

EXPLORANDO OS LIMITES DA CIÊNCIA E TECNOLOGIA: A UTILIZAÇÃO DOS ISÓTOPOS DE ESTRÔNCIO NA RASTREABILIDADE DE VESTÍGIOS

EXPLORING THE LIMITS OF SCIENCE AND TECHNOLOGY: THE USE OF STRONTIUM ISOTOPES IN TRACING EVIDENCE

EXPLORANDO LOS LÍMITES DE LA CIENCIA Y LA TECNOLOGÍA: LA UTILIZACIÓN DE LOS ISÓTOPOS DE ESTRONCIO EN LA RASTREABILIDAD DEL ORIGEN DE RASTROS

Camilla Vasconcelos Kafino¹, Isabela Moreno Cordeiro de Sousa², Roberto Ventura Santos³

¹ Perita criminal federal graduada em Geologia pela Universidade de Brasília (2003), fez Especialização em Sensoriamento Remoto pela Universidade de Brasília (2005), Mestrado em Geologia pela Universidade de Brasília (2009) na área de Processamento de Dados Geológicos e Geologia Ambiental e atualmente é aluna de doutorado no Programa de Pós-Graduação das Ciências Ambientais da UnB (2020). Trabalha como Perita Criminal Federal na Polícia Federal desde 2007, atuando em perícias de meio ambiente, exames isotópicos, gemas, locais de desastres ambientais, extração mineral, desmatamento, entre outros. Foi chefe do Setor de Perícias de Meio Ambiente do Instituto Nacional de Criminalística (2019-2020). Atualmente é coordenadora técnica do Laboratório Nacional de Isótopos Forenses da Polícia Federal - LANIF - e foi responsável pela introdução do estudo dos isótopos radiogênicos no escopo do Laboratório.

Currículo Lattes: <http://lattes.cnpq.br/2045430301109602>

² Pesquisadora da Universidade de Brasília (UnB), possui graduação (2012), mestrado (2015) e doutorado (2019) em Geologia pela Universidade de Brasília. Atua principalmente nos temas: geoquímica, geologia isotópica e geocronologia, aplicados à evolução tectônica e à paleoceanografia. Colabora com a CPRM no estudo da evolução geológica e das coberturas sedimentares da Elevação do Rio Grande, com ênfase nos processos químicos que proporcionaram a formação de crostas ferromanganesíferas na região. Também colabora com projetos que estudam a evolução paleoproterozóica dos terrenos que compõem o embasamento da Faixa Brasília. Em 2018 participou como sedimentologista da expedição IODP 374 e atualmente estuda a dinâmica do Manto de Gelo da Antártica Ocidental do Neógeno ao Quaternário a partir da composição química e mineralógica de amostras coletadas na expedição. Foi servidora do quadro técnico da Universidade de Brasília, lotada no Laboratório de Microsonda Eletrônica, de 2016 a 2019. Tem experiência em microscopia eletrônica, microsonda eletrônica, ICP-MS, ICP-OES e IRMS.

Currículo Lattes: <http://lattes.cnpq.br/9246260422441819>

³ Pesquisador com graduação em Geologia pela Universidade de Brasília (1984), mestrado em Geologia Econômica e Prospecção Mineral pela Universidade de Brasília (1988) e doutorado em Geophysical Sciences pela University of Chicago (1993). Atualmente é professor Associado III da Universidade de Brasília. Tem experiência na área de Geociências, com ênfase em estratigrafia isotópica e estudos ambientais, atuando principalmente nos seguintes temas: isótopos de oxigênio e carbono, estratigrafia química e isotópica e geologia ambiental.

Currículo Lattes: <http://lattes.cnpq.br/4384542921487258>

RESUMO

O uso da razão isotópica de estrôncio para determinar a origem de materiais em diferentes ambientes tem se tornado cada vez mais comum desde suas primeiras aplicações em ecologia e arqueologia há quase quatro décadas. Essa técnica pode avaliar desde a mobilidade humana e animal em estudos de arqueologia, até a mobilidade e proveniência animal em ecologia, biologia, conservação e paleontologia, origem de produtos em ciência alimentar e ainda origem de indivíduos e vestígios ambientais em casos forenses. O uso do estrôncio em trabalhos forenses é relativamente recente tendo sido registrados trabalhos a partir da década de 1990.

Nos últimos anos, houve uma expansão da quantidade de projetos no Brasil aplicando essa metodologia, seguindo uma tendência mundial no uso da razão isotópica de estrôncio em trabalhos que buscam investigar a proveniência de materiais, em especial materiais biológicos. Portanto, é importante compreender a geoquímica do estrôncio e seu potencial de uso dentro da Ciências Forenses. Este artigo faz uma breve revisão dos fundamentos básicos da química do estrôncio e do uso das razões isotópicas deste elemento em diversas áreas da Ciências Forenses, especialmente para o estudo da origem de madeiras.

PALAVRAS-CHAVE: Estrôncio, razão isotópica, Ciências Forenses, proveniência, Geoquímica

ABSTRACT

The use of strontium isotopic ratio to determine the origin of materials in different environments has become increasingly common since its first applications in ecology and archaeology almost four decades ago. This technique can assess human and animal mobility in archaeological studies, as well as animal mobility and provenance in ecology, biology, conservation, and paleontology, origins of products in food science, and even origins of individuals and environmental traces in forensic cases.

In recent years, there has been an expansion in the number of projects in Brazil applying this methodology, following a worldwide trend in the use of strontium isotopic ratio in studies that seek to investigate the provenance of materials, especially biological materials. Therefore, it is important to understand the geochemistry of strontium and its potential use within Forensic Science. This article provides a brief overview of the basic fundamentals of strontium chemistry and of the use of the isotopic ratios of this element in various areas of Forensic Science, especially for the study of wood origin.

KEYWORDS: Strontium; Isotopic ratio; Forensic science; Provenance; Geochemistry

RESUMEN

El uso de la razón isotópica de estroncio para determinar el origen de materiales en diferentes ambientes se ha vuelto cada vez más común desde sus primeras aplicaciones en ecología y arqueología hace casi cuatro décadas. Esta técnica puede evaluar desde la movilidad humana y animal en estudios de arqueología, hasta la movilidad y procedencia animal en ecología, biología, conservación y paleontología, orígenes de productos en ciencia alimentaria e incluso orígenes de individuos y rastros ambientales en casos forenses.

En los últimos años, ha habido una expansión notable de proyectos en Brasil que aplican esta metodología, siguiendo una tendencia mundial en el uso de la razón isotópica de estroncio en trabajos que buscan investigar la procedencia de materiales, especialmente materiales biológicos. Por lo tanto, es importante comprender la geoquímica del estroncio y su potencial uso dentro de la Ciencia Forense. Este artículo realiza una breve revisión de los fundamentos básicos de la química del estroncio y cómo sus características pueden aplicarse en diversas áreas de la Ciencia Forense, especialmente para el estudio del origen de la madera.

PALABRAS CLAVE: Estroncio; Razón isotópica; Ciencias forenses; Procedencia; Geoquímica

INTRODUÇÃO

Desde suas primeiras aplicações em ecologia e arqueologia há quase quatro décadas (Ericson, 1985; Graustein e Armstrong, 1983), o uso da razão isotópica de estrôncio para indicar a proveniência de materiais biológicos vem se tornando cada vez mais comum. Nos últimos anos, houve uma expansão da quantidade de projetos no Brasil que aplicam essa metodologia, seguindo uma tendência mundial no uso da razão isotópica de estrôncio em trabalhos que buscam mostrar a proveniência de materiais, em especial nos materiais biológicos.

Essa técnica é capaz de avaliar a mobilidade humana e animal em arqueologia (Hedman *et al.*, 2018; Knipper, 2009; Madgwick *et al.*, 2019a; Schwartz *et al.*, 2021), a mobilidade e proveniência animal em ecologia, biologia, conservação e paleontologia (Brennan *et al.*, 2015; Copeland *et al.*, 2010; Koch *et al.*, 1995; Hamilton *et al.*, 2021; Lugli *et al.*, 2017; Vogel *et al.*, 1990), as origens de produtos em ciência alimentar (Di Paola-Naranjo *et al.*, 2011; Durante *et al.*, 2013; Vinciguerra *et al.*, 2015; Voerkelius *et al.*, 2013; *al.*, 2010) e as origens de indivíduos em casos forenses (Bartelink e Chesson, 2019; Degryse *et al.*, 2012).

O uso consolidado da técnica em casos forenses tem levado à ampliação do escopo de seu uso para além das áreas mais tradicionais das Ciências Forenses estendendo-se a áreas emergentes como a ambiental. Na última destaca-se a determinação de origem de vestígios ambientais como fauna e madeira, o que pode ter implicações importantes na elucidação de crimes ambientais e, conseqüentemente, na proteção da biodiversidade.

Com base nisso, torna-se fundamental compreender a geoquímica do estrôncio e seu potencial para as Ciências Forenses. Este artigo tem como objetivo apresentar uma breve revisão sobre os fundamentos básicos da química do estrôncio e como suas características podem ser aplicadas em diversas frentes da Ciências Forenses, com destaque para a aplicação dessa metodologia no estudo da origem de madeiras.

Estrôncio (Sr) - uma breve revisão

Segundo Odum (1988) dentre os 90 elementos químicos encontrados na natureza, algo em torno de 30-40 são essenciais aos organismos vivos. Elementos não essenciais também fluem na natureza, ligados a elementos essenciais. O estrôncio (Sr) é um destes elementos não essenciais que entra na vida dos organismos de diversas formas associado a outros elementos essenciais.

O estrôncio é um elemento químico que pertence ao grupo dos metais alcalino-terrosos, grupo IIA da tabela periódica. Com número atômico 38, possui dois elétrons de valência no orbital "s" e forma íons com carga $2+$: Sr^{2+} .

O raio iônico do íon Sr^{2+} é de 1,13 Å, o que é muito próximo ao raio do íon Ca^{2+} , que é de 0,99 Å. Isso torna possível a substituição do íon Ca^{2+} pelo íon Sr^{2+} nos retículos cristalinos de minerais como plagioclásio, apatita, sulfatos e carbonatos (calcita, dolomita e aragonita). No entanto, a habilidade do Sr^{2+} em substituir o Ca^{2+} é restrita, já que o Sr^{2+} tem preferência por sítios de coordenação octaédrica, enquanto os íons de Ca^{2+} preenchem sítios de coordenação hexa e octaédrica (Faure, 1986). O estrôncio forma poucos minerais próprios, dos quais os mais importantes são a estroncianita ($SrCO_3$) e a celestita ($SrSO_4$) (Bullen *et al.*, 1997).

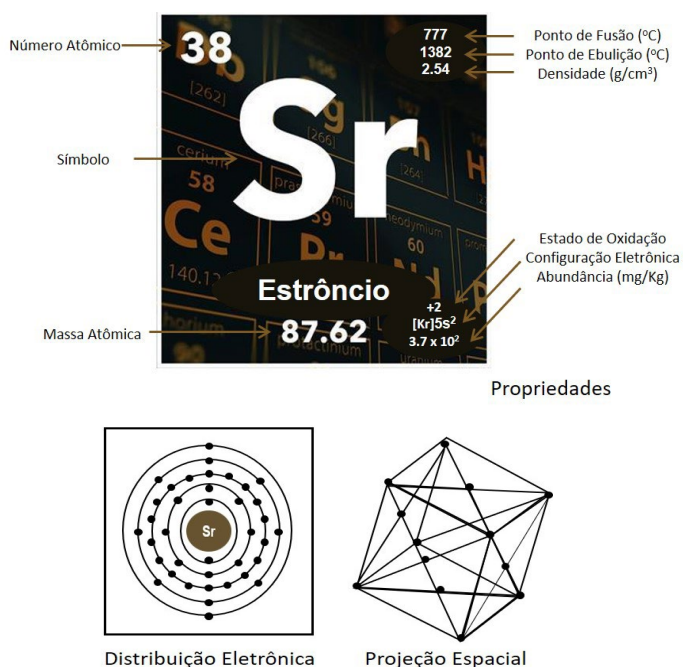
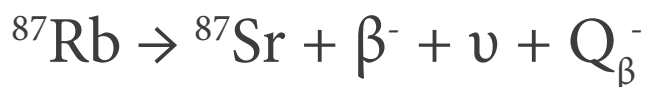


Figura 1 - Resumo esquemático das propriedades químicas e físicas do estrôncio. Modificado de Watts & Howe (2007) e Faure (1986).

O estrôncio tem quatro isótopos que ocorrem naturalmente – ^{84}Sr , ^{86}Sr , ^{87}Sr e ^{88}Sr . Os isótopos ^{84}Sr , ^{86}Sr e ^{88}Sr são estáveis e não radiogênicos, ou seja, não sofrem alterações e permanecem constantes na natureza. O isótopo estável mais abundante é o ^{88}Sr , com 82,62% do total de átomos de Sr. O único isótopo de estrôncio natural de abundância variável é o de massa 87, proveniente do decaimento do rubídio (^{87}Rb).

O rubídio (Rb) é um elemento químico raro na natureza que não forma nenhum mineral. Geralmente aparece substituindo o potássio (K) devido a similaridades entre os raios iônicos e as cargas de ambos. O Rb é um metal alcalino, do grupo IA da tabela periódica, e possui dois isótopos naturais: o ^{85}Rb com 72,16% de abundância e o ^{87}Rb com cerca de 27,83%. Este último é radioativo e decai através da emissão de uma partícula β^- formando ^{87}Sr , conforme a seguinte equação:



Onde ν é o antineutrino e o Q_{β}^- é a energia total do processo. Segundo Faure (1986), a constante de decaimento para esta reação é $\lambda = 1,42 \times 10^{-11} \text{ anos}^{-1}$. O tempo de meia-vida para esta reação é de 48,8 Ga ($T_{1/2} = 48,8 \times 10^9 \text{ anos}$). A razão $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ foi inicialmente utilizada em Geocronologia e é necessária para o cálculo das idades Rb-Sr. Nas rochas e minerais portadores de Rb, a idade é calculada em função da razão $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ e $^{87}\text{Rb}/^{86}\text{Sr}$. É essa mesma razão $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ que é utilizada também como traçador de proveniência em processos petrogenéticos, ambientais, arqueológicos e forenses.

Como a Terra é um sistema dinâmico e em evolução, o movimento e as estocagens de seus materiais afetam todos os processos físicos, químicos e biológicos. Os ciclos biogeoquímicos foram descritos por Limburg (2004) como

os movimentos ou ciclos de um determinado elemento através dos compartimentos terrestres (atmosfera, hidrosfera, litosfera e biosfera).

Os elementos que circulam pelos ciclos biogeoquímicos podem ser divididos em três grupos principais (Frei, 2012):

1. Os seis principais macronutrientes que formam a maioria dos compostos orgânicos – carbono (C), oxigênio (O), nitrogênio (N), hidrogênio (H), enxofre (S) e fósforo (P)
2. Outros macronutrientes, necessários em grandes quantidades pela maioria das formas de vida – potássio (K), cálcio (Ca), ferro (Fe) e magnésio (Mg)
3. Micronutrientes utilizados em quantidades muito pequenas pelos organismos – dentre os quais boro (B), cobre (Cu) e o molibdênio (Mo).

Os ciclos biogeoquímicos do estrôncio foram estudados inicialmente por Odum, em 1951. Neste trabalho, os ciclos globais do estrôncio foram resumidos sucintamente como um balanço de massa: o material que entra no oceano sedimenta-se no fundo, passa por diagênese, dando origem a rochas sedimentares e, eventualmente, ígneas e retorna à superfície continental por meio de vulcanismo e/ou tectonismo.

O estrôncio possui razões isotópicas muito bem conhecidas e não há evidências de fracionamento isotópico por processos físico-químicos e biológicos como é observado em elementos leves como o C, H, O, N e S.

Em rocha total, o teor de Sr pode chegar a valores tão altos quanto 2000 ppm em rochas calcáreas, mas em rochas graníticas situam-se em geral entre 100-400 ppm. Estes valores de concentrações são encontrados na literatura e não têm relação direta com os valores de suas razões isotópicas, conforme pode ser observado no esquema apresentado por Frei (2012).

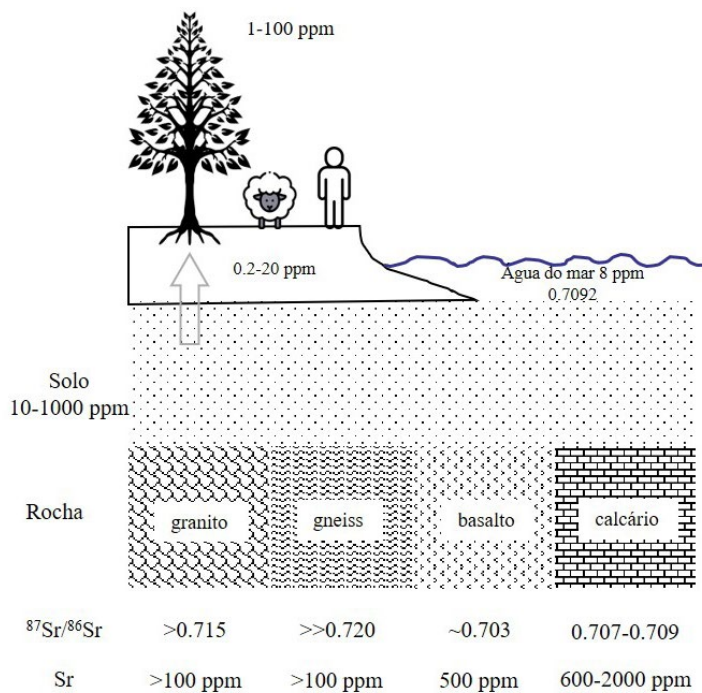


Figura 2 – Diagrama ilustrando as relações de estrôncio entre os compartimentos ambientais (adaptado de Frei, 2012).

O trabalho de Capo e colaboradores (1998) é uma referência no que diz respeito aos mecanismos que definem e explicam a disponibilidade do estrôncio no ambiente. Eles explicam como o estrôncio contido nas rochas é liberado por intemperismo. As rochas quando expostas à superfície (intemperismo) ou submetidas a processos de diagênese, sofrem decomposição de baixa temperatura, na qual ocorre facilmente a lixiviação do Sr. O estrôncio lixiviado é levado aos oceanos pelas águas de rios e de chuva e pela dissolução de rochas de encostas proximais. Uma pequena quantidade de Sr é também transferida diretamente dos oceanos para a atmosfera. Uma das principais vias de transferência ocorre por meio da evaporação da água do mar. Quando a água do mar evapora, ela forma gotículas de água salgada que contêm pequenas quantidades de sais, incluindo o estrôncio. Essas gotículas podem ser transportadas pelo vento para o interior do continente, onde podem se depositar na superfície terrestre ou serem incorporadas em nuvens. Quando essas

gotículas se depositam, o estrôncio é incorporado nos solos. Além disso, o estrôncio também pode ser transferido para a atmosfera por meio da ação de ondas e correntes oceânicas. À medida que as ondas quebram na praia, elas podem gerar aerossóis marinhos que contêm pequenas quantidades de sais, que podem conter estrôncio. Esses aerossóis são transportados pelo vento para o interior do continente e incorporados na atmosfera. Segundo Banner (2004), o estrôncio é um elemento não volátil e permanece nos oceanos durante o processo de evaporação. Assim, as águas das chuvas apresentam baixas concentrações de Sr, da ordem de ppb (parte por bilhão), sendo que as concentrações diminuem da costa em direção ao interior, assim como diminui o efeito dos sprays oceânicos. A crosta continental (enriquecida em ^{87}Sr) é fonte de parte do estrôncio dissolvido nos oceanos, enquanto o manto superior libera o estrôncio principalmente por meio da atividade hidrotermal nas cadeias meso-oceânicas e pelo intemperismo submarino dos basaltos. A maneira como ocorrem estas reações químicas na interface solução-mineral é que vai ser responsável pela maneira como o estrôncio será adicionado ao ciclo hidrológico.

Nos sistemas portadores de Rb, a razão $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ aumenta continuamente com o tempo. Esta razão em um mesmo tipo de rocha ígnea e de mesma idade não varia senão ao redor de 3% em média (valores oscilam entre 0,740 e 0,702). Nas rochas máficas (basaltos em geral) em que o teor de Rb é baixo e há um alto teor de Sr, a composição isotópica é bastante uniforme, variando de 0,702 a 0,708. Nos granitos e em outros tipos de rochas félsicas, as razões isotópicas podem variar numa faixa muito mais ampla, algo em torno de 0,705 a 0,850 a depender da idade e razão Rb/Sr (Allègre, 2008). A Terra como um todo tem uma razão $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ atual de cerca de 0,7047 tendo partido de uma razão inicial estabelecida como sendo da ordem de 0,699 há mais ou menos 4,5 Ga (idade inferida para o planeta Terra).

Segundo Calado (2008), devido às distintas assembleias mineralógicas, a crosta e o manto apresentam

variadas razões Rb/Sr. As rochas mais antigas enriquecidas em Rb, como granitos pré-cambrianos, apresentam razões $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ muito altas em comparação com rochas vulcânicas recentes, empobrecidas em ^{87}Sr .

Desse ponto de observação nota-se que a razão $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ dos materiais é função da idade e da razão Rb/Sr das rochas e de seus minerais. A equação que rege a evolução do Sr no tempo geológico, em uma amostra, é a seguinte:

$$^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr} (\text{amostra}) = ^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr} (\text{inicial}) + ^{87}\text{Rb}/^{86}\text{Sr} (e^{\lambda t} - 1)$$

A inclinação desta reta é função do tempo e depende da razão $^{87}\text{Rb}/^{86}\text{Sr}$ da amostra. A linha de evolução do Sr no tempo retrata o aumento do isótopo ^{87}Sr radiogênico presente nas rochas, nos minerais ou em qualquer outro reservatório geoquímico.

Na biosfera, os valores de isótopos de estrôncio variam em relação à composição química do solo, que é, por sua vez, relacionada à idade e à composição da geologia subjacente e estas variações fazem o seu caminho na cadeia alimentar iniciando com as plantas (Graustein, 1989; Åberg, 1995).

O solo é um sistema portador de Sr originário de um conjunto de processos que envolvem intemperismo e alteração de rochas pré-existentes, seguidos ou não de erosão, deposição e edafização. Assim, solos autóctones (formado *in situ*) podem ter assinatura isotópica característica e representativa da fonte original. Materiais de origem sedimentar e solos alóctones evidentemente irão apresentar uma assinatura isotópica mais complexa de ser interpretada.

Na dinâmica de superfície, a vegetação remove estrôncio disponível nos solos através de trocas complexas na interface mineral-solução. A disponibilidade de Sr nos solos pode ser reabastecida pela taxa de intemperismo dos minerais portadores de Sr ou pela fonte atmosférica. As trocas complexas representam reservatórios de íons atraídos pelas cargas negativas da matéria orgânica e

argilominerais e as soluções representam água e íons atraídos pela ação de capilaridade dos poros nos solos (Calado, 2008).

De acordo Stewart e colaboradores (1998), dois reservatórios geoquímicos de trocas iônicas ocorrem em solo saturado. O primeiro inclui íons em solução e depende da composição mineralógica do solo, o segundo inclui íons adsorvidos aos solos provenientes da solução. Portanto, minerais secundários, como argilominerais e carbonatos pedogênicos, têm composição isotópica que reflete materiais parentais, porém modificadas pela diferença da ação intempérica de fontes externas como poeira e precipitação. As concentrações de Sr no solo ficam em torno de 0,2 a 20 ppm e os processos biológicos que envolvem o metabolismo animal ou vegetal não ocasionam fracionamento isotópico.

Como já foi mencionado, as composições isotópicas de Sr nos argilominerais formados no manto de alteração dependem da natureza da rocha fonte. Sendo assim, argilominerais formados da mesma rocha fonte irão apresentar razões $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ similares e confirmarão a uniformização isotópica de Sr em argilominerais cogenéticos. Minerais em perfis de intemperismo esforçam-se para o equilíbrio químico com o fluido intersticial, e cada equilíbrio, em particular o isotópico, pode apenas ser alcançado em pequenas escalas (Calado 2008).

A suscetibilidade mineral das rochas ao intemperismo e os diferentes tipos de rochas deverão mudar as composições isotópicas dos solos continuamente a jusante devido à mistura de águas provenientes de diferentes tributários, às águas subterrâneas e/ou ao escoamento superficial.

A vegetação terrestre será dominada pelo Sr da composição isotópica de cátions lábeis no solo. O estrôncio está presente na vegetação em níveis de alguns ppm nas raízes e folhas até 0,2% em algumas amostras de madeira (Graustein, 1989; Gosz *et al.*, 1983; Åberg *et al.*, 1990; Miller *et al.*, 1993).

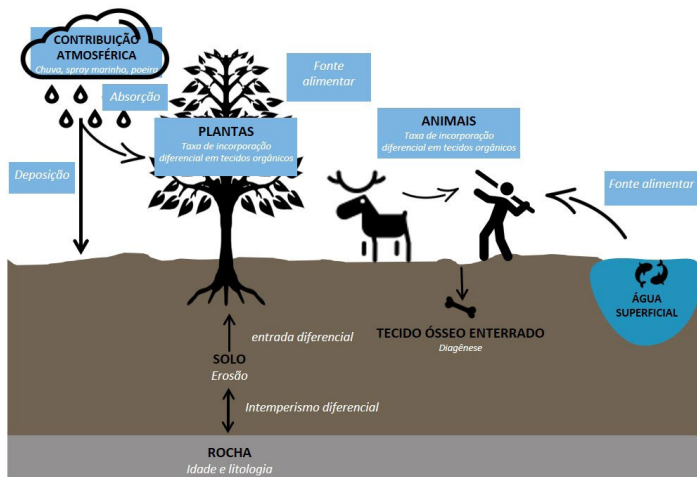


Figura 3 - Ciclo biogeoquímico do estrôncio (adaptado de Bataille *et al.*, 2020)

O uso dos isótopos de Sr como traçador de origem

O sistema Rb-Sr é muito bem compreendido por causa de sua extensa aplicação nos estudos de geocronologia e existe uma grande base de dados para as estimativas da razão $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ de potenciais fontes para os sistemas ecológicos (Faure e Powell, 1972; Graustein, 1989). Se Rb e Sr são incorporados a um mineral ou rocha em sua formação e o sistema permanece fechado em relação a esses elementos, então a quantidade de ^{87}Sr aumenta com o tempo à medida que o ^{87}Rb radioativo decai; as quantidades dos isótopos ^{84}Sr , ^{86}Sr e ^{88}Sr permanecem constantes. Portanto, rochas mais antigas, em geral, terão maior razão $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ do que as mais jovens com a mesma relação Rb/Sr inicial. Sobre tempo geológico, rochas de uma determinada idade compostas por minerais com alta razão Rb/Sr, por exemplo, granitos na crosta continental, desenvolverão uma razão $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ mais alta do que rochas com uma razão Rb/Sr mais baixa, por exemplo, basalto oceânico. Assim, as relações da razão $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ em materiais podem ser lidas como indicadores de origem geoquímica.

Por analogia, a razão $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ medida em qualquer tipo de amostra reflete apenas variações na quantidade de ^{87}Sr radiogênico presente na amostra, porque é uma função de sua fonte. O resultado disso é que a composição isotópica

de estrôncio de uma amostra guarda informações sobre proveniência (ou interações geológicas) não obliterada por variações de temperatura local ou processos biológicos internos.

Para usar os isótopos de estrôncio como um traçador em ecossistemas o ideal é que a composição de todas as fontes de estrôncio para o sistema e a extensão da variação isotópica das fontes individuais sejam determinadas, essa é uma condição primordial de uso do sistema. Idealmente, para caracterizar o sistema solo-vegetação é necessário determinar a composição isotópica do material parental do solo (rocha + solo), da chuva local (e da poeira) e das águas subterrâneas e superficiais que fazem contato com aquele solo. Isso exige um entendimento da geoquímica do ciclo do Sr e dos processos de geração das razões isotópicas de estrôncio e dos padrões observados na natureza (vide Figura 3 e capítulo Estrôncio (Sr) - uma breve revisão).

Isso fornece informações sobre os processos terrestres que afetam o quantitativo de estrôncio e outros elementos. A faixa de variação isotópica de Sr em cada componente é quem vai determinar a resolução do método.

Como primeira aproximação, o conhecimento da geologia local pode ser usado para estimar a faixa de variação da razão $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ de materiais de origem em uma área específica. E uma vez que os isótopos de estrôncio não são fracionados por processos biológicos; portanto, as razões $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ da vegetação refletem as fontes de Sr (e outros nutrientes) do ambiente local.

Uma forma de usar a razão $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ para determinar origem de um material é comparar o resultado obtido para a amostra com um mapa de distribuição de variação isotópica. Esse tipo de abordagem tem motivado alguns autores a mapear as variações isotópicas do estrôncio em vastas áreas territoriais (Bowen, 2010; Bowen *et al.*, 2009, Bataille e Bowen, 2012, Bataille *et al.*, 2012, Bataille *et al.*, 2014; Santos *et al.*, 2015) possibilitando assim relacionar a composição isotópica desse elemento com

a origem geográfica de um dado material. Esses mapas são geralmente chamados de *isoscapes*, uma junção das palavras *isotope* (isótopo) e *landscape* (paisagem, terreno), (Bowen *et al.*, 2009; Bowen *et al.*, 2010; Bowen, 2010) e existem diversas formas de desenvolvê-los. Alguns estudos iniciais usaram $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ da rocha para estimar os valores e distribuições de $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ e essa aproximação já permite fazer várias inferências de origem (Beard & Johnson, 2000). No entanto, para resultados mais acurados é necessário uma camada complementar de informação para uso direto de atribuição com uma *isoscape* de estrôncio que são os dados de estrôncio biodisponível que é a razão $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ disponível no solo e que é incorporada aos tecidos das plantas (Vitousek *et al.*, 1999; Hamilton *et al.*, 2019).

Mesmo com a grande utilidade da análise de isótopos de estrôncio na proveniência materiais biológicos, bem como um número crescente de *isoscapes* regionais e globais (Kootker *et al.*, 2016; Emery *et al.*, 2018; Adams *et al.*, 2019; Bataille *et al.*, 2020; Hedman *et al.*, 2018; Ladegaard-Pedersen *et al.*, 2020; Pacheco-Forés *et al.*, 2020; Scaffidi e Knudson, 2020; Snoeck *et al.*, 2020; Lugli *et al.*, 2022), os desafios permanecem no seu uso para estabelecer proveniência (Ascough *et al.*, 2018; Holt *et al.*, 2021). As principais questões ainda a serem enfrentadas nos trabalhos com os isótopos de estrôncio e seu uso para atribuição de origem são as seguintes:

1. Amostragem: o uso de arquivos de estrôncio específicos para a construção de *isoscapes*;
2. Mapeamento e modelagem: métodos para transformar as razões $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ em *isoscapes* utilizáveis e por último,
3. Interpretação: refinar a proveniência comparando novos resultados com os *isoscapes* existentes.

Hoje no Brasil, a aplicação da razão isotópica de estrôncio para fins de atribuição de origem vem ganhando espaço especialmente na área ambiental, na arqueologia e nas Ciências Forenses. Já existem trabalhos desenvolvidos para atribuição de fauna (Pouilly *et al.*, 2014; Pereira *et al.*, 2019), para aplicação em casos forenses de identificação

humana (Tinoco *et al.*, 2021) e segue em andamento o desenvolvimento de um estudo sobre a aplicação da técnica isotópica de estrôncio na atribuição de origem de madeira, liderado pelos autores do presente artigo.

No mundo, alguns exemplos onde essa técnica foi utilizada com sucesso foi na análise da proveniência de florestas de coníferas arqueológicas no sudoeste dos Estados Unidos, onde estudos iniciais em geoquímica de proveniência de madeira foram realizados (Graustein e Armstrong, 1983; Gosz e Moore, 1989; English *et al.*, 2001; Rich *et al.* 2016). Para reforçar a importância dessa metodologia, são exemplificados dois trabalhos anteriores que obtiveram sucesso na atribuição de madeira com o uso da razão isotópica de estrôncio.

O trabalho de English e colaboradores (2001) para determinar a proveniência de madeiras arqueológicas em Chaco Canyon, Novo México, mostrou que as razões isotópicas de Sr em árvores modernas apresentam pouca dispersão entre árvores de uma mesma espécie ou de espécies diferentes em um mesmo local, mas as razões isotópicas de $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ da madeira estudada diferem substancialmente entre as três cadeias de montanhas dadas como supostas origens para o material, ou seja, variam conforme o substrato geológico, sendo possível assim fazer uma correlação de origem para cada madeira analisada no sítio arqueológico. O valor obtido da razão isotópica de $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ para uma amostra de madeira analisada era comparado com os valores dos três possíveis locais de origem e assim se determinava a proveniência da amostra.

Recentemente, o trabalho de Rich *et al.* (2016) teve como objetivo investigar a viabilidade de utilizar a razão isotópica de estrôncio ($^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$) para determinar a origem geográfica da madeira de cedro do Líbano (*Cedrus libani*) na região leste do Mediterrâneo. Foram coletadas amostras de madeira de cedro do Líbano em diferentes locais da região e a razão isotópica de estrôncio foi analisada. Os dados foram usados para criar uma *isoscape* da variação espacial da razão isotópica de estrôncio na região leste do Mediterrâneo. A análise dos dados de *isoscape* permitiu

a identificação da origem geográfica das amostras de madeira com alta resolução espacial, ou seja, alta precisão.

Essa técnica pode ser útil em casos forenses, como a determinação da proveniência de madeiras oriundas de crimes ambientais como desmatamento ou extração ilegal, como ocorre na casuística da Polícia Federal. A análise das razões $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$, especialmente quando combinada com outras técnicas analíticas, pode ser usada para refutar as proveniências alegadas de uma amostra de madeira como também pode ser usada para atribuir origem para esse material, a depender do caso em tela.

CONCLUSÕES E PERSPECTIVAS FUTURAS

Esse artigo buscou revisar e compilar a base científica que sustenta o uso da razão isotópica de estrôncio como ferramenta para rastreabilidade de materiais com o intuito de facilitar a consulta dessa base teórica. A técnica de isótopos de estrôncio tem sido amplamente utilizada nas Ciências Forenses mundo afora para determinar a origem geográfica de materiais e indivíduos desconhecidos, uma vez que a razão $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ é um indicador confiável de proveniência de materiais porque reflete as variações na quantidade de ^{87}Sr radiogênico presente na amostra, que é uma função de sua fonte.

No Brasil já existem estudos sobre fauna, casos forenses de identificação humana e avança na os primeiros passos foram dados na utilização dessa metodologia para casos forenses envolvendo origem de madeira. Os estudos preliminares têm demonstrado alta eficácia na atribuição de origem para esse material e seu potencial para combater o comércio ilegal dessa matéria-prima.

Em suma, o uso dos isótopos de estrôncio como traçador de origem de vestígios é uma ferramenta promissora para as Ciências Forenses. Essa técnica pode fornecer informações valiosas sobre a origem geográfica de materiais relacionados a crimes ajudando a desvendar casos e a combater práticas criminosas, trazendo luz para essa pergunta que ainda é tão complexa de ser respondida

pela Perícia Criminal que trata da origem de um vestígio, especialmente ao combinar essa técnica com outras técnicas forenses disponíveis.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

Åberg, G. (1995). Biodiversity, ecosystem function, and trophic interactions. *Marine Ecology Progress Series*, 118, 275-282.

Åberg, G., Jansson, M., & Jonsson, L. (1990). Variation in size and shape of *Fucus vesiculosus* (Phaeophyta) blades along a salinity gradient. *Journal of Phycology*, 26(3), 390-396.

Adams, J., Drennan, R., and Gell-Mann, M. (2019). Provenance of prehistoric obsidian artifacts from the Middle East and eastern Mediterranean using trace element chemistry and Sr isotopes. *Journal of Archaeological Science: Reports*, 23: 730-744.

Ascough, P. L., Church, M. J., Cook, G. T., Dunbar, E., Gestsdóttir, H., Maden, C., *et al.* (2018). Radiocarbon reservoir effects in human bone collagen from northern Iceland. *Journal of Archaeological Science*, 20: 231-244.

Bataille, C., Bowen, G. J., Chikaraishi, Y., France-Lanord, C., Fourel, F., Hatch, K. A., *et al.* (2012). The framework of a "continental isotopic baseline" for future studies in ecology, paleoecology, and evolution. *PLoS ONE*, 7: e41992.

Bataille, C., and Bowen, G. J. (2012). Mapping $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ variations in bedrock and water for large scale provenance studies. *Chemical Geology*, 304-305: 39-52.

Bataille, C., Bowen, G. J., Balter, V., and Koch, P. L. (2014). Dietary strategies of some modern primates inferred from analyses of site-specific nitrogen isotopes in hair keratin. *Journal of Human Evolution*, 71: 83-88.

Bataille, C., von Holstein, I. C. C., Laffoon, J. E., Willmes, M., Liu, X. M., and Davies, G. R. (2020). Developing a global bioavailable strontium isoscape for archaeological human migration studies. *Scientific Reports*, 10: 1-11.

- Bataille, C. P., Brennan, S. R., Hartmann, M., Moeller, H. V., Wooller, M. J., & Zazula, G. D. (2020). An isotopic investigation into the origins of Arctic ground squirrels in the Klondike region of Yukon Territory, Canada. *Quaternary Science Reviews*, 230, 106170.
- Banner, A. (2004). The role of communication in ensuring success in large software projects. *IEEE Transactions on Professional Communication*, 47(2), 115-124.
- Bartelink, E.J. e Chesson, L.A. (2019). Strontium isotope analysis in forensic science: a review. *Journal of Forensic Sciences*, 64(1), 3-18.
- Blum, J. D., Taliaferro, A. R., and Weisse, M. T. (1993). Variation in Sr isotope ratios in freshwater mussels: Implications for studies of sediment provenance and aquatic ecology. *Geology*, 21: 543-546
- Bowen, G. J. (2010). Spatial analysis of the intra-tooth variation of stable isotope ratios in herbivorous mammalian tooth enamel. *Journal of Archaeological Science*, 37: 573-578.
- Bowen, G. J., Ehleringer, J. R., Chesson, L. A., and Stange, E. (2009). Stable isotope ratios of tap water in the contiguous United States. *Water Resources Research*, 45: 1-16.
- Bowen, G. J., West, J. B., Cerling, T. E., and Ehleringer, J. R. (2010). Stable isotope ratios of tap water in the United States. *Water Resources Research*, 46: 1-12.
- Brennan, S.R., O'Connell, T.C. e Horn, C. (2015). Mapping provenance in animal husbandry systems: an isotopic approach. *Rapid Communications in Mass Spectrometry*, 29(5), 425-432.
- Bullen, T. D., White, A. F., Schulz, M. S., & Peterson, M. L. (1997). The behavior of strontium isotopes in weathering environments. In *Isotope tracers in catchment hydrology* (pp. 419-445). Elsevier.
- Calado, L. (2008). Assessing the impact of a marine protected area on small-scale fisheries in Portugal. *Marine Policy*, 32(5), 772-778.
- Capo, R. C., Stewart, B. W., Chadwick, O. A., & Amundson, R. G. (1998). Source, transport, and delivery of macronutrients, carbon, and nitrogen to the coastal zone: An overview of the European Regional Seas Ecosystem Approach (ERSEA). *Estuaries*, 21(4), 634-644.
- Clemens, S.C., Murray, D.W., & Prell, W.L. (1993). Nonstationary processes of the Quaternary tropical Pacific: An isoleucine epimerization time series from Site 846. *Paleoceanography*, 8(5), 645-668.
- Copeland, S.R., Sponheimer, M., de Ruiter, D.J., Lee-Thorp, J.A. e Codron, D. (2010). Strontium isotope ratios ($^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$) of tooth enamel: a comparison of solution and laser ablation multicollector inductively coupled plasma mass spectrometry methods. *Rapid Communications in Mass Spectrometry*, 24(19), 2817-2822.
- Degryse, P., Janssens, K., Haneca, K., Smets, E., Jacobs, P. e Vanhaecke, F. (2012). Strontium isotope analysis on cremated human remains from the Merovingian cemetery of Broechem (Belgium) suggests a considerable mobility of the population during the 7th century AD. *Journal of Archaeological Science*, 39(6), 1848-1855.
- Di Paola-Naranjo, R.D., León-Rojas, J.M., Trujillo-Aguilera, J.G., García-Pérez, M.A. e Smith, R.I. (2011). Determination of the geographical origin of honey by strontium isotope ratio analysis. *Food Chemistry*, 127(2), 540-544.
- Durante, C., Bontempo, L., Camin, F., Larcher, R. e Perini, M. (2013). Determination of geographical origin of European beef by stable isotope ratios (C, N, S) and trace elements. *Food Chemistry*, 141(1), 774-780.

- Emery, K. F., Bowen, G. J., and Frantz, B. R. (2018). Strontium isotopes and human mobility in prehistoric Georgia (Caucasus). *Journal of Archaeological Science: Reports*, 21: 227-239.
- Ericson, J.E. (1985). Radiogenic isotopes: tracers of sedimentary processes. *Reviews of Geophysics*, 23(4), 391-414.
- Faure, G. (1986). *Principles of isotope geology* (2nd ed.). Wiley.
- Faure, G., & Powell, J. L. (1972). *Strontium isotope geology*. Springer-Verlag.
- Gosz, J. R., Likens, G. E., Borman, F. H., & Ryan, D. F. (1983). The ecosystem concept: Some current issues. In D. Duvigneaud, R. Scalan, & G. Van der Steen (Eds.), *Perspectives in ecological theory* (pp. 199-214). Springer.
- Graustein, W. C. (1989). The natural abundance of ^{15}N in the terrestrial biosphere. In R. W. Rundel, J. R. Ehleringer, & K. A. Nagy (Eds.), *Stable isotopes in ecological research* (pp. 68-90). Springer.
- Graustein, W.C. e Armstrong, R.L. (1983). Sr isotope tracing of sources of soil water utilized by plants. *Chemical Geology*, 39(1-2), 141-159.
- Hamilton, J.G., Franco, M.O., Partlow, J.P. *et al.* (2019). Variation of bioavailable strontium isotopes ($^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$) in a tropical landscape: Effects of bedrock geology, topography, and vegetation. *Chemical Geology*, 526, 12-24.
- Hamilton, P. B., Mallegowda, D., and Bhat, S. K. (2019). Use of strontium isotopes for the sourcing of agricultural products: A study in the Kaveri River Basin, India. *Science of the Total Environment*, 666: 178-185.
- Hamilton, S.L., Brazier, J.D., O'Connor, T.P., Romanek, C.S., Kahler, R.A. e Vander Zanden, M.J. (2021). Migration in Great Lakes siscowet lake trout (*Salvelinus namaycush siscowet*): integrating strontium isotopes, telemetry, and bioenergetics. *Canadian Journal of Fisheries and Aquatic Sciences*, 78(1), 86-96.
- Hedman, K.M., Laffoon, J.E., Eerkens, J.W., *et al.* (2018). Isotopic evidence for residential mobility of Classic Period (A.D. 250-950) inhabitants of the Tierra Caliente, Michoacán, Mexico. *PLoS ONE*, 13(9), e0202636.
- Hedman, K.M., DePaolo, D.J., Guo, Y., Sperling, E.A., Hartman, G., Cleland, T.P., Aitchison, J.C., Hodgins, G.W.L. e Orland, I.J. (2018). Isotopic evidence for the mobility of Late Bronze Age craftworkers between the Near East and Crete. *Journal of Archaeological Science: Reports*, 17, 583-593.
- Holt, E., Ascough, P., Cook, G. *et al.* (2021). A multi-isotope approach to identifying mobility and migration in the Viking Age using hair and bone. *Journal of Archaeological Science*, 128, 105295.
- Knipper, C. (2009). Mobility and social differentiation in Bronze Age Bavaria: strontium isotope analysis of archaeological human remains from the Inn valley. *Journal of archaeological science*, 36(3), 846-857.
- Koch, P. L., Tuross, N., & Fogel, M. L. (1995). The effects of sample treatment and diagenesis on the isotopic integrity of carbonate in biogenic hydroxyapatite. *Journal of Archaeological Science*, 22(6), 685-695.
- Kootker, L. M., Grupe, G., & Schoop, U. D. (2016). Cattle mobility in prehistoric Europe during the Bronze and Iron Ages. *Journal of Archaeological Science*, 66, 10-22.
- Ladegaard-Pedersen, P., Frei, K. M., Frei, R., Mannering, U., Allentoft, M. E., & Kristiansen, K. (2020). Investigating dietary patterns and inhabitation at a Viking Age settlement: the Isotope Project at West Heslerton. *Journal of Archaeological*

Science, 124, 105254.

Lugli, F., Boschetti, C., Paganelli, F., & Freguglia, P. (2022). Investigating the provenance of marble architectural elements of the Aniene Valley (Central Italy) through multi-isotope (Sr, C, O) analysis. *Journal of Archaeological Science*, 137, 105303.

Madgwick, R., Rira, M., & Mulville, J. (2019a). Investigating mobility and diet in the eastern African Rift Valley using isotope analysis of pastoralist skeletal material from the Dendi region, Ethiopia. *PloS one*, 14(10), e0222926.

Miller, K. R., Kettler, R. M., & Ostrom, P. H. (1993). A continuous-flow isotope-ratio mass spectrometric method for carbon and nitrogen stable isotopes in dissolved organic carbon. *Limnology and Oceanography*, 38(1), 174-178.

Pacheco-Forés, J. L., López-Costas, O., Gómez-Tubío, B., & Ayán-Vila, X. (2020). Sr and Nd isotopic characterization of ancient ceramic building materials from NW Spain. *Journal of Archaeological Science: Reports*, 34, 102624.

Rich, S., Manning, S. W., Degryse, P., Vanhaecke, F., & van Lerberghe, K. (2016). Provenancing East Mediterranean cedar wood with the $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ strontium isotope ratio. *Archaeological and Anthropological Sciences*, 8(3), 467-476. <https://doi.org/10.1007/s12520-015-0242-7>

Santos, R. V., Albuquerque, M. C. M., Valencia, E. P., Fagundes, V., & Oliveira, S. M. B. (2015). Provenance of ceramic sherds from a shell mound (sambaqui) site in southeastern Brazil: an interdisciplinary approach using XRF and Sr isotopes. *Journal of Archaeological Science: Reports*, 2, 255-263.

Scaffidi, B. K., & Knudson, K. J. (2020). Spatiotemporal variability in strontium isotope ratios ($^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$) across Ecuadorian soils: Implications for bioarchaeological research. *Journal of Archaeological Science: Reports*, 33, 102556.

Schwartz, A. H., Knudson, K. J., & Price, T. D. (2021). Mobility in Classic Maya politics: Strontium isotope analysis of human and faunal remains from Copan, Honduras. *Journal of Anthropological Archaeology*, 64, 101272.

Vogel, J. C., Eglinton, B., & Auret, J. M. (1990). Isotope fingerprints in elephant bone and ivory. *Nature*, 346(6286). <https://doi.org/10.1038/346747a0>.

Watts, P., & Howe, A. (2007). *The periodic table book: A visual encyclopedia of the elements*. DK Publishing.