usuários em potencial de AMS, ainda desconhecem esta poderosa técnica de espectrometria de massa.

## II Incêndios na Floresta Amazônica e sua Importância para o Ecossistema Atual

Na região Amazônica, a presença de fragmentos de carvão vegetal em solos de florestas pluviais tem sido estudada por vários autores ao longo dos últimos 15 anos [4-9]. Datações por  $^{14}\text{C}$  destes fragmentos encontrados em solos, em profundidades de poucos centímetros a aproximadamente 1.5 m, foram obtidas no Alto Rio Negro, entre 75 Km de San Carlos, Venezuela [4,5] e sudeste de parte da Floresta Amazônica brasileira, ao longo de 500 Km da estrada entre Santarém e Cuiabá [6]. As datações indicaram que estes fragmentos apresentavam idades entre 3000 a 6300 anos AP (antes do presente - 1950), na região de San Carlos, e de 250 a 6500 anos AP na região sudeste da Amazônia. A presença desses fragmentos sobre vastas regiões e a desigualdade da ocorrência dos mesmos indicam que estes não podem ser considerados resíduos de culinária indígena [10], como aqueles encontrados nas conhecidas "Terras Pretas" da Amazônia. Tais fragmentos são, de fato, registros da ocorrência de incêndios que afetaram

as florestas úmidas durante os últimos 7000 anos. Tal fenômeno também é observado no estudo de fragmentos de carvão em sedimento lacustre, na região de Carajás (Oeste Amazônico) [11].

Provavelmente, estes incêndios recentes condicionaram alguns aspectos da floresta, do tipo úmida, tal como é vista nos dias de hoje. No entanto, para se compreender a diversidade, estrutura e funções dos ecossistemas terrestres, e sua complexa relação com os distúrbios gerados pelo homem, é preciso estudar a perturbação gerada por estes incêndios e a frequência com que eles ocorreram [12].

Nas regiões temperadas, tem sido proposto que a sobrevivência e regeneração das comunidades vegetais estão relacionadas com alguns distúrbios do sistema, e em especial com os incêndios ocorridos nestas regiões. Na floresta Amazônica, tais incêndios têm um forte efeito sobre a disseminação de poeira e entrada de  $\text{CO}_2$  na atmosfera [13,14]. Portanto, o estudo de incêndios que ocorreram no passado deve contribuir, de forma significativa, para o entendimento das mudanças observadas no meio ambiente global durante o período do Holoceno. As causas externas desses extensos incêndios devem ser identificadas para prever e, se possível, controlar futuros acontecimentos dessa ordem [15]. Em geral, os incêndios não são comuns em florestas deste tipo [16-18] onde, como neste caso, só poderiam ter sido propagados por extensas áreas, sob condições de clima seco. Estes eventos de seca ocorreram de forma global, e provavelmente devem ocorrer novamente, agora somados à influência das atividades humanas.

Um dos principais problemas no estudo de paleo-incêndios é a descrição de suas ocorrências temporalmente e espacialmente. É muito difícil obter uma amostragem de carvão suficiente em quantidade, cobrindo diferentes camadas e contornos de solos. Devido a isto, o método de Espectrometria de Massa com Aceleradores (AMS) [2], por necessitar de pequenas quantidades de carvão (ordem de miligramas), é ideal para a datação da ocorrência desses incêndios.

Com o objetivo de avaliar a ocorrência de incêndios em floresta de terra firme da Amazônia Central, foram coletadas amostras de solo em áreas de platô de terra firme e baixio, na Reserva Km 41, do Instituto de Pesquisas da Amazônia (INPA), nas adjacências de Manaus ( $2^\circ 30'S$  e  $60^\circ W$ ).

### III Coleta das Amostras

Numa região de 1700 metros de comprimento, nas adjacências de Manaus, foram selecionadas áreas de diferentes cotas topográficas, variando de 195 a 245 m.

Tais medidas foram feitas com auxílio de altímetro Casio com precisão de 5 metros. Foram amostrados na linha Q da Reserva Km 41, os seguintes pontos com suas respectivas cotas altitudinais:  $Q_6 = 245$  m (platô),  $Q_{11} = 240$  m (platô),  $Q_{21} = 215$  m (platô),  $Q_9 = 210$  m (baixio),  $Q_{13} = 200$  m (baixio),  $Q_{19} = 195$  m (baixio). Cada ponto foi escolhido segundo a sua geografia física, e de tal forma que nas áreas de platô não ocorrem deposições coluvionares e as áreas de baixio possuem pequenas diferenças altimétricas, evitando assim as vertentes. A vegetação do local é do tipo Ombrofila Densa. Para determinadas cotas topográficas, foram feitas duas amostragens a, no mínimo, 30 metros de distância entre elas.

A região apresenta uma precipitação média anual de 1900 a 2400 mm, com meses secos em julho, agosto e setembro, quando apresenta precipitações inferiores a 100 mm mensais.

Para cada cota, o material foi coletado de 10 em 10 cm, com auxílio de um trado manual, até alcançar a profundidade de um metro. As amostras de 10 cm de espessura de solo foram retiradas e acondicionadas em sacos plásticos. A utilização do trado manual para coleta de carvões foi escolhida com o objetivo de abordar uma distribuição espacial mais abrangente do que com o uso de trincheira, evitando assim coleta de amostras em pontos em que pudessem ter acontecidos eventos localizados, tais como o "Blow down" (ventos decedentes que derrubam áreas variáveis de matas, tornando-as mais suscetíveis ao fogo), que acontecem frequentemente na Amazônia.

Numa avaliação prévia da distribuição das concentrações médias de carvões vegetais, observou-se acúmulo predominante de carvão no nível entre 40 e 50 cm de profundidade, conforme pode ser visto na Fig. 1. Esta evidência foi comparada com resultados encontrados por Saldarriaga et al [4], sendo então estimado que as idades correspondentes ao nível 45 cm estariam entre 850 e 3200 anos AP.

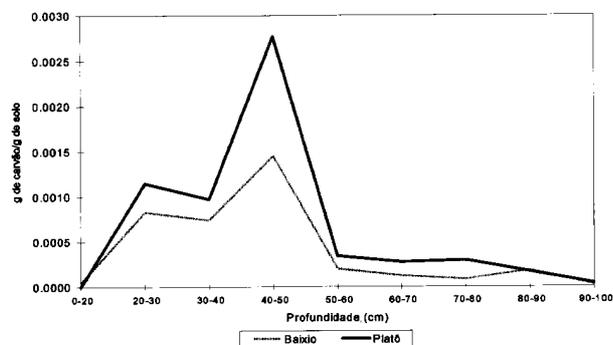


Figura 1. Perfil médio de biomassa em peso seco de carvões em relação ao peso seco de solo, em regiões de platô e baixio.

## IV Preparação das Amostras de Carvão

### 4.1- Pré-Tratamento das Amostras

O carbono grafítico em solo, também denominado de carbono elementar, é formado por processos de combustão tais como incêndios florestais, gerando partículas de carvão e emissão de queima de combustíveis fósseis, gerando fuligem [19]. Estas partículas são transportadas pela atmosfera, escoamento superficial e transporte fluvial, sendo então depositadas em seu ambiente de sedimentação, ou remobilizadas no solo pela endofauna presente, com consequente distribuição diferencial nas camadas de solo [20]. Dentro destes processos, deposição e remobilização, junta-se ao carbono elementar matéria orgânica de diferentes origens e que não correspondem ao material de interesse.

As amostras a serem preparadas para datação por AMS, encontravam-se, segundo a descrição já mencionada, divididas em grupos, segundo suas cotas topográficas (linha Q), e acondicionadas em recipientes plásticos. O material úmido foi pesado e posteriormente seco em estufa, até alcançar massa constante. Este material foi peneirado, por duas vezes consecutivas, em peneiras com rede de 2 e 1 mm de diâmetro, de onde as partículas de carvão foram então selecionadas e pesadas.

As amostras foram abertas individualmente, em uma campânula, e manuseadas unicamente com auxílio de luvas descartáveis, eliminando assim qualquer possibilidade de contaminação entre as amostras, ou destas com o ambiente.

Os fragmentos de carvão foram selecionados mecanicamente do conjunto, reduzidos a fragmentos menores, tratados quimicamente pelo procedimento ácido/alcalino/ácido (A/A/A) [21,22], e secos durante 72 horas num forno a 85° C. A redução a pequenos fragmentos é necessária, pois permite atingir maior área de material pelo tratamento químico que foi realizado em seguida.

O tratamento químico antecede ao processo de combustão e se tratou de: Uma solução 10% de ácido clorídrico ou nítrico (este último foi utilizado no presente caso) é utilizada para “enxaguar” as amostras, isto é, dissolver carbonatos e materiais orgânicos eventualmente incorporados à amostra após o período “pós-morte”, tais como ácidos fúlvicos e húmicos, além de outras partículas que não sejam carbono. Este material dissolvido estará presente no sobrenatante, ou solução líquida, e poderá descartado após a centrifugação caso não haja interesse de recuperar as frações (ácidos húmicos e fúlvicos), para futuras análises. O

ataque ácido se processa introduzindo a amostra em um tubo, que é colocado no ultra-som e centrifugada, quando a fração dos componentes solúveis em ácido é separada. Efetua-se a lavagem das amostras com água desmineralizada, até atingir-se um pH 5-6. Em seguida utiliza-se uma base forte como NaOH, afim de dissolver os ácidos húmicos e fúlvicos que sobreviveram ao tratamento ácido. Novamente a amostra deve ser centrifugada e o sobrenatante descartado, repetindo-se o procedimento até que todo material orgânico tenha sido dissolvido e extraído (duas vezes, no presente caso). Após a extração com NaOH deve-se restaurar o pH da amostra e eliminar o material dissolvido com nova etapa de enxague com água desmineralizada. Novamente deve-se acidificar a amostra (extração com HNO<sub>3</sub>), afim de remover qualquer CO<sub>2</sub> que tenha sido absorvido durante o tratamento com NaOH. No presente caso não foram feitas as recuperações das frações, isto é, dos ácidos húmicos e fúlvicos, para futuras análises, pois as amostras eram muito jovens para poder se observar diferenças em relação às frações e idade do carbono elementar.

O conjunto total era composto de 57 amostras de solo seco. A quantidade de sub - amostra, retirada de cada amostra principal, variou de 364.4 mg a 4.3 mg. Para o conjunto total, após os processos de redução, limpeza e secagem, foram recuperadas cerca de 44% das amostras originais, compatível com o que é usualmente esperado para este tipo de amostra [23].

### 4.2 Processo de Combustão

O processo de combustão tem como objetivo obter o CO<sub>2</sub>, que posteriormente será utilizado na linha de grafitização. Nesta etapa, o conjunto total de amostras foi sub-dividido em 3 grupos, correspondendo às amostras que seriam colocadas simultaneamente na fonte de íons multi-catodo. Foram acrescentadas a cada grupo o material correspondente a duas amostras padrão (sacarose denominada “ANU sucrose”) e duas amostras de medida de nível de fundo - grafite de Siri Lanca. O material para confeccionar a amostra de nível de fundo não deve conter <sup>14</sup>C, já que este é obtido de grafite “morto”.

As amostras de nível de fundo servem de referência para as medidas das concentrações de <sup>14</sup>C/<sup>12</sup>C, determinando a necessidade ou não de correções quanto à contaminação por carbono moderno, caso ocorra, a partir desta etapa do procedimento.

As amostras são transferidas dos tubos de vidro para os tubos de sílica, nos quais as mesmas sofrerão a combustão. Estes tubos selados foram colocados em um forno e mantidos a 850<sup>0</sup>C por 6 horas. Nos tubos de sílica foram adicionados 100 mg de CuO e um fio de

prata de cerca de 1.5 cm, com o objetivo de produzir reações químicas que produzem o CO<sub>2</sub> que será utilizado no processo de grafitação e eliminam contaminantes indesejáveis[24].

### 4.3- Processo de Grafitação e Rendimento Alcançado

Na preparação de amostras de carbono, para evitar a contaminação durante o processo de conversão de CO<sub>2</sub> em grafite, utilizou-se uma linha de grafitação do laboratório ANU, otimizada para as necessidades da técnica de AMS. Um diagrama esquemático desta linha é mostrado na Fig. 2. É constituída basicamente de tubos de metal de 1/4" e válvulas agulhas. A linha fica permanentemente mantida sob vácuo ( $\approx 10^{-4}$  Torr), usando uma bomba turbo molecular com uma armadilha de nitrogênio líquido. Possui três entradas para os dispositivos ou aparatos de grafitação, o que permite preparar apenas três amostras por período. O processo total de conversão de CO<sub>2</sub> em grafite dura cerca de 12 horas. O desempenho deste sistema foi previamente testado através da produção de várias quantidades de amostras padrões (ANU Sucrose) e foi considerado excelente, tendo um rendimento da ordem de 90%. Suas características permitem extrair CO<sub>2</sub>, eliminar gases residuais e transferir o CO<sub>2</sub> para o aparato de grafitação, em uma única etapa.

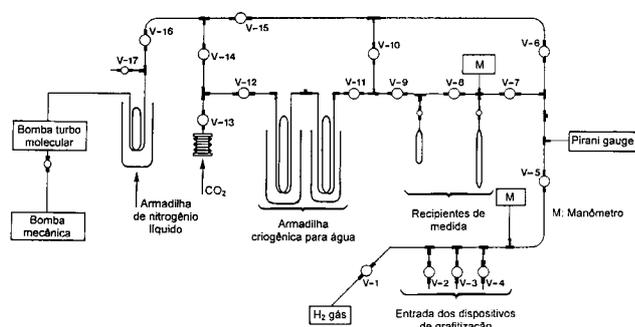


Figura 2. Diagrama esquemático da linha de grafitação da ANU.

Para facilitar a recuperação do grafite no final do processo e evitar que o mesmo seja espalhado pelas paredes internas do tubo de vycor, utilizam-se dois tubos de diâmetros distintos (6mm e 9mm). No primeiro introduz-se pó de Fe e, posteriormente, este no segundo. O conjunto foi conectado ao aparato de grafitação e evacuado lentamente. Em seguida introduziu-se cerca de 400 a 450 Torr de H<sub>2</sub> a cada tubo, deixados durante uma hora a 400°C, para que o pó de Fe fosse reduzido. Após esse período, os aparatos de grafitação retornaram à linha principal e foram novamente evacuados até

cerca de  $10^{-3}$  Torr. Em geral, espera-se obter de 12 a 15  $\mu$ A de íons de C, usando no mínimo 1mg de Fe como catalizador no processo de grafitação [25].

Nesse sistema existem duas armadilhas criogênicas para coletar H<sub>2</sub>O e dois recipientes de volume conhecido, onde coleta-se o CO<sub>2</sub> em armadilhas de nitrogênio líquido (N<sub>2</sub>L). Ao se quebrar a amostra no tubo flexível é possível isolar o gás entre as válvulas v.7 e v.12, permitindo ainda verificar e eliminar gases residuais, abrindo-se a válvula v.10. Após o CO<sub>2</sub> ser isolado, retira-se a armadilha de N<sub>2</sub>L, e o CO<sub>2</sub> retorna ao estado gasoso. Para essas amostras, utilizou-se apenas um dos recipientes de medida de volume (64.5 cm<sup>3</sup>), obtendo a pressão de CO<sub>2</sub> correspondente. Dado esse valor e assumindo que a temperatura ambiente foi de cerca de 288 K, avaliou-se a quantidade de C esperado ( $C_{esp}$ ) no final do processo, se houvesse total conversão do CO<sub>2</sub>. Comparando-se esse resultado com a quantidade de carvão purificado que foi introduzida nos tubos de sílica, foi avaliado que o rendimento de conversão das amostras foi tal que, em média, para cada 4 mg de carvão esperava-se obter cerca de 2 mg de carbono grafítico. Esse tipo de avaliação fornece, qualitativamente, as quantidades requeridas de material no processo de combustão, para uma amostra desse tipo ser datável por AMS.

Do recipiente de medida, passa-se o CO<sub>2</sub> para o aparato de grafitação, novamente com auxílio de uma armadilha de N<sub>2</sub>L. No tubo de vycor, onde encontrava-se o catalizador para a reação de conversão, passou-se o CO<sub>2</sub> para o estado gasoso, afim de calcular a pressão de gás de H<sub>2</sub> que seria adicionada. Em seguida o CO<sub>2</sub> foi novamente congelado e o H<sub>2</sub> introduzido no tubo de vycor. Após essa etapa, verificou-se que a quantidade de pressão total inicial (PTI) dentro do tubo de vycor foi superior ao valor previamente calculado ( $PTI = CO_2 + H_2$ , onde  $H_2 = 2.2 \times CO_2$ ). Isso ocorreu devido ao fato do gás H<sub>2</sub> ter sido introduzido, enquanto o tubo de vycor encontrava-se imerso em N<sub>2</sub>L. A temperatura, nesse caso, encontrava-se muito inferior à temperatura ambiente, utilizada para estimar a quantidade de H<sub>2</sub>. É importante evitar a introdução de muito gás de H<sub>2</sub> nos tubos, pois se a quantidade excedente de H<sub>2</sub> for superior a cerca de 60% em relação à quantidade inicial, haverá favorecimento de formação de hidrocarbonetos. Ao final do processo avaliou-se a quantidade excedente de H<sub>2</sub> para o conjunto.

Para obter 1 mg de carbono grafítico deve-se utilizar de 1.0 a 1.5 mg de pó de Fe como catalizador. De acordo com a quantidade de carvão purificado, introduzido nos tubos de sílica, foram estimadas as quantidades de pó de Fe para cada amostra independentemente. Para verificar se a razão Fe/C<sub>esp</sub> estaria dentro do intervalo

[0,6 ; 1,0], essa foi calculada a partir do volume de  $\text{CO}_2$  no recipiente de medida, assumindo que a temperatura ambiente foi de cerca de 288 K.

A variação de pressão das amostras durante a reação de conversão nos aparatos de grafitação foi monitorada. Ao final da reação, a quantidade excedente de  $\text{H}_2$  foi verificada e, conseqüentemente, a quantidade restante de  $\text{CO}_2$  que não foi convertida durante o processo de grafitação, também o foi. O rendimento em pressão para o conjunto de amostras ficou entre aproximadamente 60 e 95%.

De acordo com o procedimento descrito acima, 21 amostras de carvão foram selecionadas para serem grafitizadas, juntamente com 6 amostras padrões e 2 amostras de fundo. A seleção foi feita de tal forma que para todas as cotas topográficas foram escolhidas amostras na profundidade de 40 - 50 cm, onde havia, em todos os casos, grande densidade de carvão por massa de amostra de solo (vide Fig. 1, onde são apresentadas as médias para os pontos de platô e baixio). Além disso, para duas cotas, uma de platô e outra de baixio, amostras de todo o perfil foram selecionadas, dentro das disponibilidades de massa, incluindo uma amostra da superfície.

Todas as amostras foram armazenadas em um desidratador, para evitar a oxidação, até o momento em que foram prensadas em catodos de alumínio.

## V Transmissão das Amostras pelo Acelerador e Medidas de $^{14}\text{C} / ^{12}\text{C}$

O acelerador Tandem 14 UD da ANU foi usado para a análise por AMS [2]. A fonte de íons era do tipo SNICS (source of negative ions by cesium sputtering) multicatodo, com um sistema do tipo carrossel que permite a análise consecutiva de 32 amostras (catodos). O detector utilizado foi um contador proporcional a gás [26]. Uma descrição genérica e detalhada sobre a utilização de acelerador tipo Tandem para medidas de AMS pode ser encontrada na literatura [2].

O terminal de voltagem foi ajustado para 6MV. Nesta condição, cerca de 30% dos íons de  $^{14}\text{C}$  passaram para o estado de carga  $3^+$ , 40% para o estado de carga  $4^+$  e apenas 20% para o  $5^+$ , ao serem ionizados pelas folhas de carbono (stripper) localizadas no terminal. Por questão de abundância, o segundo eletroímã selecionou  $\text{C}^{4+}$  (30MeV).

Moléculas poliatômicas, tais como  $^{13}\text{CH}^-$  e  $^{12}\text{CH}_2^-$  também passam juntamente com os íons de  $^{14}\text{C}$  pela primeira seleção magnética. Ao atingirem a folha de carbono ("stripper"), essas moléculas são dissociadas

e os isótopos  $^{12}\text{C}$  e  $^{13}\text{C}$  mudam de estado de carga, sofrendo a segunda fase da aceleração. Por terem energia ligeiramente inferior, suas trajetórias coincidem com a trajetória principal do  $^{14}\text{C}^{4+}$ . O contaminante isobárico natural do  $^{14}\text{C}$ , ( $^{14}\text{N}$  não será um problema, pois utilizou-se uma fonte de íons negativa e portanto os íons de  $^{14}\text{N}$  não serão formados por falta de afinidade eletrônica.

O detector utilizado foi um detector proporcional de íons pesados, que possui precisão de 1% nas medidas das concentrações de  $^{14}\text{C}$ .

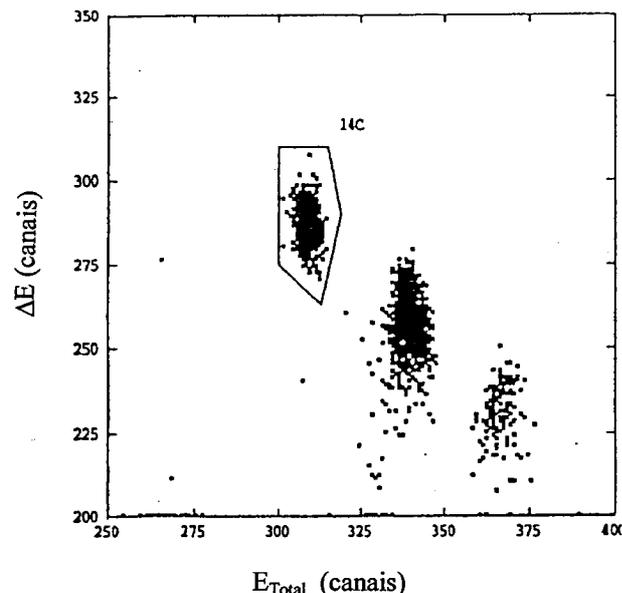


Figura 3. Espectro bi-paramétrico  $E - \Delta E$  da amostra padrão de  $^{14}\text{C}$  utilizada, obtida com o detector proporcional. Pode-se ver que os eventos correspondentes ao  $^{14}\text{C}$  estão completamente separados dos outros isótopos de carbono ( $^{13}\text{C}$  e  $^{12}\text{C}$ ).

O processo de medida da concentração  $^{14}\text{C}/^{12}\text{C}$  ocorre da seguinte forma: as intensidades dos feixes dos isótopos estáveis,  $^{12}\text{C}$  e  $^{13}\text{C}$ , por serem muito intensos, são medidas em um copo de Faraday colocado em frente ao detector. Quando os parâmetros do sistema acelerador são ajustados para focalizar e transmitir o feixe radioativo,  $^{14}\text{C}$ , o copo de Faraday é retirado automaticamente da linha do feixe, e os íons de  $^{14}\text{C}$  incidem sobre o detector colocado a zero grau com a direção do feixe. A fim de que todo o processo de medida de concentração relativa  $^{14}\text{C} / ^{12}\text{C}$  seja confiável, é fundamental que o sistema de detecção utilizado seja capaz de separar completamente os íons de  $^{14}\text{C}$  de seus possíveis companheiros indesejáveis. A Fig. 3 apresenta o espectro de carbono de uma amostra padrão, obtido com o detector proporcional, com o  $^{14}\text{C}$  completamente separado dos  $^{12}\text{C}$  e  $^{13}\text{C}$ . Este fato demonstra o excelente desempenho do detector utilizado, e assegura que as medidas de

concentração de  $^{14}\text{C}$  obtidas no presente trabalho não estão contaminadas com outros íons espúrios.

O ajuste de parâmetros do sistema acelerador foi realizado de acordo com as seguintes etapas:

1- O feixe de  $^{12}\text{C}^{4+}$  foi ajustado com o terminal de voltagem em 7MV (35.15 MeV), proporcionando a mesma rigidez magnética do  $^{14}\text{C}^{4+}$  a 6MV (30.13MeV, somando 0.13 MeV da injeção do feixe na pré-aceleração). Assim foi possível definir os parâmetros ótimos para o analisador magnético, o analisador magnético que seleciona a canalização a ser utilizada (“switching magnet”), os quadrupolos magnéticos e os defletores (“steerings”), para a transmissão do feixe de  $^{14}\text{C}$  até o sistema de detecção.

2- O feixe de  $^{12}\text{C}^{4+}$  foi ajustado com o terminal de voltagem em 6MV e as lentes de focalização (do tipo triplo). Após esse ajuste, estes permaneceram fixos, variando-se o analisador magnético e os quadrupolos de alta energia. A intensidade de corrente desse feixe foi medida em um copo de Faraday, após o segundo eletroímã, como também para o feixe de  $^{13}\text{C}$ .

3- O feixe de  $^{13}\text{C}^{4+}$  foi ajustado, variando somente o seletor de massa, o analisador magnético e os quadrupolos de alta energia.

4- O analisador magnético e os quadrupolos de alta energia foram ajustados, para retornarem às condições em (1), assim como o seletor magnético de massas para a aquisição de  $^{14}\text{C}$ .

Durante a aquisição de  $^{14}\text{C}$ , foram obtidas as intensidades de correntes dos isótopos estáveis  $^{12}\text{C}$  e  $^{13}\text{C}$  e as contagens do radioisótopo  $^{14}\text{C}$ . Como já foi mencionado, utilizou-se o sistema de injeção seqüencial dos feixes de interesse. O número de ciclos para uma determinada amostra geralmente varia segundo a intensidade de corrente da mesma, sendo que um programa computacional é ajustado a cada aquisição, segundo essa intensidade de corrente. No presente estudo, os ciclos foram ajustados para 2 intervalos de tempo de contagens de  $^{14}\text{C}$  de 3 minutos cada, as amostras de nível de fundo tiveram 2 intervalos de tempo de 5 minutos, e as amostras padrão 2 intervalos de tempo de 2 minutos. Esses intervalos de tempo foram intercalados pela aquisição das intensidades de correntes dos elementos estáveis, com 10 segundos para cada um.

## VI Cálculo das Idades e Resultados Obtidos

A razão entre as razões isotópicas de amostra natural e uma amostra padrão é denominada de Fração Moderna (F) e é determinada por

$$F = \{({}^{14}\text{C}/{}^{12}\text{C})_{\text{amostra}}/({}^{14}\text{C}/{}^{12}\text{C})_{\text{padrão}}\}, \quad (1)$$

onde  $({}^{14}\text{C}/{}^{12}\text{C})_{\text{amostra}}$  e  $({}^{14}\text{C}/{}^{12}\text{C})_{\text{padrão}}$  são as razões isotópicas das amostras de interesse e padrão, respectivamente. A medida da razão isotópica da amostra padrão corresponde ao valor  $N_0$  (quantidade inicial de  $^{14}\text{C}$  no tempo  $t = 0$ ), para o ano de 1950 DC, na expressão

$$\text{Idade} = -\tau \ln F, \quad (2)$$

onde  $\tau = 8033$  anos, é a vida média do  $^{14}\text{C}$ . Este valor, utilizado por convenção internacional, foi determinado por Libby, em 1947 [27], e corresponde à meia vida de 5568 anos, apesar de experimentos posteriores mostrarem que 5730 anos é um valor mais apropriado[28].

Para determinar as correções nas razões isotópicas, devido a pequenas contaminações na amostra observada pela medida do nível de fundo, verifica-se a quantidade

$$f = (({}^{14}\text{C}/{}^{13}\text{C})_{\text{fundo}}/({}^{14}\text{C}/{}^{13}\text{C})_{\text{padrão}}), \quad (3)$$

A razão  $({}^{14}\text{C}/{}^{13}\text{C})_{\text{fundo}}$  é medida de forma similar às amostras padrões e naturais. O fracionamento isotópico é a partição de isótopos entre duas substâncias com razões isotópicas diferentes. Isto significa que, se forem comparadas várias substâncias que contenham carbono, suas razões para os dois isótopos estáveis não serão constantes, devido ao amplo espectro de estados de oxidação para um número ainda maior de amostras geológicas, favorecendo o fracionamento natural. Para os isótopos estáveis do carbono, tem-se  $^{12}\text{C}$  (98.89%) e  $^{13}\text{C}$  (1.11 %) . As diferenças encontradas para o fracionamento isotópico, que são apresentadas como partes por mil (p.p.m. - ‰), entre as várias substâncias e um padrão, podem ser medidas por espectrometria moderna e são apresentadas como  $\delta^{13}\text{C}$ .

As amostras naturais, padrões e de níveis de fundo passam pelo mesmo processo de preparação antes de serem medidas. Uma comparação direta entre elas mostra uma precisão de 1% na composição isotópica. Consequentemente, não se fazem necessárias correções devido a este tipo de fracionamento. Outra fonte de fracionamento isotópico é o processo de transmissão do íon secundário ao longo do acelerador, pois a eficiência do “stripping” no terminal de voltagem não é totalmente independente da amostra. Este efeito do fracionamento de massa é eliminado pela normalização da quantidade  $^{13}\text{C}/{}^{12}\text{C}$ , determinada pelas intensidades dos feixes de  $^{12,13}\text{C}$  das amostras desconhecidas e padrões. Tal procedimento evita correções adicionais quanto a  $\delta^{13}\text{C}$  das amostras desconhecidas, e serve também para monitorar a transmissão do feixe ao longo do acelerador.

A diferença fracional relativa ao padrão é definida como:

$$\delta^{13}C = (((^{13}C/^{12}C)_{\text{amostra}} - (^{13}C/^{12}C)_{\text{padr\~{a}o}}) / (^{13}C/^{12}C)_{\text{padr\~{a}o}}) \times 1000. \quad (4)$$

O principal padr\~{a}o de refer\~{e}ncia “moderno” (1950 DC) utilizado para a data\~{c}o\~{a}o por  $^{14}C$  \u00e9 95% da raz\~{a}o de contagem para uma fra\~{c}o\~{a}o da amostra padr\~{a}o do National Bureau of Standards (NBS)[29], cuja atividade corresponde \u00e0 de uma amostra natural, preparada a partir de madeira datada de 1890 DC. O valor para a diferen\~{c}a fracional relativa ao padr\~{a}o internacional \u00e9 de  $\delta^{13}C = -19$  %o para o \u00e1cido ox\u00e1lico ( $C_2 H_2 O_4$  - \u00e1cido dicarbox\u00edlico) NBS, normalizado em rela\~{c}o\~{a}o \u00e0 rocha calc\u00e1ria PDB (Creataceous Belemnite Peedee)[30].

O valor de  $\delta^{13}C$  varia segundo a massa. A refer\~{e}ncia padr\~{a}o moderna na data\~{c}o\~{a}o de  $^{14}C$ , normalizada pelo fracionamento isot\u00f3pico padr\~{a}o, pode ser expressa como[29]

$$A_{ON} = 0.95 A_{OX} (1 - ((\delta^{13}C_{OX} + 19)/1000)), \quad (5)$$

onde  $A_{OX}$  \u00e9 a atividade do \u00e1cido ox\u00e1lico NBS sem nenhuma corre\~{c}o\~{a}o quanto ao fracionamento isot\u00f3pico e  $\delta^{13}C_{OX}$  \u00e9 a diferen\~{c}a fracional isot\u00f3pica, calculada com aux\u00edlio da equa\~{c}o\~{a}o (4), para a amostra padr\~{a}o preparada e medida pelo NBS.

Para o c\u00e1lculo da atividade corrigida das amostras naturais, a varia\~{c}o\~{a}o  $\delta^{13}C$  usada para normaliza\~{c}o\~{a}o \u00e9 de -25 %o, diferen\~{c}a fracional padr\~{a}o da madeira datada de 1890 DC em rela\~{c}o\~{a}o \u00e0 PDB. Portanto tem-se

$$A_{SN} = 0.95 A_S (1 - ((\delta^{13}C_S + 25)/1000)), \quad (6)$$

onde  $A_S$  \u00e9 a atividade da amostra natural sem nenhuma corre\~{c}o\~{a}o quanto a  $\delta^{13}C$  e  $\delta^{13}C_S$  \u00e9 a diferen\~{c}a do fracional isot\u00f3pico em rela\~{c}o\~{a}o \u00e0 amostra padr\~{a}o, tamb\u00e9m calculada com aux\u00edlio da equa\~{c}o\~{a}o (4).

Finalmente, a idade  $^{14}C$ , corrigida pelo fracionamento isot\u00f3pico aceito internacionalmente e baseada na vida m\u00e9dia de Libby, \u00e9 denominada de “idade  $^{14}C$  convencional”[31], e pode ser escrita como

$$\text{Idade} = -\tau \ln(F_{(SN,ON)}) = -8033 \ln(A_{SN}/A_{ON}) \quad (7)$$

onde  $F_{(SN,ON)}$  \u00e9 corrigido quanto ao fracionamento isot\u00f3pico natural.

A amostra padr\~{a}o utilizada neste trabalho foi a ANU Sucrose (sacarose), preparada juntamente com as amostras de carv\u00e3o e de n\u00edvel de fundo. A atividade desta amostra padr\~{a}o ( $A_{SUC}$ ) \u00e9 relacionada com o padr\~{a}o NBS ( $A_{ON}$ ) pelo fator  $1.5801 \pm 0.0020$  [32], quando corrigida para o fracionamento isot\u00f3pico pela normaliza\~{c}o\~{a}o  $\delta^{13}C = -25$  %o. Ent\u00e3o, a equa\~{c}o\~{a}o (5) torna-se equivalente a

$$A_{SUC} = A_{SP} (1 - ((\delta^{13}C_{SUC} + 25)/1000)), \quad (8)$$

onde  $A_{SUC}$  \u00e9 a atividade de refer\~{e}ncia Sucrose,  $A_{SP}$  \u00e9 a atividade da amostra padr\~{a}o sem nenhuma corre\~{c}o\~{a}o e  $\delta^{13}C_{SUC}$  \u00e9 o fracionamento medido de  $^{13}C/^{12}C$  da sucrose em rela\~{c}o\~{a}o ao PDB. A idade  $^{14}C$  das amostras \u00e9 dada por

$$\text{Idade} = -8033 \ln(A_{SN}/A_{SUC}) \times 1.5081. \quad (9)$$

O erro associado ao c\u00e1lculo da idade \u00e9 dado por

$$E_{\text{idade}} = \pm 8033 \ln\{(A_{SN}/A_{SUC}) [((\delta A_{SN}/A_{SN})^2 + (\delta A_{SUC}/A_{SUC})^2)^{1/2}]\} \times 1.5081. \quad (10)$$

Para determinar o n\u00edvel de fundo das amostras de carv\u00e3o, duas amostras de fundo foram preparadas quimicamente e adicionadas ao conjunto, e as concentra\~{c}o\~{e}s de  $^{14}C$  foram ent\u00e3o determinadas. Os resulta-

dos das idades foram:  $47420 \pm 1330$  AP e  $47960 \pm 1710$  AP. Observa-se, portanto, m\u00ednima contamina\~{c}o\~{a}o por carbono jovem em todo o processo.

A tabela 1 apresenta os resultados das idades  $^{14}\text{C}$  das amostras de solo de terra firme da floresta Amazônica, perto de Manaus, obtidos pela determinação da concentração de  $^{14}\text{C}/^{12}\text{C}$ . As Figs. 4a, 4b e 4c mostram os resultados das idades  $^{14}\text{C}$  das amostras versus suas respectivas profundidades para as cotas  $Q_9$  (baixio),  $Q_{13}$  (baixio) e  $Q_{21}$  (platô), respectivamente.

Tabela 1 - Resultados das datações por  $^{14}\text{C}$ , usando AMS, de amostras analisadas neste trabalho, segundo suas cotas topográficas e profundidades.

Tabela 1

Profundidade (cm)	Idade (anos)	Erro <sub>Idade</sub> (anos)
$Q_6 = 245 \text{ m}$		
20 - 30	1170	100
20 - 30	1310	100
40 - 50	1480	240
$Q_9 = 210 \text{ m}$		
00 - 20	130	140
20 - 30	1270	80
40 - 50	1270	90
50 - 60	970	140
$Q_{11} = 240 \text{ m}$		
40 - 50	1530	100
$Q_{13} = 200 \text{ m}$		
20 - 30	340	80
30 - 40	680	220
40 - 50	520	80
50 - 60	580	90
60 - 70	890	170
70 - 80	470	130
80 - 90	1050	220
$Q_{19} = 195 \text{ m}$		
50 - 60	1400	80
$Q_{21} = 215 \text{ m}$		
20 - 30	1280	80
30 - 40	1430	140
40 - 50	1170	280
55 - 65	1750	230
70 - 80	2410	110

## VII Discussões dos Resultados e Conclusões

Pela avaliação do perfil de biomassa em peso seco de carvões em relação ao peso seco de solo, foi verificado que as médias para as regiões de platô e baixio foram bem distintas (Fig. 1), indicando maior ocorrência de incêndios nos pontos altos da bacia, isto é, estas áreas foram atingidas por incêndios mais severos que os que atingiram áreas de baixio. O objetivo na escolha do

trado para a coleta das amostras foi atingido, na medida em que foi possível demonstrar que a distribuição de carvões em solo de floresta de terra firme tropical, numa transecção de 1700 m, apresenta um padrão de distribuição que mostra tendência a uma acumulação entre 30 e 60 cm de profundidade, diferentemente de outro trabalho em perfil de solo na região Sudeste do Brasil [33].

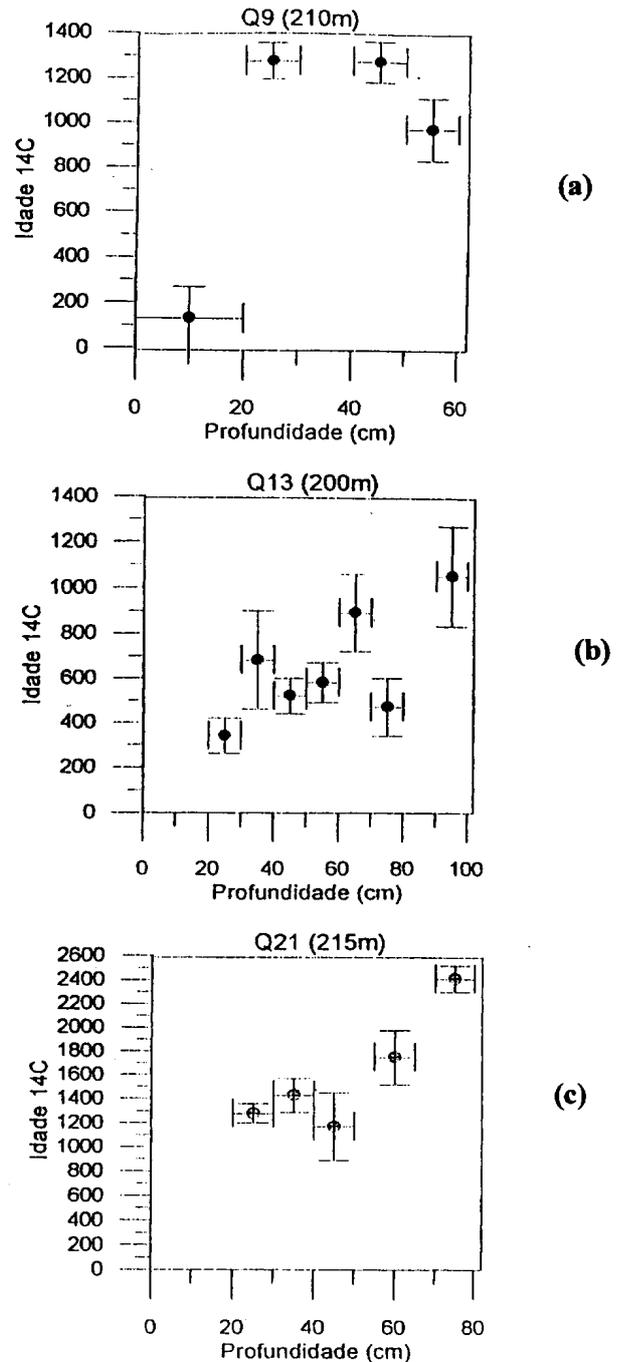


Figura 4. Resultados das datações por  $^{14}\text{C}$ , usando AMS, para as cotas topográficas:  $Q_9$  (baixio) (a),  $Q_{13}$  (platô) (b) e  $Q_{21}$  (baixio) (c).

Os resultados obtidos mostram (vide tabela 1) que essas amostras são relativamente mais jovens do que o esperado, se comparadas com datações de fragmentos de carvão do Alto Rio Negro, entre 75 Km de San Carlos, Venezuela e sudeste de parte da Floresta Amazônica [4-6]. As datações mostram idades inferiores a 2500 AP para todo o conjunto, e no intervalo de 1170 a 1530 a 45 cm, correspondente à maior concentração de carvão, exceto na cota Q<sub>13</sub>. Pelo procedimento descrito nas seções 4.2 e 4.3, foi verificado que estes resultados não se deveram à contaminação por carbono moderno, nos processos de combustão e grafitização.

A falta de uma matriz estratigráfica para certas amostras indica que o solo datado sofreu um efeito de remobilização muito intenso, quando comparado com dados da Região Sudeste do Brasil [33]. A inversão na escala temporal é um fenômeno muito comum em solo, onde a taxa de remobilização pela fauna nem sempre ocorre de forma constante, sendo portanto mais difícil obter um perfil estratigráfico do mesmo, ou seja, o material de solo é formado *in situ* e remobilizado para camadas mais profundas. Se esta movimentação for muito intensa, pela ação da micro-fauna, o perfil cronológico em relação às idades pode ser completamente alterado [6,9]. Outra possível fonte de falta de matriz estratigráfica é o fenômeno de colúvio. De acordo com os resultados, esta inversão ou oscilação ocorreu para distintas profundidades, porém a datação referente à superfície está em concordância com o valor esperado (idade mais jovem), como pode ser visto na Fig. 4a, correspondendo à cota topográfica Q<sub>9</sub>. Nas cotas Q<sub>13</sub> e Q<sub>21</sub>, verifica-se nítida tendência ascendente de idade com a profundidade (Figs. 4b e 4c).

A faixa entre 40 cm e 60 cm apresenta o mesmo intervalo de idade, exceto para a cota topográfica Q<sub>13</sub> que, como pode ser observado, sofreu um deslocamento homogêneo, com alguma flutuação, para todas as profundidades datadas.

Os dados apresentados são uma importante contribuição ao entendimento da frequência e magnitude da ocorrência de incêndios nos últimos 2400 anos na região de Manaus. O presente conjunto de datações, a nível de meso escala espacial (1700 m), permite dizer que, se em 1700 metros foram observados carvões correspondentes a eventos do Holoceno Superior, dentro dos primeiros 100 cm de profundidade, provavelmente estes eventos tiveram uma distribuição regional mais ampla.

As divergências em relação às idades de incêndios em vários sítios estudados na região Amazônica, correspondendo à fase climática do Holoceno superior (últimos 4000 anos AP) indicam que tais incêndios estão ligados a regimes climáticos locais [34]. Tais evidências ajudam a desmistificar a idéia de que a flo-

resta é fruto de uma estabilidade ambiental, e que o Holoceno (últimos 10000 anos) é um período climático também homogêneo [35]. Os presentes resultados, associados a outros estudos na região Amazônica que levaram à mesma faixa de idades, fornecem fortes indícios que os eventos de queima podem ter tido uma dimensão regional importante. Como exemplo podemos citar o trabalho de Absy [36], segundo a qual mudanças continentais ou regionais nas chuvas causaram a diminuição relativa nos níveis hídricos na bacia Amazônica e estudos palinológicos em cinco lagos de várzea que mostraram períodos secos em sedimentos do Holoceno Superior em 4000 BP, 2100 BP, 1500 BP, 1200 BP, 700 BP e um secundário em 400 BP. Meggers [10] verificou descontinuidade cultural na região amazônica nos períodos 1500 BP, 1000 BP, 700 BP e 400 BP. Os resultados do presente trabalho concordam também com estudos em sedimentos lacustres na Serra de Carajás [11], situados a mais de 1000 Km de Manaus, onde foram encontradas grandes concentrações de carvão na faixa de 400-500 BP, 700 BP e 1000 BP, correspondentes a uma parcela da faixa temporal encontrada neste trabalho.

É desejável estender o estudo nesta região, abrangendo uma distribuição espacial maior, com uso de metodologia semelhante ao presente trabalho, utilizando tradagens a fim de obter uma ampla distribuição espacial e temporal e aumentado a estatística de datações de carvões de solo na região. Um conjunto mais amplo de idades de carvões de solo nesta região permitirá uma análise regional dos efeitos. Embora a escassez de dados paleoecológicos na América do Sul não permita ainda delimitar com precisão a frequência e magnitude dos eventos secos, principalmente do Holoceno Superior, registros paleoclimáticos de ocorrência de climas secos neste período foram encontrados [4,5,6,10,34], assim como neste presente estudo.

## References

- [1] S. Bowman, *Radiocarbon Dating - Interpreting Past*, in, British Museum Publication Ltda, London (1990), 64 pg.
- [2] G.M. Santos, J.C. Acquadro, R.M. Anjos, P.R.S. Gomes, C. Tenreiro, R. Liguori Neto, U.Schnitter N.H. Medina, N. Carlin Filho, N.Added, A.M.M. Maciel, M.A.Rizzuto, M.M. Coimbra, C.R. Appoloni, *Rev.Fis. Aplic. e Inst.* **12**, 72 (1997).
- [3] G.M. Santos, J.C. Acquadro, R.M. Anjos, P.R.S. Gomes, C. Tenreiro, R. Liguori Neto, U.Schnitter N.H. Medina, N. Carlin Filho, N.Added, A.M.M. Maciel, M.A. Rizzuto, M.M. Coimbra, C.R. Appoloni, *Nuclear Instruments and Methods in Physical Research B* **123**, 34 (1997).

- [4] J.G. Saldarriaga and D.C. West, *Quaternary Research* **26**, 53 (1986).
- [5] R.L. Sanford, J.G. Saldarriaga, K.E. Clark, C. Uhl and R. Herrera, *Science* **277**, 358 (1985).
- [6] F. Soubies, *Cah. ORSTOM, sér Géologie* **1**, 133 (1979-1980).
- [7] G.T. Prance and H.O.R. Schubart, *Acta Amazônica* **7**, 567 (1977).
- [8] F. Bassini and P. Becker, *Biotrop* **22**, 420 (1990).
- [9] C. Uhl and D. Nepstad, *Alternativas a la deforestacion*, A. Anderson (ed.). Museu Goeldi and Fundacion Natura, Belem, (1990), p. 45-76.
- [10] B.J. Meggers, *Clim. Changes* **28**, 321 (1994).
- [11] R. C. Cordeiro, "Mudanças Paleoambientais e Ocorrência de Incêndios nos últimos 7400 anos", na região de Carajás, Pará. Dissertação de Mestrado da Universidade Federal Fluminense (1995).
- [12] P.M. Attiwill, *Forest Ecology and Management* **63**, 247 (1994).
- [13] A.W. Setzer, M.C. Pereira, *Ambio* **20**, 19 (1991).
- [14] P.M. Fearnside, N. Leal Jr. and F.M. Fernandes, *J. Geophys. Res.* **22**, 16733 (1993).
- [15] R.A. Houghton, *Ambio* **19**, 204 (1990).
- [16] P.V. Richards, *Tropical Rain Forest*, Cambridge Univ. Press, Cambridge, Mass (1952).
- [17] C. Uhl, J.B. Kauffman and D.L. Cummings, *Oikos* **53**, 176 (1988).
- [18] D. Nepstad, C.R. de Carvalho, E.A. Davidson, P.H. Jipp, P.A. Lefebvre, G.H. Negreiros, E.D. da Silva, T.A. Stone, S.E. Trumbore and S. Vieira, *Nature* **372**, 666 (1994).
- [19] B. Lim and H. Cachier, *Chemical Geology* **131**, 143 (1996).
- [20] R. Boulet, C.R. Pessenda, E.C. Telles and A. Melfi, *C.R. Acad. Sci. Paris t. 320* (1995), série IIa, 287.
- [21] K. Kobayashi, K. Yoshida, M. Imamura, H. Nagai, H. Yoshikawa, H. Yamashita, S. Okizaki and M. Honda, *Nucl. Instr. Meth. in Phys. Res. B* **29**, 173 (1987).
- [22] S.K. Gupta e H.A. Polach; *Radiocarbon Dating Practices at ANU Radiocarbon Laboratory*, in , Research School of Pacific Studies, ANU (1985).
- [23] K. Kobayashi, K. Yoshida, M. Imamura, H. Nagai, H. Yoshikawa, H. Yamashita, S. Okizaki and M. Honda, *Nucl. Instr. Meth. in Phys. Res. B* **29**, 173 (1987).
- [24] J.S. Vogel, J.R. Southon, D.E. Nelson and T.A. Brown, *Nucl. Instr. Meth. B* **5**, 289 (1984).
- [25] G. Bonani, J. Beer, H. Hofmann, H. Synal, M. Suter, W. Wolfli, C. Pfeleiderer, B. Kromer, C. Junghans and K. O. Munnich, *Nucl. Instr. Meth. In Phys. Res. B* **29**, 87 (1987).
- [26] L.K. Fifield, R.G. Creswell, M. di Tada, Y. Yokoyama and T. Esat., <sup>14</sup>C Measurements: January 1997, Research Report (1997), Australian National University.
- [27] W.F. Libby, *Radiocarbon Dating*, University of Chicago Press, Chicago and London (1955).
- [28] T. Nakamura and N. Nakai, *Mem. Geol. Soc. Jpn.* **29**, 83 (1988).
- [29] I.U. Olsson, *Radiocarbon Variations and Absolute Chronology*, John Wiley & Sons (ed.), Nobel Symposium, 12th Proc.(1970), 17.
- [30] H. Craig, *Geochimica et Cosmochimica Acta* **12**, 133 (1957).
- [31] M. Stuiver and H.A. Polach, *Radiocarbon* **19**, 355 (1977).
- [32] R.P. Beukens, *Radiocarbon dating beyond 50,000 years BP.*, in, R. Burleigh (ed.), *Progress in Scientific Dating Methods*. British Museum Occ. Papers 21 (1980), 7-21.
- [33] L. C. R. Pessenda, R. Aravena, A.J. Melfi, E.C. Telles, R. Boulet, E.P.E. Valencia, M. Tomazello, *Radiocarbon* **38**, 191 (1996).
- [34] M.L. Absy, *The Palynology of Amazonia: The History of the Forests as Revealed by the Palynological Record Key Environments*, Ghilleen T. Prance & Thomas E. Lovejoy (ed.), *Amazônia*, Pergamon Press, New York, (1984),72.
- [35] K. Suguio, M.L. Absy, J.M. Flexor, M.P. Ledru, L. Martin, A. Sifeddine, F. Soubies, B. Turcq, J.P. Ybert, *The Evolution of the Continental and Coastal Environments during the Last Climate Cycle in Brazil*, *Bol. IG-USP, Sér. Cient.* **24**, 27 (1993).
- [36] M.L. Absy, *A Palynological Study of Holocene Sediments in the Amazon Basin*, Tese de Doutorado, Universidade de Amsterdam (1979), 86 pag.