Universidade de São Paulo
Instituto de Física

Estudo dos centros luminescentes de cristais de
quartzo aplicados à datação de sedimentos por
Luminescência Opticamente Estimulada

René Rojas Rocca

Orientadora: Profa. Dra. Sonia Hatsue Tatumi

Tese de doutorado apresentada ao Instituto de
Física para a obtenção do título de Doutor em
Ciências

Banca Examinadora:

Profa. Dra. Sonia Hatsue Tatumi (UNIFESP)
Profa. Dra. Ana Regina Blak (IFUSP)
Profa. Dra. Marcia Carvalho de Abreu Fantini (IFUSP)
Prof. Dr. Marcelo Baptista de Freitas (UNIFESP)
Prof. Dr. Casimiro Sepúlveda Munita (IPEN)

São Paulo
2012

O senhor é meu pastor, nada me faltará.

*A minha mãe
Basilina Rocca J.
o motor de minha
vida.*

Agradecimentos

Ao maravilhoso Deus, pela graça da vida, saúde e por todas as bênçãos recebidas.

À minha família, a qual me ensinou a seguir o caminho reto e a justiça. A minha mãe Basília que me ensinou os valores morais, a lutar contra os obstáculos, vencê-los e seguir em frente. Às minhas irmãs Edith e Rosa que durante minha ausência alegram e cuidam de minha mãe.

À minha orientadora Sonia Hatsue Tatumi pela amizade, confiança, dedicação e orientação na presente tese.

Ao Prof. Dr. Shigueo Watanabe, pelos aconselhamentos na melhoria desta tese e pela amizade brindada.

Aos companheiros de Grupo: Nilo, Renata, Jessica, Lucas, Flavia, pelo apoio moral e científico, tão importantes durante o estudo.

Aos meus colegas e amigos José Francisco, Katia, Flávia, Rafaella, Elcio, Davinson, e Juan pela amizade e inúmeras horas de discussão científica.

Aos engenheiros do CTR-IPEN-SP, Elizabeth Somessari Ribeiro e Carlos Gaia da Silveira pela paciência e colaboração nas inúmeras vezes que foram necessárias as irradiações das amostras.

À CAPES pelo auxílio financeiro.

À Edna Toledo, pela amizade, apoio e guia para vencer diversos obstáculos durante minha estadia na USP.

Ao pessoal técnico e administrativo do DFN e da CPG.

A meus amigos do Perú que me brindaram com sua amizade, conselhos e palavras de incentivo mesmo à distância.

À Daniela de Passos Lobo, família Lobo e Elias Sanchez, pela amizade e convivência nestes anos.

À *tia* Creusa, Dimas, Solange, Jethro, Stephanie, Emillie pela amizade e muitos momentos de alegria compartilhados durante todos estes anos.

Aos meus amigos, Leandro e Priscila, pela amizade brindada.

Aos meus amigos da republica Bassiro, Bruno, Riis, Flavia, Rachel, Tayran, Juliano, Jorge, Michelle, Matheus, Tiago, Leandro, Lucas, Wagner, etc.

Resumo

O presente trabalho tem como objetivo principal o estudo da Termoluminescência (TL) e a Luminescência Opticamente Estimulada (LOE) de cristais de quartzo retirados de sedimentos localizados no litoral do Estado do Maranhão.

Foi efetuada uma análise do comportamento da TL e da LOE do quartzo em relação à irradiação com radiação gama e beta, pré-aquecimentos e exposição à luz solar. Esta análise foi feita visando comparar os resultados obtidos por TL e LOE para aplicação na datação de cristais de quartzo. Os centros paramagnéticos da amostra foram analisados e identificados através de medidas de Ressonância Paramagnética Eletrônica (RPE), uma correlação dos centros de TL e LOE foi encontrada.

Na datação por grão único observamos um comportamento inesperado, sendo um indício de que os centros responsáveis pela TL e a LOE não são os mesmos. As idades obtidas por LOE dependem apenas dos grãos que têm maior intensidade, por outro lado idades obtidas por TL resultam da contribuição de todos os grãos. As medidas de Difração de Raios-X (DRX), feitas no Laboratório Nacional de Luz Sincrotron (LNLS), confirmaram que os grãos eram de quartzo apesar de apresentarem propriedades de emissão LOE diferentes, sugerindo que essas propriedades estão relacionadas às impurezas e defeitos pontuais intrínsecos de cada grão.

Foram observados os sinais de RPE correspondentes ao quartzo e usando microondas com uma potência de 0,161 mW conseguiu-se isolar o sinal do centro E'_1 do quartzo. Observou-se que este centro cresce quando aquecido de 120 até 300 °C e para tratamentos acima de 300 °C até 450 °C ele decresce, podendo ser relacionado com os picos TL de altas temperaturas. As medidas de RPE, em baixa temperatura, mostraram a presença dos centros de Al.

Foram encontradas Doses Anuais (DA) de 0,7 até 3,0 *mGy/ano*, e para alguns perfis os valores de DA foram mais constantes (Local B: 1,77-1,95 *mGy/ano*). As idades obtidas por LOE e TL (Protocolo Multiple Aliquot Regeneration: MAR) são bem próximas. Embora as obtidas por LOE, em geral, são um pouco menores do que as idades obtidas por TL. As profundidades estratigráficas dos sedimentos são diretamente proporcionais às idades obtidas. As três idades do segundo perfil estão dentro do

Pleistoceno, já os outros perfis apresentam idades começando no Pleistoceno até o Holoceno.

Abstract

The principal aim of the present work is to study the Thermoluminescence (TL) and Optically Stimulated Luminescence (OSL) of quartz crystals obtained from sediments located at coast of the state of Maranhão. The analysis using OSL and TL properties was carried out after gamma and beta irradiation, pre-heating, and exposure of samples to solar radiation, having in mind the dating of these sediments. EPR measurements were performed to investigate the possible paramagnetic centers in the sample, as well as establishing some correlation with the OSL and TL centers.

Measurements of single grain dating showed an unexpected behavior. This result could be an evidence that the centers responsible for TL and OSL are not the same. Ages obtained by OSL depend only on the grain having greater intensity, on the other hand, ages obtained by TL depend on the contribution of multiple grains. The XRD measurements carried out at LNLS confirmed that all the separated grains were quartz grains, although different grains produced different OSL emission, suggesting that these properties are related to different intrinsic point defects and impurities in the grains.

EPR signals were measured for quartz grains, using microwave power of 0.161 mW. It was able to isolate the signal of the E'_1 -center. This signal is known to increase from 120 to 300 °C and decreases by treatment beyond 300 °C up to 450 °C and may be related to the TL peaks at high temperatures. ESR measurements at 77 K showed the presence of Al centers.

Annual Dose values were found to be between 0.7 to 3.0 mGy/year, and for some profiles the values were more constant (Location B: 1.77 to 1.95 mGy/year). The ages obtained by OSL and TL by MAR protocol are quite similar, although those obtained by OSL usually are somewhat smaller than the ages obtained by TL. The stratigraphic depths of sediments are directly proportional to the ages obtained. The three ages of the second profile are within the Pleistocene, since the other profiles show ages starting in the Late Pleistocene to Holocene.

Conteúdo

<u>1</u>	<u>INTRODUÇÃO</u>	<u>1</u>
1.1	SEDIMENTOS	1
1.2	OBJETIVOS	2
<u>2</u>	<u>FUNDAMENTOS TEÓRICOS</u>	<u>4</u>
2.1	SILICATOS	4
2.2	TIPOS DE ESTRUTURAS DE SILICATOS	5
2.3	REDE CRISTALINA, BANDAS DE ENERGIA, DEFEITOS PONTUAIS E ARMADILHAS	6
2.3.1	REDE CRISTALINA	6
2.3.2	BANDAS DE ENERGIA	7
2.3.3	DEFEITOS PONTUAIS E ARMADILHAS	8
2.3.4	LUMINESCÊNCIA	10
2.3.5	TRANSIÇÕES ELETRÔNICAS ENVOLVIDAS NA LUMINESCÊNCIA	10
2.4	TERMOLUMINESCÊNCIA	11
2.4.1	CURVA DE EMISSÃO TL	12
2.5	LUMINESCÊNCIA OPTICAMENTE ESTIMULADA (LOE)	17
2.5.1	MODELO SIMPLES PARA LOE	17
2.5.2	MODELO DE COMPETIÇÃO, ARMADILHA PROFUNDA	19
2.5.3	LOE LINEARMENTE MODULADA	20
2.6	DATAÇÃO	21
2.7	RESSONÂNCIA PARAMAGNÉTICA ELETRÔNICA	22
2.7.1	O FATOR G	25
<u>3</u>	<u>MATERIAIS E MÉTODOS EXPERIMENTAIS</u>	<u>27</u>
3.1	COLETA DE AMOSTRAS	27
3.2	PREPARAÇÃO DAS AMOSTRAS	31
3.3	IRRADIAÇÃO	33
3.4	EQUIPAMENTOS DE MEDIDAS	34
3.4.1	DIFRAÇÃO DE RAIOS X	34
3.4.2	TERMOLUMINESCÊNCIA	35
3.4.3	LUMINESCÊNCIA OPTICAMENTE ESTIMULADA	37
3.4.4	DOSE ANUAL	38
3.4.5	ENXERGANDO NO ESCURO	38
3.5	PROTOCOLO MAR	39
3.6	PROTOCOLO SAR	41
3.7	DATAÇÃO POR GRÃO ÚNICO	42
<u>4</u>	<u>RESULTADOS E DISCUSSÕES</u>	<u>43</u>

4.1	DIFRAÇÃO DE RAIOS X	43
4.2	MEDIDAS PRELIMINARES DE LOE	44
4.3	APLICANDO O PROTOCOLO MAR	46
4.3.1	ZERANDO O SINAL LUMINESCENTE	46
4.3.2	UTILIZANDO LUZ ARTIFICIAL	49
4.3.3	TESTE DO PLATEAU - ESTABILIDADE DO PICO	51
4.3.4	IRRADIAÇÃO DAS AMOSTRAS	53
4.3.5	LOE E TL	54
4.3.6	MEDIDAS DE LOE E DE TL IRRADIADAS	57
4.4	DOSE ANUAL	60
4.5	IDADES DAS AMOSTRAS	62
4.6	APLICANDO O PROTOCOLO SAR	63
4.6.1	APLICANDO O PROTOCOLO SAR COM LEITOR RISO	70
4.7	DATAÇÃO POR GRÃO ÚNICO	74
4.8	RADIAL PLOT	78
4.9	TESTE DE GRÃO ÚNICO POR LOE AZUL	79
4.9.1	ALÍQUOTA ÚNICA	80
4.9.2	TESTE DE GRÃO ÚNICO POR TL	84
4.10	DATAÇÃO UTILIZANDO LOE-LM	85
4.10.1	DUAS MEDIDAS CONSECUTIVAS DE LOE-LM	89
4.10.2	TRATAMENTOS TÉRMICOS	90
4.11	REVISANDO PARÂMETROS PARA LEITURAS LOE-LM	93
4.11.1	PONTOS POR UNIDADE DE TEMPO (AQUISIÇÃO)	93
4.11.2	SOMA TOTAL DAS INTENSIDADES	94
4.11.3	PRIMEIRO PONTO DA CURVA	94
4.11.4	INTENSIDADE DO PICO	94
4.11.5	ORIGEM EM X	95
4.12	MEDIDAS DE EPR	97
4.13	DIFRAÇÃO DE RAIOS X NO LNLS	100
5	<u>CONCLUSÕES</u>	103
6	<u>PROPOSTAS FUTURAS</u>	106
	REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	107

Lista de Figuras

<i>Figura 2-1: Um tetraedro de SiO_4.....</i>	<i>5</i>
<i>Figura 2-2: Grupos de Silicatos segundo a distribuição dos tetraedros Classificação de Dana (Gaines et al. 1997)</i>	<i>6</i>
<i>Figura 2-3: Os tipos de redes cristalinas.....</i>	<i>7</i>
<i>Figura 2-4: Esquema do Modelo de banda de Energia, Ashcroft 1976.</i>	<i>8</i>
<i>Figura 2-5: a) Vacância, ausência de um átomo da rede; b) e c) Impureza, outro átomo substitui um átomo da rede; d) átomo intersticial; e) defeito Schottky; f) defeito Frenkel.</i>	<i>9</i>
<i>Figura 2-6: Os tipos de centros mais comuns.....</i>	<i>10</i>
<i>Figura 2-7: As transições elétricas comuns nos isolantes e semicondutores cristalinos.</i>	<i>11</i>
<i>Figura 2-8: Exemplo de curva de emissão TL com um pico único característico.....</i>	<i>12</i>
<i>Figura 2-9: Aprisionamento dos elétrons e buracos e formação dos estados metaestáveis (McKeever & Chen 2007).</i>	<i>13</i>
<i>Figura 2-10: A liberação dos fótons no processo TL (Rink et al. 1993).....</i>	<i>13</i>
<i>Figura 2-11: Modelo de curvas de emissão TL para cinética de primeira (a) e de segunda ordem (b) McKeever & Chen 1997.....</i>	<i>16</i>
<i>Figura 2-12: Modelo simples para LOE.....</i>	<i>17</i>
<i>Figura 2-13: Tipos de estimulação para LOE, (esquerda) estimulação com intensidade contínua, (direita) estimulação com intensidade linearmente modulada. .</i>	<i>20</i>
<i>Figura 2-14: Relógio de Luminescência.</i>	<i>21</i>
<i>Figura 2-15: A representação da energia de separação de um spin eletrônico desemparelhado na presença de um campo magnético (efeito Zeeman). a) orientação aleatória dos spins sem campo magnético externo, corrente nula ($I=0$), b) orientação parcial na presença de um campo magnético H e c) “flipping” de spins por absorção de microondas e “flopping” de spins. Ikeya, 1993.....</i>	<i>22</i>
<i>Figura 2-16: O modelo vetorial de um elétron num campo magnético, a) precessão do dipolo magnético em torno do H_0, ω_0 é a frequência de precessão de Larmor (frequência de ressonância), b) quantização de momento magnético, c) formação dos dois sub-níveis de energia no caso do spin $1/2$. Marfunin, 1975.</i>	<i>23</i>
<i>Figura 2-17: O espectro RPE a) para um único pico (acima) a derivada do sinal (abaixo) b) sinal RPE com 6 picos e suas derivadas. Marfunin, 1975.</i>	<i>24</i>
<i>Figura 2-18: O espectro RPE de estrutura fina para íons com spin $S= 3/2$ num campo cristalino axial com $H // z$; para o Cr^{3+} Marfunin, 1975.</i>	<i>25</i>
<i>Figura 3-1: Localização das amostras coletadas, todas foram feitas no litoral da base de Alcântara.....</i>	<i>28</i>
<i>Figura 3-2: Perfis das áreas onde foram coletadas as amostras, Figura fornecida por Dilce Rossetti.</i>	<i>29</i>
<i>Figura 3-3: Fotos dos locais de coleta das amostras do Grupo A..</i>	<i>29</i>
<i>Figura 3-4: Tubo utilizado para a coleta das amostras com 33 cm de comprimento. ..</i>	<i>30</i>
<i>Figura 3-5: Metodologia de coleta das amostras protegidas da luz.</i>	<i>30</i>
<i>Figura 3-6: A amostra de cada tubo foi dividida em quatro partes, cada parte foi utilizada para diferentes propósitos.</i>	<i>31</i>

<i>Figura 3-7: Foto das amostras coletadas. Nesta figura pode-se observar a diferença de cor entre cada amostra de sedimento coletado. As amostras estão na mesma ordem apresentada na Figura 3-2.....</i>	<i>31</i>
<i>Figura 3-8: Foto da amostra natural (sedimento) e após ser submetida aos tratamentos químicos para extração do quartzo.</i>	<i>32</i>
<i>Figura 3-9: Fotos dos dois irradiadores de fonte de ^{60}Co utilizados: (a)Fonte Panorâmica, (b) fonte “Gamma Cell” do IPEN-SP.</i>	<i>33</i>
<i>Figura 3-10: Difratorômetro de Raios X modelo Miniflex II.</i>	<i>34</i>
<i>Figura 3-11: Esquema da difração de Raios X.</i>	<i>34</i>
<i>Figura 3-12: O leitor de TL Daybreak 1100 acoplado a um computador para a aquisição dos dados.....</i>	<i>36</i>
<i>Figura 3-13: Espectro de Transmitância dos filtros utilizados na Daybreak.....</i>	<i>36</i>
<i>Figura 3-14: Leitor RISO, a) sistema mecânico, b) controlador.</i>	<i>37</i>
<i>Figura 3-15: Emissão dos LED infravermelhos utilizados para iluminação das amostras de quartzo.....</i>	<i>39</i>
<i>Figura 3-16: Esquema exemplificando o processo de separação das amostras para utilizar o protocolo MAR.</i>	<i>40</i>
<i>Figura 3-17: Pastilhas de teflon com grãos de quartzo na superfície.</i>	<i>41</i>
<i>Figura 4-1: Resultados de Difração de Raios X para as 15 amostras e em vermelho o padrão do quartzo.....</i>	<i>44</i>
<i>Figura 4-2: Curvas de decaimento LOE obtidas com o quartzo natural para o primeiro grupo de quatro amostras. a) a intensidade de RN01 é claramente a maior, cada curva consiste na média de 10 leituras. b) as intensidades das outras três amostras apresentam uma relação direta com a profundidade da camada.....</i>	<i>44</i>
<i>Figura 4-3: Comparação das intensidades entre as quatro amostras deste grupo.</i>	<i>45</i>
<i>Figura 4-4: A curva de emissão LOE decai rapidamente após 15 minutos de exposição ao sol.....</i>	<i>46</i>
<i>Figura 4-5: Curva de emissão TL (a) amostras naturais, (b) com 4 dias de exposição ao sol e (c) com 9 dias de exposição.</i>	<i>46</i>
<i>Figura 4-6: Comportamento da Intensidade TL com a exposição à luz solar para retirar o sinal natural das quatro amostras do grupo A, (a) para o pico de 325 °C, (b) pico de 375 °C.</i>	<i>47</i>
<i>Figura 4-7: Espectros de absorção de alguns materiais usados para conter as amostras durante a exposição ao sol.</i>	<i>48</i>
<i>Figura 4-8: Comportamento da Intensidade TL com a exposição à luz solar para apagar o sinal natural das três amostras do grupo B, (a) para o pico de 325 °C, (b) pico de 375 °C.</i>	<i>48</i>
<i>Figura 4-9: Decaimento da Intensidade TL com a exposição ao sol para o pico de 375 °C da amostra RN08.</i>	<i>49</i>
<i>Figura 4-10: Comportamento da intensidade TL antes e depois de exposição à lâmpada de UV do laboratório de LACIFID.....</i>	<i>50</i>
<i>Figura 4-11: Comparação entre as amostras zeradas: linha preta naturalmente (exposição ao sol) e linha vermelha, artificialmente (lâmpada UV e lâmpada de Xenon).</i>	<i>50</i>
<i>Figura 4-12: Exemplo de curva TL do quartzo em estudo, irradiado no laboratório... </i>	<i>51</i>
<i>Figura 4-13: Curva TL natural (linha vermelha), (irradiada linha preta) e a respectiva taxa Natural/Natural+dose.</i>	<i>52</i>
<i>Figura 4-14: Intensidade TL utilizando vários pré-aquecimentos.....</i>	<i>53</i>

<i>Figura 4-15: Curvas TL de duas amostras cobertas com papel alumínio e fita isolante preta.</i>	53
<i>Figura 4-16: A curva vermelha é a medida “normal” de TL, a curva preta é a medida da TL após uma medida de LOE com estimulação de luz azul, a) dose de 400 Gy b) dose de 600 Gy.</i>	54
<i>Figura 4-17: A curva vermelha é a medida de TL pura, a curva preta é a medida da TL após uma medida de LOE com estimulação de luz azul, a) dose de 400 Gy b) dose de 600 Gy Pico que aparece na curva TL quando na amostra é feita uma leitura de LOE previa.</i>	55
<i>Figura 4-18: Comparação entre curvas de regeneração TL com e sem irradiação previa com luz azul para duas amostras RN01 e RN03.</i>	55
<i>Figura 4-19: Comparação entre as intensidades de LOE e TL para as mesmas alíquotas.</i>	56
<i>Figura 4-20: Amostras irradiadas com diferentes doses após serem zeradas ao sol, a irradiação foi feita na fonte panorâmica do IPEN (a) curva de decaimento da LOE, (b) curvas de emissão TL.</i>	57
<i>Figura 4-21: Curvas de calibração obtidas pela amostra RN01 com doses de até 200 Gy, (a) medidas de LOE e (b) medidas de TL.</i>	57
<i>Figura 4-22: Curvas de calibração obtidas da amostra RN01 para doses de até 1200 Gy – linha vermelha, Curvas de calibração obtidas pela amostra RN01 para doses de até 200 Gy - linha azul, (a) medidas de LOE e (b) medidas de TL para o pico de 375 °C.</i>	58
<i>Figura 4-23: Segunda seleção da amostra para fazer a datação, utilizado menos área de seção transversal (parte laranja).</i>	58
<i>Figura 4-24: Valores de DA para cada grupo de amostras.</i>	61
<i>Figura 4-25: Curvas de Regeneração LOE (esquerda) e TL (direita) para a amostra RN07.</i>	62
<i>Figura 4-26: Idades obtidas por LOE e TL. Podemos observar também as três ultimas glaciações que afetaram o planeta.</i>	63
<i>Figura 4-27: Sinal LOE natural para amostra RN03 utilizando pastilhas de teflon com quartzo para o protocolo SAR.</i>	63
<i>Figura 4-28: Sinal LOE natural (linha preta) e 4 medidas com uma dose de 10 Gy para uma alíquota da amostra RN03.</i>	64
<i>Figura 4-29: Sinal LOE de 4 medidas com uma dose de 10 Gy para uma alíquota da amostra RN03.</i>	65
<i>Figura 4-30: Identificação das pastilhas.</i>	65
<i>Figura 4-31: Porta-pastilhas.</i>	66
<i>Figura 4-32: Curva de Regeneração por SAR para uma alíquota, a linha azul é a Intensidade LOE Natural para esta mesma alíquota.</i>	66
<i>Figura 4-33: Histograma das Paleodoses obtidas pelo método SAR para a amostra RN05.</i>	67
<i>Figura 4-34: Histograma das Paleodoses obtida pelo método SAR para a amostra RN06.</i>	67
<i>Figura 4-35: Histograma das Paleodoses obtida pelo método SAR para a amostra RN07.</i>	68
<i>Figura 4-36: Variação da intensidade LOE com as várias irradiações (amostra RN05).</i>	68
<i>Figura 4-37: Variação da intensidade LOE com as várias irradiações (amostra RN06).</i>	69

<i>Figura 4-38: Curva de crescimento LOE para Aliquota Única, amostra RN08, a linha vermelha indica o ajuste matemático e a linha horizontal preta é a intensidade LOE (L_x/T_x) da amostra natural.</i>	71
<i>Figura 4-39: Testes de recuperação e reciclagem feitos para o protocolo SAR.</i>	71
<i>Figura 4-40: Testes de regeneração e cálculo da dose acumulada para a amostra RN11 usando o protocolo SAR.</i>	72
<i>Figura 4-41: Histograma de D_e, cálculo da dose equivalente para duas amostras que apresentam mais que um valor central.</i>	72
<i>Figura 4-42: Idades calculadas com os vários protocolos utilizados até o momento.</i>	73
<i>Figura 4-43: Porta-amostra para datação por grão único.</i>	74
<i>Figura 4-44: Este grão apresenta uma curva de decaimento LOE esperada (esquerda) e a intensidade LOE cresce com a Dose de irradiação (direita).</i>	75
<i>Figura 4-45: Este grão não apresenta sinal natural como se não estivesse exposta a irradiação natural o tivesse sido zerada, mas ela cresce com a dose de irradiação de laboratório (direita).</i>	76
<i>Figura 4-46: Este grão apresenta curva de decaimento LOE natural (esquerda), mas ela não tem comportamento uniforme quando irradiado no laboratório (direita).</i>	76
<i>Figura 4-47: Neste caso, o grão nem apresenta sinal natural e nem cresce com a dose irradiada no laboratório.</i>	76
<i>Figura 4-48: Este último tipo observado são aqueles grãos que têm intensidade muito alta, o que indica que este grão está saturado e não pode ser datado embora tenha curva de decaimento natural e cresça com a dose de laboratório.</i>	77
<i>Figura 4-49: Intensidade LOE para várias medidas consecutivas irradiadas com a mesma doses na fonte beta do leitor RISO.</i>	78
<i>Figura 4-50: Análise por Radial plot para a amostra RN08 (Grão único).</i>	78
<i>Figura 4-51: Curvas de decaimento LOE para os 30 grãos datados por Grão Único com estimulação com luz azul por 40 segundos.</i>	80
<i>Figura 4-52: Histograma de intensidades LOE para os 30 grãos.</i>	81
<i>Figura 4-53: Somas das intensidades LOE para diferente quantidade de grãos.</i>	82
<i>Figura 4-54: Curva de crescimento para a amostra RN08 considerando os 30 grãos como uma única alíquota estes valores foram corrigidos utilizando a dose teste.</i>	83
<i>Figura 4-55: Curvas TL para a amostra natural dos 30 grãos datados por Grão Único (um grão por disco).</i>	84
<i>Figura 4-56: Curvas LOE-LM para a amostra de sedimento RN08 até uma potência de 80 mW/cm^2 (tempo Aquisição 1000seg; datapoints 1000; tempo por canal 1 segundo).</i>	85
<i>Figura 4-57: Duas curvas LOE-LM para uma mesma alíquota (amostra RN08), com duas irradiações sucessivas, a linha vermelha é sem tratamento térmico. (tempo Aquisição 100 segundos; datapoints 1000; tempo por canal 0,1 segundos).</i>	86
<i>Figura 4-58: Curvas LOE-LM para a amostra de sedimento RN08 até uma potência de 80 mW/cm^2, a diferencia da Figura 4-56 esta foi feita em 6000 segundos, porem a taxa de fótons de excitação por unidade de tempo foi menor (tempo Aquisição 6000seg; datapoints 1000; tempo por canal 6 segundos).</i>	87
<i>Figura 4-59: Curvas LOE-LM com diferentes taxas de fótons de excitação, para a amostra de sedimento RN08 até uma potência de 80 mW/cm^2, amostras</i>	

<i>irradiadas com 8,9 Gy com fonte beta sem pré-aquecimento; (datapoints 1000).</i>	87
<i>Figura 4-60: Variação da Intensidade LOE-LM do primeiro pico para a amostra de sedimento RN08 para diferentes taxas de fótons de excitação. Todas foram excitadas até uma potência de 80 mW/cm², sem pré-aquecimento; (datapoints 1000).</i>	88
<i>Figura 4-61: Variação do pico na curva LOE-LM do primeiro pico para a amostra de sedimento RN08 para diferentes taxas de fótons de excitação. Todas foram excitadas até uma potência de 80 mW/cm², sem pré-aquecimento; (datapoints 1000).</i>	89
<i>Figura 4-62: Duas curvas LOE-LM para a mesma alíquota, uma com dose (linha preta) e outra sem dose (linha vermelha), a medida com dose foi a primeira medida, para a amostra de sedimento RN08, sem pré-aquecimento; (datapoints 1000).</i>	90
<i>Figura 4-63: Duas curvas LOE-LM que mostram o comportamento do pico α e da cauda do pico β para a amostra de quartzo com vários preaquecimentos para uma mesma alíquota (RN08) até uma potência de 80 mW/cm². (Datapoints 1000).</i>	91
<i>Figura 4-64: Detalhe do comportamento dos dois picos do quartzo com os preaquecimentos para uma mesma alíquota (RN08) até uma potência de 80 mW/cm²; (datapoints 1000).</i>	91
<i>Figura 4-65: Comportamento das curvas LOE-LM, para amostra natural e depois irradiada com 100 e 2500 segundos, a quarta leitura (linha verde) é repetição da leitura anterior (linha azul com 2500 segundos) mas sem irradiação (RN08) até uma potência de 80 mW/cm²; (datapoints 1000).</i>	92
<i>Figura 4-66: Várias leitura LOE-LM com a mesma dose, mas com diferente quantidade de pontos na hora da aquisição dos dados. As leituras foram feitas sem tratamento térmico, (RN04) até uma potência de 80 mW/cm².</i>	93
<i>Figura 4-67: Diversos comportamentos da amostra de quartzo: Todas estas medidas foram feitas com uma dose de 8,9 Gy e com a mesma taxa de fótons de excitação, mas com diferente quantidade de pontos na hora da aquisição dos dados. As leituras foram feitas sem tratamento térmico (RN04).</i>	95
<i>Figura 4-68: Intensidade Luminescente para a amostra RN08, para testar a reprodutibilidade foram feitas várias medidas consecutivas com a mesma dose de 8,9 Gy para uma mesma alíquota. As leituras foram feitas sem preaquecimento, até uma potência de 80 mW/cm², temperatura das medidas 120 °C.</i>	96
<i>Figura 4-69: Intensidade Luminescente para a amostra RN04, para testar a reprodutibilidade foram feitas várias medidas consecutivas com a mesma dose de 8,9 Gy para uma mesma alíquota. As leituras foram feitas com preaquecimento, até uma potência de 80 mW/cm², temperatura das medidas 120 °C.</i>	97
<i>Figura 4-70: Espectro de RPE para os grãos de quartzo, onde podemos observar a terceira e quarta linha do manganês colocado a propósito para calibração.</i>	98
<i>Figura 4-71: Variação da intensidade do centro E' ₁ para diferentes potencias de microondas.</i>	98
<i>Figura 4-72: Espectro de RPE expandido mostrando o sinal E' ₁ isolado, para uma potencia de 0,161 mW.</i>	99

<i>Figura 4-73: Comportamento dos três sinais principais (Figura 4-70) do espectro de RPE para diferentes tratamentos térmicos.....</i>	<i>99</i>
<i>Figura 4-74: Espectro de RPE para os grãos de quartzo, onde podemos observar claramente os centros de alumínio com o desdobramento hiperfino como observado em Yokohama (1985).</i>	<i>100</i>
<i>Figura 4-75: Resultados experimentais de difração no LNLS para a amostra RN08 (medida 48: grão com intensidade alta e com curva de crescimento que cresce com a dose).....</i>	<i>101</i>
<i>Figura 4-76: Medidas experimentais e o padrão de quartzo para difração no LNLS.</i>	<i>102</i>

Lista de Tabelas

<i>Tabela 2-1: O campo magnético ressonante H_0 para o sinal em $g=2$ em bandas típicas de frequência de microonda (comprimento de onda) utilizando $h\nu=g\beta H_0$. Ikeya, 1993.....</i>	<i>24</i>
<i>Tabela 3-1: Localização geográfica das amostras coletadas na base de Alcântara, as amostras pertencem a quatro locais bem diferenciados A, B, C e D, mostrados na Figura 3-1</i>	<i>28</i>
<i>Tabela 3-2: Concentrações de Th, U e K dos padrões utilizados para calcular a dose anual das amostras.</i>	<i>38</i>
<i>Tabela 4-1: Resultados de valores de paleodoses P, obtidos pelo protocolo MAR, utilizando os sinais de TL e LOE.....</i>	<i>59</i>
<i>Tabela 4-2: Resultados de teores de radionuclídeos naturais (Th, U e K-40) encontrados nos sedimentos, considerando a massa de sedimento, massa de água presente no sedimento e o tempo usados na medida de espectroscopia-gama,obtivemos os valores de dose anual (DA).</i>	<i>61</i>
<i>Tabela 4-3: Paleodoses calculadas das curvas de regeneração, e as respectivas Idades calculadas para LOE e TL utilizando o protocolo MAR.....</i>	<i>62</i>
<i>Tabela 4-4: Comparação de idades obtidas por LOE nos protocolos MAR e por SAR com o leitor Daybreak.</i>	<i>70</i>
<i>Tabela 4-5: Comparação de idades obtidas por LOE usando o protocolo SAR como dois equipamentos diferentes.....</i>	<i>73</i>
<i>Tabela 4-6: Comportamentos de sinal observados datando os sedimentos de quartzo por grão único e a correspondente porcentagem de cada tipo de sinal. ...</i>	<i>77</i>
<i>Tabela 4-7: Comparação de idades obtidas por LOE usando o protocolo SAR com alíquota única (AU) e grão único (GU).</i>	<i>79</i>
<i>Tabela 4-8: Idades calculadas com diferentes protocolos e com dois equipamentos para a amostra RN08.</i>	<i>80</i>
<i>Tabela 4-9: Intensidade LOE de cada grão e a soma de intensidades para diferente quantidade de grãos.</i>	<i>82</i>
<i>Tabela 4-10: Resultado dos testes aplicados para a alíquota única.....</i>	<i>83</i>
<i>Tabela 4-11: Idades calculadas comparando resultados quando variamos a quantidade de grãos.</i>	<i>84</i>
<i>Tabela 4-12: Comparação de idades obtidas por LOE e LOE-LM com alíquota única.</i>	<i>97</i>
<i>Tabela 4-13: Grãos de quartzo medidos no LNLS.....</i>	<i>101</i>

1

Introdução

1.1 Sedimentos

A imagem acima foi tirada no Maranhão, próximo do lugar da coleta das amostras; estas camadas são finas e pelo contraste das cores dos sedimentos podemos notar claramente as diferentes camadas, esta foto está apresentada aqui para ilustrar como as camadas se superpõem. Você, que está lendo este texto já deve ter visto foto similar de algum outro lugar e mesmo aqueles que presenciaram alguma escavação na terra notaram a mudança de cor, compacidade, cheiro, etc. Percebendo assim a distinção das camadas e dependendo do lugar estas camadas são mais largas ou finas. Diante de tal observação muitos já se perguntaram o porquê da presença destas camadas, mas como quase tudo em nossa sociedade já existe uma ciência que estuda este fenômeno há muito tempo, esta ciência é Ciência da Terra ou Geociências que estuda entre outras coisas, estas camadas e sua composição, estrutura, propriedades físicas, formação, história e as múltiplas interações entre os diferentes sistemas terrestres, que no todo servem para determinar como o nosso planeta mudou e ainda continua mudando no decorrer do tempo.

Segundo o Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística (IBGE) a costa brasileira se estende pelo Oceano Atlântico, cobrindo 7.367 km e sendo a maior parte ainda com a mata e a paisagem preservada, virgem do ponto de vista geocronológico, isto é, poucos pontos têm sido datados de forma sistemática, por isso a Profa. Dra. Dilce de Fátima Rossetti, do Instituto Nacional de Pesquisas Espaciais (INPE), escolheu os locais que foram estudados no presente trabalho.

O estudo geológico de sedimentos pode usar parte da física como complemento, por exemplo, datação de sedimentos, para obter dados quantitativos referentes às idades.

A Física estuda os processos que ocorrem na natureza em nível microscópico e macroscópico caracterizando-os e criando modelos para prever certos comportamentos. Para o presente estudo focaremos principalmente em duas propriedades físicas dos cristais como são a Termoluminescência (TL) e Luminescência Opticamente Estimulada (LOE) em cristais iônicos, que devidamente analisados servem para “datação”, ferramenta que complementa os estudos geológicos quantificando o tempo de formação e deposição dos sedimentos.

A determinação sistemática das idades dos sedimentos será feita através da técnica de datação por LOE, usando diferentes métodos de cálculo da paleodose (P), por exemplo, o usando protocolo MAR assim como o de alíquota única (Single Aliquot Regeneration, SAR) (Murray & Mejdahl, 1998).

Este é um projeto multidisciplinar que envolve pesquisadores da área de geociências (Profa. Dra. Dilce F. Rossetti, INPE- São José dos Campos) e da física, os resultados do presente projeto são inéditos e as idades dos terraços irão auxiliar no estudo das mudanças climáticas e das variações do nível do mar, ocorridas no Quaternário, da região de estudo.

Este trabalho apresentará os primeiros resultados feitos no país utilizando datação por grão único e LOE Linearmente Modulada (LOE-LM).

1.2 Objetivos

O objetivo do presente projeto é estudar diversos protocolos de datação que utilizam a luminescência do quartzo. As amostras foram coletadas de terraços marinhos localizados na costa do estado do Maranhão, mais precisamente na base de Alcântara.

Aprimorar a metodologia de datação por MAR e SAR, com estudos teóricos dos ajustes de curvas de calibração das respostas TL e LOE em função das doses, determinação empírica de parâmetros de pré-aquecimento, irradiação e tempo de exposição à luz (desvanecimento do sinal de TL e LOE). Utilizar a técnica da datação utilizando grão único e aperfeiçoamento da metodologia da mesma.

Será feito um estudo de LOE por grão único utilizando excitação com luz verde a azul para observar se tem alguma diferença significativa nos resultados das idades dos sedimentos.

Também será feito o estudo de LOE Linearmente Modulada com o intuito de descobrir os parâmetros experimentais apropriados para realizar a datação, desta forma esta técnica será uma alternativa, destacando as vantagens ou desvantagens com relação à LOE tradicional.

Estudar os sedimentos encontrados no litoral do Estado do Maranhão do ponto de vista geocronológico.

Discutir as diferenças encontradas relacionadas aos centros de TL e LOE.

2

Fundamentos Teóricos

2.1 Silicatos

Os silicatos têm como composto básico um íon complexo de forma tetraédrica, que consiste da combinação de um íon de silício, com raio de 0,42 Å, rodeado por quatro íons de oxigênio com raio de 1,32 Å todos estreitamente ligados. Os íons de oxigênio se encontram nos vértices do tetraedro regular com carga elétrica total de -8 e o íon de silício contribui com carga +4. Assim, o tetraedro pode ser considerado um ânion complexo com uma carga total de -4, cujo símbolo desse ânion do silicato é $[\text{SiO}_4]^{-4}$. – (Figura 2-1), Moore (1967).

O cátion Al^{+3} , que pode ser rodeado por 4 ou 6 átomos de oxigênio (número de coordenação de 4 ou 6), tem um diâmetro iônico muito similar ao do Si^{4+} (Si^{4+} : 0,42 Å, Al^{3+} : 0,51 Å), podendo assim substituir o Si^{4+} no centro do tetraedro, por exemplo, na moscovita, ou se localizar no centro de um octaedro como os cátions Mg^{+2} ou Fe^{+2} , por exemplo, como no piroxênio de sódio, a Jadeita ($\text{NaAlSi}_2\text{O}_6$).

No nosso caso as amostras são cristais naturais e temos que trabalhar com policristais, embora em alguns casos seja possível extrair monocristais da ordem de até 1 cm.

Figura 2-1: Um tetraedro de SiO_4

2.2 Tipos de estruturas de silicatos

Nos silicatos podemos encontrar as seguintes estruturas, Strunz (1957).

- Os nesosilicatos ou ortossilicatos que são formados por tetraedros independentes (*Figura 2-2a*), que se alternam com íons metálicos positivos como, por exemplo, é o caso do olivino.

Além disso, o oxigênio do ânion silicato $[\text{SiO}_4]^{4-}$ pode pertencer simultaneamente a dois diferentes tetraedros de $[\text{SiO}_4]^{4-}$. Dessa maneira se formam além dos tetraedros independentes outras unidades tetraédricas.

- Os sorosilicatos que são formados por pares de tetraedros de $[\text{Si}_2\text{O}_7]$, como é o caso, por exemplo, do epídoto. (*Figura 2-2b*).

- Os ciclosilicatos que são formados por anéis de tetraedros de $[\text{SiO}_4]^{4-}$, $[\text{Si}_3\text{O}_9]^{6-}$, $[\text{Si}_4\text{O}_{12}]^{8-}$ e $[\text{Si}_6\text{O}_{18}]^{12-}$, como é o caso, por exemplo, do berilo $\text{Be}_3\text{Al}_2[\text{Si}_6\text{O}_{18}]$ (*Figura 2-2c*).

- Os inosilicatos que são aqueles formados por cadeias simples de tetraedros de $[\text{SiO}_4]^{4-}$, como é o caso, por exemplo, dos piroxênios (*Figura 2-2d*) ou por cadeias duplas que podem ser representados pelos anfíboles (*Figura 2-2e*).

- Os filosilicatos que são formados por placas de tetraedros de $[\text{SiO}_4]^{4-}$ como é o caso, por exemplo, da caolinita na forma de talco (*Figura 2-2 f*).

- Os tectosilicatos com estruturas tetraédricas tridimensionais, como é o caso, por exemplo, dos feldspatos e feldspatóides mostrados na *Figura 2-2 g*.

Figura 2-2: Grupos de Silicatos segundo a distribuição dos tetraedros
Classificação de Dana (Gaines et al. 1997)

2.3 Rede cristalina, bandas de energia, defeitos pontuais e armadilhas

2.3.1 Rede Cristalina

Um cristal ideal é caracterizado por ter uma repetição espacial (3D) de uma estrutura básica (célula unitária), a qual pode conter um ou vários átomos, íons ou moléculas com uma disposição bem ordenada no interior da célula, o que fornece a estrutura simétrica, sólida rígida e bem definida, observada nos sólidos cristalinos (Ashcroft & Mermim 1976).

Nos cristais mais simples tais como o cobre, a prata, o ferro, o alumínio e os metais alcalinos, a unidade estrutural é representada unicamente por um átomo. Em muitos cristais a unidade estrutural é representada por grupos de átomos ou moléculas.

A rede de Bravais constitui somente a geometria da estrutura periódica subjacente, sem considerar o que contêm as unidades reais, estas unidades podem conter dois o mais íons diferentes (Kittel, 1986).

Figura 2-3: Os tipos de redes cristalinas.

Os grupos de simetria pontual em três dimensões requerem de 14 diferentes tipos redes (a rede geral é triclínica e 13 redes especiais *Figura 2-3*). Estas estão convenientemente agrupadas em sistemas classificados em 7 sistemas cristalinos, de acordo com os 7 tipos convencionais de células unitárias: triclínico, monoclinico, ortorrômbico, tetragonal, cúbico, trigonal e hexagonal. Os eixos a , b e c denominam-se parâmetros de rede (Kittel 1986).

2.3.2 Bandas de Energia

O modelo de elétron livre é útil para entender algumas propriedades nos materiais, como: capacidade calorífica, condutividade térmica, condutividade elétrica, susceptibilidade magnética e eletrodinâmica de metais, mas este modelo falha quando tentamos diferenciar metais, semimetais, semicondutores e isolantes; a ocorrência de valores positivos para o coeficiente de Hall; a relação de elétrons de condução em

metais com os elétrons de valência de átomos livres, e muitas outras propriedades (Kittel 1986).

A solução da equação de Schrödinger para elétrons, sujeitos a um potencial periódico, mostra que os níveis de energia dos elétrons estão quantizados, não são contínuos; o elétron só pode permanecer nos “níveis de energia permitidos”, dando chance à aparição das zonas proibidas. Para estruturas ideais são levadas em conta as seguintes definições (Kittel 1986):

a) **Banda de Valência (BV)** é a última banda permitida para os elétrons com vários níveis de energia, todos completamente cheios nos cristais isolantes e semicondutores.

b) **Banda Proibida (GAP)** é a banda subsequente, onde não têm elétrons livres, separa duas bandas permitidas para os elétrons; nesta banda se encontra o Nível de Fermi (*Figura 2-4*).

c) **Banda de Condução (BC)** é a próxima banda superior normalmente sem elétrons, onde os elétrons podem se movimentar livremente (níveis de energia maiores que a BV e o GAP).

Figura 2-4: Esquema do Modelo de banda de Energia, Ashcroft 1976.

2.3.3 Defeitos pontuais e armadilhas

Como mencionado anteriormente, uma estrutura cristalina “perfeita” não tem “defeitos”, mas na natureza, dependendo das condições em que ocorre a formação de um determinado cristal, aparecem as imperfeições estruturais, também chamados “defeitos pontuais”, os quais introduzem desordem no cristal rompendo a periodicidade local da rede (McKeever 1985).

Figura 2-5: a) Vacância, ausência de um átomo da rede; b) e c) Impureza, outro átomo substitui um átomo da rede; d) átomo intersticial; e) defeito Schottky; f) defeito Frenkel.

Os defeitos podem ser divididos em duas categorias:

a) Defeitos intrínsecos são defeitos da própria rede, que podem ser átomos pertencentes à estrutura, mas não se encontram nos seus sítios originais na rede, contudo são necessários para o equilíbrio eletrônico (Figura 2-5a, e e f).

b) Defeitos extrínsecos, que contêm elementos estranhos à estrutura, como impurezas substitucionais ou intersticiais (Figura 2-5b, c e d).

Um tipo singular de defeito é o Schottky (McKeever 1985) que envolve a falta de um par ânion-cátion (a neutralidade conserva-se). Estes defeitos são responsáveis pelas principais propriedades óticas de cristais iônicos como é o caso dos halogenetos alcalinos. A cor de certos cristais é também devido às suas imperfeições. Quando um íon da rede é deslocado para uma posição intersticial, ficando uma vacância no lugar original desta, o defeito Frenkel é formado pelo par íon + vacância (McKeever 1985).

Cada tipo de defeito pode estar relacionado a um pico TL e uma mesma impureza pode ocasionar diferentes picos TL.

A probabilidade de ocorrer um defeito depende da composição do cristal iônico, do seu tamanho relativo e das cargas dos íons.

As combinações dos diferentes tipos de defeitos dão lugar aos centros termoluminescentes (Figura 2-6); estes centros são relacionados com níveis de energia localizados na banda proibida (McKeever 1985), onde os elétrons e buracos serão aprisionados, formando estados metaestáveis na banda proibida até serem liberados (processo de relaxação) por algum tipo de estímulo, liberando a energia que foi absorvida no processo de excitação, para voltar ao seu estado estável na BV.

Figura 2-6: Os tipos de centros mais comuns.

2.3.4 Luminescência

Alguns materiais têm a capacidade de armazenar uma parte da energia da radiação incidente que precisará de algum estímulo para ser liberada; o fato de o material emitir luz quando submetido a algum tipo de estímulo é denominado Luminescência. O comprimento de onda da luz emitida, como luminescência, é uma característica própria do material e não da irradiação incidente. Segundo o tipo de estímulo, esta luminescência recebe diferentes nomes (Chen & McKeever 1997):

- Termoluminescência: excitação por calor.
- Fotoluminescência: excitação por luz visível e ultravioleta.
- Radioluminescência: excitação por radiação ionizante (alfa, beta, gama).
- Catodoluminescência: excitação por elétrons.
- Quimioluminescência: excitação química.
- Triboluminescência: excitação mecânica.

2.3.5 Transições eletrônicas envolvidas na luminescência

Para que o processo de Luminescência ocorra, várias transições possíveis podem ocorrer entre os distintos estados de energia localizados (Mandowski 2005).

Figura 2-7: As transições elétricas comuns nos isolantes e semicondutores cristalinos.

- (a) Ionização: dissociação elétron-buraco.
- (b) e (f) aprisionamento de elétron e buraco, respectivamente.
- (c) e (g) liberação de elétron e buraco, respectivamente.
- (d) e (e) recombinação indireta.
- (h) recombinação direta.

2.4 Termoluminescência

Denomina-se termoluminescência (TL) o fenômeno da emissão de luz observado em cristais iônicos, semicondutores e alguns vidros, quando estes são aquecidos após prévia absorção de energia da radiação. Mais propriamente é a emissão de luz termicamente estimulada (McKeever 1985).

Se a temperatura desse aquecimento for aumentada gradativamente a uma taxa constante, a intensidade da luz emitida, inicialmente nula, irá aumentar, mas em certas temperaturas apresentará um aumento grande de intensidade, diminuindo em seguida, formando um pico.

Atualmente, na prática, a luz emitida é captada por uma válvula fotomultiplicadora (Photomultiplier Tube, PMT), que converte a luz em corrente elétrica, que por sua vez, é convertido em tensão por um circuito eletrônico; este sinal analógico é amplificado e convertido em um sinal digital, através de uma placa Analógica/Digital (AD) que é conectada a um computador enquanto a temperatura da amostra é detectada. A curva da

tensão em função da temperatura é denominada curva de emissão termoluminescente. Alguns aparelhos usam uma PMT que mede quantidade de fótons emitidos pela amostra, sendo que neste caso a curva de emissão TL representa a contagem de fótons em função da temperatura.

Então pelo exposto acima, espera-se, na curva de emissão, picos em torno de certas temperaturas, nas quais a intensidade da luz TL aumenta rapidamente até atingir um máximo e depois diminui rapidamente também. A temperatura na qual a intensidade TL atinge o valor máximo é chamada de “temperatura do pico”.

A existência desses picos TL é uma propriedade importante, pois cada material apresenta uma curva de emissão típica.

A maioria dos cristais iônicos apresenta dois ou mais picos TL, mas, há alguns que possuem um único pico (*Figura 2-8*).

Figura 2-8: Exemplo de curva de emissão TL com um pico único característico.

2.4.1 Curva de emissão TL

A curva de emissão é uma propriedade de um material termoluminescente, e representa a quantidade de luz emitida pelo cristal durante o seu aquecimento controlado. Em geral, é composta por vários picos, onde cada pico está associado a uma determinada armadilha, que pode ser de elétrons ou de buracos (*Figura 2-9*). A cada armadilha é associada uma energia de ativação E , que é medida do fundo da BC até o

nível em que se encontra a armadilha no GAP. A formação de um pico TL está relacionada com a probabilidade de escape do elétron (ou buraco) de cada tipo de armadilha (McKeever & Chen 2007).

Figura 2-9: Aprisionamento dos elétrons e buracos e formação dos estados metaestáveis (McKeever & Chen 2007).

Para obtermos a curva TL é preciso aquecer o cristal. Quando a temperatura de aquecimento (T_{aquec}) está distante da *temperatura do pico TL*, a probabilidade de escape é mínima e a luz emitida é fraca; assim que a temperatura de aquecimento aproxima-se da temperatura do pico, a probabilidade de escape aumenta gradualmente. Para temperaturas distantes do pico poucos portadores de carga são liberados; a luz emitida aumenta enquanto a T_{aquec} aumenta, e quando a T_{aquec} é igual à temperatura do pico, a probabilidade de escape e a emissão TL são máximas. A partir desse ponto a temperatura é maior e a intensidade do pico decresce devido à redução dos portadores de carga aprisionados.

Figura 2-10: A liberação dos fótons no processo TL (Rink et al. 1993).

A radiação ionizante pode transferir energia para o elétron que se encontra na BV e este pode ser promovido para BC, ficando livre para se deslocar; o buraco que fica na BV também pode se deslocar na BV *Figura 2-9*, sendo em seguida aprisionados nas armadilhas de elétrons e buracos, respectivamente. O aquecimento faz com que o elétron aprisionado se libere da armadilha e pule para a BC, de onde tem dois caminhos que podem ser percorridos: pode ser reaprisionado ou se recombinar com um buraco em um centro de recombinação (*Figura 2-10*), neste caso obtemos como resultado a emissão de fótons, que se denomina Termoluminescência (Bos 2007).

Como a TL está relacionada com a probabilidade de escape dos elétrons de suas armadilhas, a forma do pico tende a ser uma gaussiana com o centro na temperatura do pico.

2.4.1.1 Cinética de Primeira Ordem

Randall & Willkins (1945*a,b*) consideraram que a probabilidade de reaprisionamento do elétron durante o período de excitação térmica pode ser considerada nula. Nesse caso, consideraram-se armadilhas monoenergéticas, e a intensidade TL (I) é proporcional à variação (diminuição) da concentração de elétrons aprisionados (n) com o tempo (t):

$$I(t) = -\frac{dn}{dt} \quad (2.1)$$

Considerando uma taxa de aquecimento β e T_0 a temperatura inicial do sistema, teremos:

$$\beta = dT/dt \quad (2.2)$$

$$T(t) = T_0 + \beta t \quad (2.3)$$

Levando em conta a distribuição Maxwelliana de energias, a probabilidade p por unidade de tempo para a excitação térmica de uma armadilha é exponencialmente dependente da temperatura de acordo com a equação:

$$p = s \exp\left\{-\frac{E}{kT}\right\} \quad (2.4)$$

onde s é o fator de frequência, E é a energia de ativação, k a constante de Boltzman e T a temperatura absoluta.

A variação de n está também definida por:

$$\frac{dn}{dt} = -n p \quad (2.5)$$

substituindo (2.4) em (2.5) e integrando, obtemos a equação:

$$n(t) = n_0 \exp \left\{ -s \int e^{-E/kT} dt \right\} \quad (2.6)$$

onde n_0 é a concentração inicial de elétrons aprisionados.

Para a intensidade TL, considerando o aquecimento linear da Equação 2.2 temos:

$$I(t) = I_0 \exp \left\{ -\frac{s}{\beta} \int e^{-E/kT} dT \right\} \quad (2.7)$$

ou

$$I(t) = n_0 s e^{-E/kT} \exp \left\{ -\frac{s}{\beta} \int_{T_0}^T e^{-E/kT} dT \right\} \quad (2.8)$$

a curva resultante, para a cinética de primeira ordem, não é simétrica conforme mostra a Figura 2-11 (Chen & McKeever 1997).

2.4.1.2 Cinética de Segunda Ordem

Neste caso a probabilidade de reaprisionamento dos elétrons não é nula e as armadilhas são consideradas monoenergéticas (Chen & McKeever 1997).

Como temos dois caminhos prováveis para o elétron, a equação 2.5 muda para:

$$\frac{dn}{dt} = -n^2 p \quad (2.9)$$

a seguir, mantendo a taxa de aquecimento β constante, para n obtemos a seguinte relação:

$$n(T) = n_0 \left\{ 1 + n_0 s \int e^{-E/kT} dT \right\}^{-1} \quad (2.10)$$

e para a intensidade TL temos:

$$I(T) = n_0^2 s' e^{-E/kT} \left\{ 1 + \left(\frac{n_0 s'}{\beta} \right) \int_{T_0}^T e^{-E/kT} dT \right\}^{-2} \quad (2.11)$$

onde definimos $s' = s/N$ (ou $s' = s\sigma_n/N\sigma_{mn}$ se $\sigma_n \neq \sigma_{mn}$, sendo σ_n e σ_{mn} a secção transversal de captura para rearmadilhamento e recombinação respectivamente), sendo N o número total de armadilhas.

A equação 2.11 é conhecida também como o modelo de Garlik & Gibson (1948). O pico TL deste caso é simétrico, ver *Figura 2-11b*.

Figura 2-11: Modelo de curvas de emissão TL para cinética de primeira (a) e de segunda ordem (b) Mckeever & Chen 1997.

2.4.1.3 Cinética de Ordem Geral

A partir das equações obtidas por Randall & Wilkins (1945a,b) e Garlick & Gibson (1948), May & Partridge (1964) construíram uma expressão empírica do modelo da cinética de ordem geral. Neste modelo a intensidade I é descrita como:

$$I(t) = n^b s' \exp \left\{ -\frac{E}{kT} \right\} \quad (2.12)$$

onde b é definido como a ordem da cinética e não necessariamente pode tomar os valores de 1 ou 2.

$$I(t) = n_0 s'' e^{-E/kT} \left\{ 1 + \left((b-1) \frac{s''}{\beta} \right) \int_{T_0}^T e^{-E/kT} dt \right\}^{-\frac{b}{b-1}} \quad (2.13)$$

onde $s'' = s' n_0^{(b-1)}$.

2.5 Luminescência Opticamente Estimulada (LOE)

O uso da técnica LOE para a datação de sedimentos foi pioneiramente introduzida por Huntley (1985), eles dataram cristais de quartzo oriundo de sedimentos, excitando-os com laser verde de Argônio. Observa-se uma crescente utilização na área da geocronologia e arqueologia devido ao fato de que a LOE, diversamente da TL, atinge mais facilmente sua “intensidade zero” ou residual, quando exposto à luz de um determinado comprimento de onda, ponto muito importante na datação de sedimentos, principalmente aqueles depositados de maneira rápida e não uniforme com relação à exposição à luz solar.

Utilizando uma fonte luz contínua para estimular a liberação da Luminescência provocamos um decaimento do sinal luminescente em função do tempo, que é do tipo exponencial. Este decaimento depende de vários fatores como comprimento de onda de excitação, temperatura, dose absorvida, intensidade de iluminação e as propriedades intrínsecas de cada cristal (Wintle 1997).

2.5.1 Modelo simples para LOE

O modelo mais simples para a curva de decaimento da LOE é aquele que considera uma armadilha de elétrons e uma armadilha de buracos (*Figura 2-12*), que atuam como centros de recombinação radiativos (McKeever & Chen 1997).

Figura 2-12: Modelo simples para LOE.

A maioria dos modelos para LOE admite o transporte de cargas opticamente excitadas através de determinados intervalos de comprimentos de onda, a fim de atingir

os centros de recombinação. Na *Figura 2-12* a luz estimula os elétrons aprisionados, de concentração n , dentro da banda de condução a uma taxa f , seguida pela recombinação com buracos aprisionados, de concentração m , produzindo LOE de intensidade I_{LOE} . A equação diferencial que descreve o fluxo de cargas é:

$$\frac{dn_c}{dt} = -\frac{dn}{dt} + \frac{dm}{dt} \quad (2.14)$$

sendo n_c a concentração de elétrons livres. Esta equação é obtida da condição de neutralidade de cargas (Chen & Mckeever 1997):

$$n_c + n = m \quad (2.15)$$

Com as suposições de quase equilíbrio:

$$\frac{dn_c}{dt} \ll \frac{dn}{dt}, \frac{dm}{dt} \text{ e } n_c \ll n, m$$

e ignorando o reaprisionamento temos:

$$I_{LOE} = -\frac{dm}{dt} = -\frac{dn}{dt} = nf \quad (2.16)$$

Temos:

$$\frac{dn}{dt} = -nf \Rightarrow \frac{dn}{n} = -f dt$$

Integrando ambos os lados da equação

$$\int_{n_0}^n \frac{dn}{n} = -\int_0^t f dt$$

$$\Rightarrow \ln\left(\frac{n}{n_0}\right) = -ft$$

$$\Rightarrow \frac{n}{n_0} = \exp(-ft)$$

$$\therefore n = n_0 \exp(-ft) \quad (2.17)$$

substituindo (2.17) em (2.16) teremos:

$$I_{LOE} = n_0 \exp(-ft) f \quad (2.18)$$

onde $n_0 f$ é a intensidade inicial (Huntley 1996).

Finalmente:

$$I_{LOE} = I_0 \exp\left(-\frac{t}{\tau}\right) \quad (2.19)$$

onde, n_0 e I_0 são a concentração inicial de elétrons aprisionados e a intensidade inicial no tempo $t = 0$; e $\tau = 1/f$ é a constante de decaimento.

A taxa de excitação é dada pelo produto da intensidade de excitação ϕ e a secção transversal de foto ionização ($f = \phi \sigma$), (McKeever & Chen 1997). Pode-se observar uma relação direta na qual a intensidade inicial é diretamente proporcional à taxa de excitação sendo que o decaimento da LOE com o tempo é uma exponencial simples.

2.5.2 Modelo de Competição, Armadilha Profunda

Para duas armadilhas opticamente ativas (concentrações n_1 e n_2 , taxas de excitação f_1 e f_2) e com as suposições anteriores, teremos:

$$\frac{dm}{dt} = -\frac{dn_1}{dt} - \frac{dn_2}{dt} \quad (2.20)$$

Adicionando a neutralidade de cargas:

$$n_1 + n_2 = m \quad (2.21)$$

Sabemos que:

$$n_1 = n_{10} \exp(-tf_1) \quad (2.22)$$

$$n_2 = n_{20} \exp(-tf_2) \quad (2.23)$$

Ficando a Intensidade LOE da seguinte forma:

$$I_{LOE} = n_{10} f_1 \exp(-tf_1) + n_{20} f_2 \exp(-tf_2)$$

$$I_{LOE} = I_{10} \exp\left(-\frac{t}{\tau_1}\right) + I_{20} \exp\left(-\frac{t}{\tau_2}\right) \quad (2.24)$$

Então a curva de decaimento LOE é a soma de duas exponenciais.

Alternativamente, se a armadilha adicional é opticamente (e termicamente) inativa, por exemplo, somente atua como uma armadilha de competição profunda, a intensidade LOE pode ser escrita como:

$$I_{LOE} = n_{10}f \exp(-tf) - \frac{dn_2}{dt} \quad (2.25)$$

onde

$$\frac{dn_2}{dt} = n_c (N_2 - n_2) A_2 \quad (2.26)$$

Assumindo ainda que $N_2 \gg n_2$ teremos que $n_c N_2 A_2 \approx \text{constante}$

$$I_{LOE} = n_{10}f \exp(-tf) - C \quad (2.27)$$

Então a intensidade LOE é reduzida pelo grau de reaprisionamento nas armadilhas profundas. No limite, $t \rightarrow \infty$, $n_c \rightarrow 0$ e então $C \rightarrow 0$, onde C é uma função que varia lentamente com o tempo (McKeever & Chen 1997).

2.5.3 LOE Linearmente Modulada

A LOE com intensidade constante (*Continuous Wave*) fornece como resultado uma intensidade LOE que decresce exponencialmente até atingir um valor residual, contudo existe um novo método de estimulação, isto é, modulando a intensidade de estimulação. A intensidade aumenta linearmente com o tempo desde uma intensidade zero, no tempo zero de estimulação, até atingir o 100 % da intensidade (*Figura 2-13*), este tipo de estimulação origina um espectro similar ao obtido por TL, observando-se picos em determinadas tempo de estimulação.

Figura 2-13: Tipos de estimulação para LOE, (esquerda) estimulação com intensidade continua, (direita) estimulação com intensidade linearmente modulada.

2.6 Datação

A datação por Luminescência é muito útil em sítios estéreos de material orgânico. Pode ser aplicada para estabelecer idades de sítios arqueológicos e geológicos datando cerâmicas, rochas e sedimentos desde que estas contenham quartzo ou feldspato, que devidamente analisados permitem fazer a datação.

O quartzo e o feldspato (entre outros cristais) armazenam energia proveniente da radiação do meio ambiente (*Figura 2-14*), parte desta energia pode ser liberada na forma de fótons de luz, quando estimulados apropriadamente (exposição à luz ou calor). A intensidade luminescente (LOE ou TL) é diretamente proporcional à dose de radiação recebida (paleodose P), e conhecendo-se a taxa de dose de irradiação, que o sedimento recebe por ano (Dose Anual DA), poderemos saber a idade deste, que pode ser calculada através da equação:

$$Idade = \frac{P}{DA} \quad (2.28)$$

Figura 2-14: Relógio de Luminescência.

2.7 Ressonância Paramagnética Eletrônica

A maioria das moléculas estáveis contém spins eletrônicos emparelhados (os momentos magnéticos intrínsecos cancelam-se mutuamente); este tipo de molécula não é afetado por um campo magnético externo, mas temos os materiais que têm spin desemparelhados (materiais paramagnéticos) que interagem com um campo magnético aplicado externamente. A espectroscopia de Ressonância Paramagnética Eletrônica (RPE) ou também chamado de ESR (Electron Spin Resonance) está baseada neste fato.

Os materiais com elétrons desemparelhados têm spins que se encontram em direções aleatórias na ausência de um campo magnético externo (*Figura 2-15a*). Considerando o elétron com número quântico de spin $\frac{1}{2}$, na presença do campo externo, os spin alinham-se na direção do campo com um sentido preferencial, igual ou oposta ao campo magnético externo e ambas energeticamente diferentes (*Figura 2-15b*).

Figura 2-15: A representação da energia de separação de um spin eletrônico desemparelhado na presença de um campo magnético (efeito Zeeman). a) orientação aleatória dos spins sem campo magnético externo, corrente nula ($I=0$), b) orientação parcial na presença de um campo magnético H e c) “flipping” de spins por absorção de microondas e “flopping” de spins. Ikeya, 1993.

A quebra da degenerescência da energia em diferentes estados do spin, na presença do campo magnético externo H é conhecida como o “efeito Zeeman” e depende de H e do momento magnético do elétron. A componente do momento magnético na direção de H é dada por:

$$\mu_H = g\beta M \quad (2.29)$$

onde g é o fator de Landé, β é o magnéton de Bohr e M é o número quântico magnético. A energia do dipolo magnético com momento μ no campo H_0 é calculada através de:

$$E = g\beta H_0 M \quad (2.30)$$

O nível de energia do elétron, com spin $1/2$, divide-se para $M = 1/2$ e $M = -1/2$

Os spins alinhados pela presença do campo magnético externo ficam nesse estado até sofrerem alguma perturbação. A direção do spin é mudada pela absorção de microondas, no entanto, apenas quando a diferença de energia ($\Delta E = g\beta H$) for exatamente igual a um quantum de energia absorvida ($h\nu$) é que ocorre a absorção de energia pelo elétron, isto é o que se chama de RPE (*Figura 2-16*).

Figura 2-16: O modelo vetorial de um elétron num campo magnético, a) precessão do dipolo magnético em torno do H_0 , ω_0 é a frequência de precessão de Larmor (frequência de ressonância), b) quantização de momento magnético, c) formação dos dois sub-níveis de energia no caso do spin $1/2$. Marfunin, 1975.

Assim a condição de ressonância é representada por:

$$h\nu = g\beta H_0 \quad (2.31)$$

mantendo a frequência da radiação eletromagnética ν constante e variando o campo magnético H podemos obter o espectro RPE, embora, também se possa manter o campo magnético constante e variar a frequência de radiação (*Tabela 2-1*).

O fator de separação espectroscópica g^a para o elétron livre é: 2,0023.

Tabela 2-1: O campo magnético ressonante H_0 para o sinal em $g=2$ em bandas típicas de frequência de microonda (comprimento de onda) utilizando $h\nu=g\beta H_0$. Ikeya, 1993.

Banda	Comprimento de onda (cm)	ν (GHz)	H_0 (mT)
Banda-L	20,0	1,5	53,2
Banda-S	9,4	3,2	114
Banda-X	3,2	9,5	339
Banda-K	1,2	25	892
Banda-Q	0,86	35	1250

Os espectrômetros de RPE modernos registram os valores do campo magnético H onde a absorção é observada, mas o que é apresentado como espectro RPE é a derivada do espectro de absorção *Figura 2-17a*, isto é feito para melhorar a observação das linhas individuais num espectro complexo. Na *Figura 2-17b (inferior)* podemos observar melhor as 6 linhas do espectro que são difíceis de serem observados na parte superior da mesma figura. A intersecção da derivada com o eixo mostra o H de ressonância que é um dos máximos no espectro (Intensidade RPE em função do Campo Magnético).

Figura 2-17: O espectro RPE a) para um único pico (acima) a derivada do sinal (abaixo) b) sinal RPE com 6 picos e suas derivadas.

Marfunin, 1975.

^a O fator g será definido no seguinte item.

Figura 2-18: O espectro RPE de estrutura fina para íons com spin $S=3/2$ num campo cristalino axial com $H \parallel z$; para o Cr^{3+} Marfunin, 1975.

A quantidade de linhas de estrutura fina está definida como: $2S$, onde S é o spin do íon paramagnético, na Figura 2-18 podemos observar 3 linhas devido ao íon Cr^{3+} com spin $3/2$.

2.7.1 O fator g

O fator g de um íon paramagnético livre (fator espectroscópico ou fator de Landé) não está condicionado somente pelo spin, mas também pelo movimento orbital do elétron e isto representa a relação giromagnética determinada pela fórmula de Landé:

$$g_L = 1 + \frac{I(I+1) + S(S+1) - L(L+1)}{2I(I+1)} \quad (2.32)$$

Onde L , S , I são, respectivamente, os números quânticos orbital, spin e momento angular total do íon ($I = L \pm S$). Para o caso onde consideramos o spin ($L=0$), porém $I=S$, obtemos o valor $g=2$ (Equação 2.32), que é o fator g de um elétron livre ou de estados com movimento orbital “estático”. No caso onde consideramos só o movimento orbital ($S=0$), porém $I=L$ obtemos o valor de $g=1$.

O fator g é um parâmetro importante no espectro de RPE, já que diferentes valores de g indicam que os elétrons desemparelhados encontram-se em ambientes distintos na estrutura do material, a posição das linhas é determinada pela transição entre sub-níveis magnéticos.

A Hamiltoniana do elétron num campo magnético externo H pode ser escrita da seguinte forma:

$$H = \frac{p^2}{2m} + V_0 + V_1 + \lambda \vec{L} \cdot \vec{S} + \beta \vec{H} \cdot (\vec{L} + 2\vec{S}) \quad (2.33)$$

Onde os dois primeiros termos são do elétron livre, o terceiro termo (V_l) é devido ao campo cristalino, o quarto termo é do acoplamento Spin-Órbita, e o último termo é devido ao campo magnético externo aplicado (Schumacher, 1970).

3

Materiais e métodos experimentais

3.1 Coleta de amostras

As amostras de sedimentos foram coletadas na base de Alcântara (Figura 3-1) com a colaboração da Dra. Dilce de Fátima Rossetti, geóloga e pesquisadora do INPE-São José dos Campos. Os pontos de coleta das amostras foram escolhidos pela Dra. Dilce, que levou em conta os aspectos geomorfológicos da região.

Um total de 15 amostras foram coletadas em quatro pontos geográficos (*Tabela 3-1*), em cada local foram coletadas várias amostras, considerando características diferenciadas, como: camadas de sedimentos com coloração diferente, granulação e profundidades variadas.

Na Figura 3-2 estão representados os perfis das amostras coletadas, onde podemos observar os pontos indicados como A, B, C e D (Figura 3-1). Os nomes das praias são: Mamuna Grande, Praia da Base, Praia do Peru 1 e Praia de Peru 2, respectivamente. Os dois grupos C e D foram coletados na mesma Praia, mas em diferentes locais chamados de 1 e 2 respectivamente.

Tabela 3-1: Localização geográfica das amostras coletadas na base de Alcântara, as amostras pertencem a quatro locais bem diferenciados A, B, C e D, mostrados na Figura 3-1

Local	Código	Latitude	Longitude
A	RN 01	S 2° 14,278'	W 44° 23,633'
A	RN 02	S 2° 14,048'	W 44° 23,669'
A	RN 03	S 2° 14,050'	W 44° 23,692'
A	RN 04	S 2° 14,050'	W 44° 23,695'
B	RN 05	S 2° 23,091'	W 44° 22,491'
B	RN 06	S 2° 23,097'	W 44° 22,488'
B	RN 07	S 2° 23,107'	W 44° 22,498'
C	RN 08	S 2° 17,911'	W 44° 22,207'
C	RN 09	S 2° 17,911'	W 44° 22,207'
C	RN 10	S 2° 17,911'	W 44° 22,207'
C	RN 11	S 2° 17,941'	W 44° 22,193'
D	RN 12	S 2° 18,909'	W 44° 21,917'
D	RN 13	S 2° 18,932'	W 44° 21,838'
D	RN 14	S 2° 18,931'	W 44° 21,850'
D	RN 15	S 2° 18,914'	W 44° 21,849'

Figura 3-1: Localização das amostras coletadas, todas foram feitas no litoral da base de Alcântara.

Figura 3-2: Perfis das áreas onde foram coletadas as amostras, Figura fornecida por Dilce Rossetti.

Figura 3-3: Fotos dos locais de coleta das amostras do Grupo A..

Para a coleta das amostras foram utilizados tubos de PVC (Figura 3-4). A coleta de amostras foi feita horizontalmente, os tubos foram inseridos em superfícies verticais, evitando que as amostras coletadas tivessem contato com a luz solar.

Figura 3-4: Tubo utilizado para a coleta das amostras com 33 cm de comprimento.

As amostras foram coletadas na parte central de uma camada relativamente uniforme, evitando assim que duas camadas diferentes se misturassem; como podemos observar no esquema da Figura 3-5. Cada tubo é nomeado para sua identificação durante as análises.

Figura 3-5: Metodologia de coleta das amostras protegidas da luz.

As amostras contidas em cada tubo foram divididas para diferentes análises, a distribuição da amostra está esquematizada na Figura 3-6.

Para as análises das amostras os tubos foram abertos (no laboratório em ambiente iluminado com luz vermelha) pelo lado que entrou na terra, que é o lado que contém a amostra mais “uniforme”, uma camada fina (Figura 3-6a), esta foi atingida pela luz e foi descartada. A camada seguinte foi utilizada para o teste de umidade e espectroscopia gama (Figura 3-6b), a camada posterior (Figura 3-6c) foi a parte utilizada para a determinação de P ou de D_e. Uma pequena parte é para a análise por ativação por nêutrons, e a parte final (Figura 3-6d) é armazenada.

Figura 3-6: A amostra de cada tubo foi dividida em quatro partes, cada parte foi utilizada para diferentes propósitos.

Para separar os cristais de quartzo (que serão utilizados na datação) do sedimento coletado (Figura 3-7), as amostras naturais foram tratadas quimicamente (Figura 3-6c).

Figura 3-7: Foto das amostras coletadas. Nesta figura pode-se observar a diferença de cor entre cada amostra de sedimento coletado. As amostras estão na mesma ordem apresentada na Figura 3-2.

3.2 Preparação das amostras

Para extrair unicamente os grãos de quartzo dos sedimentos coletados, primeiramente foram feitos tratamentos químicos bem conhecidos nesta área (Ichikawa 1965, Fujita & Hashimoto 2007).

Iniciamos o processo com a eliminação de produtos orgânicos deixando o sedimento selecionado imerso em H_2O_2 por 24 horas mexendo periodicamente.

Os pequenos grãos de quartzo com certeza receberam uma dose por partículas α proveniente do decaimento radioativo do Urânio e do Tório do solo. Como o alcance médio da radiação alfa ao atravessar os silicatos é de aproximadamente $20\ \mu\text{m}$ (Wintle 1997), esta contribuição se dá na superfície do grão, que pode ser eliminada tirando a camada superficial dos grãos de quartzo utilizando uma solução de HF (Mejdahl 1986, Aitken 1998), que também irá eliminar os feldspatos (Wintle 1997) e carbonatos. Nossas amostras tratadas com uma solução de HF 39%.

Por último a amostra é tratada com HCl (18%) para remover resíduos de carbonatos (Yokoyama et al. 1985) e fluoretos que podem ser formados com o tratamento com HF (Buylaert et al. 2008). Para eliminar grãos de outros minerais de densidades diferentes tais como metais pesados foi utilizado o Polítungstato de sódio (Mejdahl 1985, Rhodes 1988). Entre cada tratamento químico as amostras foram lavadas com água destilada, obtendo-se assim grãos de quartzo limpos (translúcidos) (Gozzi et al. 2001). Este processo foi realizado à temperatura ambiente e com iluminação de luz vermelha de baixa intensidade. Cabe ressaltar que, na datação por TL ou LOE esta etapa de limpeza das amostras e separação dos grãos de quartzo é de grande importância, pois temos de ter certeza absoluta que os possíveis erros ou incertezas que, por ventura, ocorreram nas medidas posteriores não advêm de uma amostra contaminada com outros tipos de cristais.

Figura 3-8: Foto da amostra natural (sedimento) e após ser submetida aos tratamentos químicos para extração do quartzo.

Depois de isolar os grãos de quartzo, estes foram deixados para secar numa estufa a 60 °C, depois foram peneirados separando-os em três intervalos de tamanhos de grãos:

Menores que 75 μm para análises por difração de Raios X.

Maiores que 150 μm separados para análises posteriores.

E os grãos entre 75 e 150 μm utilizados para a datação (Mejdahl 1986, Tatumi et al. 1998), chamados, de agora em diante, como amostras naturais.

Depois dos tratamentos químicos foi possível notar uma grande diferença entre as amostras coletadas e os grãos de quartzo limpos, como mostrado na *Figura 3-8*.

3.3 Irradiação

A irradiação com radiação- γ foi realizada no Laboratório do Centro de Tecnologia das Radiações do Instituto de Pesquisas Energéticas de São Paulo/ Comissão Nacional de Energia Nuclear (CTR-IPEN-SP/CNEN), utilizando dois tipos² de fontes de ^{60}Co (*Figura 3-9*); fonte Panorâmica (doses baixas) com uma taxa de dose de 39,4 Gy/h e fonte Gamma Cell (doses altas), com uma taxa de dose de 1,89 kGy/h. As irradiações foram feitas em temperatura ambiente, mas as amostras foram devidamente protegidas da luz, envolvidas com papel alumínio.

*Figura 3-9: Fotos dos dois irradiadores de fonte de ^{60}Co utilizados:
(a) Fonte Panorâmica, (b) fonte “Gamma Cell” do IPEN-SP.*

² Distribuições das fontes de Co^{60} com relação às amostras.

3.4 Equipamentos de medidas

3.4.1 Difração de Raios X

A FATEC - SP dispõe de um equipamento de difração de Raios X Miniflex II, do Laboratório de Caracterização pertencente ao Curso de Tecnologia em Materiais (*Figura 3-10*). Entre as principais características de operação temos: Tensão de saída de 30 kV, corrente de saída de 15 mA, alvo de cobre, velocidade de leitura: 0,01 ~100 %/min, fenda de divergência (FDiv) de 1,25°, fenda de dispersão (FDis) de 1,25° (*Figura 3-11*).

Figura 3-10: Difratômetro de Raios X modelo Miniflex II.

Figura 3-11: Esquema da difração de Raios X.

A superfície da amostra que recebe o feixe de Raios X deve ser plana e posicionada no centro de rotação do goniômetro.

As amostras utilizadas neste trabalho são grãos de quartzo na forma de pó e não lâminas, as quais poderiam ser facilmente posicionadas no centro do goniômetro como mostrado na *Figura 3-11*. Para obter uma boa difração de material em pó é preciso a utilização de suportes especiais onde o pó é depositado e a superfície alinhada com o plano do suporte.

Para deixar a superfície da amostra alinhada com a superfície do plano de medição precisamos ter grãos de quartzo finos e por esse motivo nesse trabalho foram utilizados os grãos de quartzo menores que $75\ \mu\text{m}$ separados anteriormente.

3.4.2 Termoluminescência

Foi utilizado o aparelho leitor *Daybreak Nuclear and Medical System*, Modelo 1100, mostrado na *Figura 3-12*, do laboratório LACIFID/IFUSP e do Laboratório de Datação e Luminescência de Cristais da FATEC-SP.

Entre as principais características deste equipamento temos:

Sistema de aquecimento controlado; sistema de detecção de luz (Fotomultiplicadora), placa “análogo-digital” (AD) para a conversão do sinal elétrico no computador, *software* para visualização e controle do equipamento; leitura automática de 20 alíquotas, taxa de aquecimento de $1\text{-}25\ ^\circ\text{C/s}$, as medidas neste trabalho foram feitas com uma taxa de $10\ ^\circ\text{C/s}$; temperatura máxima de aquecimento de $500\ ^\circ\text{C}$; e a possibilidade de controlar a atmosfera onde a amostra é colocada (vácuo ou fluxo de nitrogênio, atmosfera de gás inerte).

O sistema de aquecimento consta, essencialmente, de uma prancheta metálica de alta resistência onde a amostra é colocada; a prancheta é aquecida por uma corrente controlada que passa através desta por efeito Joule, a prancheta se aquece e a temperatura é monitorada por um termopar de *chromel-alumel*, mantendo a taxa de aquecimento constante.

O sistema de aquisição do sinal é uma Fotomultiplicadora (EMI 9235QA) que capta a luz emitida pela amostra quando esta é aquecida, transformando-a num sinal elétrico para em seguida poder ser observado no computador mediante o “software” desenvolvido pelo fabricante do equipamento, TLAPPLIC.

Figura 3-12: O leitor de TL Daybreak 1100 acoplado a um computador para a aquisição dos dados.

No leitor TL Daybreak, foram utilizados dois filtros com transmitância diferentes: Kopp 7-59 e o Schott BG-39 cujas curvas de transmitância estão apresentadas na *Figura 3-13*.

Figura 3-13: Espectro de Transmitância dos filtros utilizados na Daybreak.

Para obter o sinal TL devido, unicamente, à Termoluminescência do material e evitar a irradiação do “corpo negro”, que ocorre quando um material é aquecido a certa temperatura (superior a 200 °C), é possível programar o equipamento para fazer duas leituras consecutivas da mesma amostra e assim subtrair a segunda leitura (ruído de fundo), obtendo assim o sinal TL limpo.

Os filtros têm como objetivo proteger a fotomultiplicadora diminuindo a radiação do corpo negro produzido pela prancheta durante o aquecimento em altas temperaturas. O uso de filtros óticos e absorvedores de calor ajudam-nos a obter um sinal TL mais bem definido. Além disso, os filtros nos permitem detectar a TL em intervalos específicos de comprimento de onda.

3.4.3 Luminescência Opticamente Estimulada

As medidas de LOE foram feitas no mesmo equipamento *Daybreak Nuclear and Medical Systems Incorporated*, Modelo *1100-series automated TL/OSL system*, na Opção LOE, utilizando como fonte de excitação luz azul (Miallier et al. 1991) e para a detecção dois filtros Schott U-340; As medidas foram feitas utilizando 50 canais de 1 s cada canal, isto é, as contagens feitas pela Fotomultiplicadora foram armazenadas sequencialmente em intervalos de 1 s durante 50 s plotando a intensidade registrada por cada canal obtivemos a Curva de decaimento do sinal LOE.

Também foi utilizado o leitor RISO TL/OSL, modelo DA-20 que está equipado para estimular a amostra com luz azul, verde e infravermelho, utilizando para a detecção o filtro Hoya U-340. Este equipamento está acoplado a uma fonte beta $^{90}\text{Sr}/^{90}\text{Y}$ com uma taxa de irradiação de 0,089 Gy/s.

Figura 3-14: Leitor RISO, a) sistema mecânico, b) controlador.

3.4.4 Dose Anual

Para a determinação da Dose Anual (DA), separamos aproximadamente 100 gramas de sedimento em potes de plástico para cada amostra. Pesando as amostras antes e depois de secarem, a quantidade de água contida no sedimento é determinada, dado este que foi utilizado nas correções do cálculo da DA.

A detecção dos radioisótopos foi feita por espectroscopia Gama com um detector de NaI(Tl) da Camberra calibrado através de amostras padrões de solo (JR-1, JG-1a, JB-3 e JG-3) que têm os teores de U, Th e K-40 pré definidos.

Nesta técnica foram medidos os espectros da radiação-gama emitidos pelas amostras, que foram comparados com os dos padrões. As intensidades dos picos correspondentes as energias: 234, 286, 343 e 1460 keV emitidas pelos filhos das séries de U e Th foram usados nessa comparação (*Tabela 3-2*). As quantidades presentes em cada amostra de sedimento foram por fim determinadas.

Tabela 3-2: Concentrações de Th, U e K dos padrões utilizados para calcular a dose anual das amostras.

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

3.4.5 Enxergando no escuro

A exposição à luz vermelha intensa e por espaços de tempo prolongados reduz a luminescência das amostras consideravelmente. Para datação por grão único foi preciso utilizar ambiente iluminado como luz infravermelha, para a iluminação das amostras durante o manuseio utilizou-se um conjunto de LED com emissão no infravermelho (*Figura 3-15*), para poder visualizar estas imagens foi utilizada uma vídeo câmera simples, que consegue capturar imagens na faixa do infravermelho que podem ser observadas num computador.

Figura 3-15: Emissão dos LED infravermelhos utilizados para iluminação das amostras de quartzo.

3.5 Protocolo MAR

Na técnica de datação por múltiplas alíquotas, diferentes alíquotas da amostra são utilizadas para construir a curva de calibração, para a estimação da paleodose (Jain et al. 2003).

A paleodose pode ser calculada por regeneração total ou por dose adicional, para o caso de regeneração total utilizaremos o seguinte procedimento:

Primeiro dividimos a amostras (grãos de quartzo limpos) em várias frações (*Figura 3-16^a*).

Uma fração será utilizada como amostra natural (sem irradiação no laboratório e devidamente protegida de qualquer exposição à luz). As outras frações têm que ser expostas ao sol, para apagar o sinal luminescente devido à irradiação natural, depois cada fração deve ser identificada e protegida da luz até o momento da leitura, cada fração será irradiada com diferente dose (*Figura 3-16b*).

Cada ponto do gráfico (*Figura 3-16e*) é a média das intensidades de várias alíquotas correspondentes à mesma dose (9 alíquotas para nosso exemplo), cada alíquota tem aproximadamente 5 mg. Depois de cada leitura a amostra é descartada.

Figura 3-16: Esquema exemplificando o processo de separação das amostras para utilizar o protocolo MAR.

Obtida a curva de calibração, inserimos uma reta horizontal correspondente à média das intensidades da amostra natural (IN), a ordenada (Dose) do ponto de intersecção dessa reta com a curva de calibração fornece o valor de P (Figura 3-16e).

Na datação por doses adicional não precisamos expor as amostras ao sol para zerar o sinal luminescente, as doses são adicionadas a dose natural.

3.6 Protocolo SAR

Este protocolo utiliza uma pequena quantidade ($\sim 5\text{ mg}$) de amostra, para fazer a curva de calibração. *Esta quantidade* se constituirá uma alíquota. Foram confeccionadas em torno de 20 alíquotas. Cada alíquota é irradiada e lida várias vezes (Murray & Wintle 2003), desta forma, obtemos no final do processo 20 idades distintas para uma amostra em questão.

Como a quantidade de massa de cada alíquota não deve variar durante o processo, para isso foi desenvolvido um procedimento usando pastilhas de teflon com quartzo (Rocca 2008), mostrado na Figura 2-16, processo similar ao usado tradicionalmente em dosímetros termoluminescentes. Neste caso o quartzo não é misturado ao teflon, é feito uma base de teflon que fixa os grãos de quartzo em sua superfície deixando-os fixos.

Figura 3-17: Pastilhas de teflon com grãos de quartzo na superfície.

A rotina do protocolo SAR usada foi:

- 1- Leitura LOE da amostra natural - LN
- 2- Segunda leitura LOE para ver se tem LOE residual - LR .
- 3- Irradiação com uma dose teste - Dt
- 4- Leitura LOE com pré-aquecimento de $260\text{ }^{\circ}\text{C}$ - TN
- 5- Irradiação com uma dose - Di
- 6- Leitura LOE com pré-aquecimento de $260\text{ }^{\circ}\text{C}$ - Li
- 7- Irradiação com uma dose teste - Dt
- 8- Leitura LOE com pré-aquecimento de $260\text{ }^{\circ}\text{C}$ - Ti
- 9- Retorno ao passo 5.

A curva de calibração é feita plotando Li/Ti versus a dose. A dose equivalente (De) é obtida através da intersecção da reta LN/TN com a curva de calibração.

O leitor RISO (Botter-Jensen et al. 2003) está equipado para fazer datação de alíquota única, pois possui uma fonte acoplada. Cada alíquota é lida e irradiada de

acordo com a rotina do protocolo SAR, porém, neste caso, a amostra não necessita ser retirada do equipamento para ser irradiada em outro lugar e desta forma, a massa de cada alíquota se mantém constante durante todo o processo.

3.7 Datação por Grão Único

Nas datações por MAR e SAR, como foi descrito anteriormente, foram feitas medidas de cada alíquota contendo aproximadamente 5 mg de amostra, sendo que a cada medida, todos os grãos presentes na alíquota contribuem para a luminescência. No método de grão único (Duller et al. 1999) queremos estudar a contribuição da luminescência de cada grão. Desta forma, observamos o grau de uniformidade dos grãos, partindo do pressuposto que todos os grãos devem apresentar o mesmo comportamento por serem retirados do mesmo local. Cada grão é datado independentemente, através do protocolo SAR, e oferece um valor de D_e (dose equivalente). Posteriormente, estas idades são analisadas estatisticamente para determinar o valor central sendo este valor a nossa D_e .

4

Resultados e Discussões

4.1 Difração de raios X

As amostras “limpas” foram observadas no microscópio para verificar visualmente o grau de limpeza com relação a grãos de outras cores, temos que ter certeza que nossas amostras são grãos de quartzo. As análises por DRX são feitas de um conjunto de grãos e o resultado é o somatório da contribuição de todos os grãos presentes, Algumas amostras apresentam grãos de outras cores³ que podem ser claramente observadas utilizando um microscópio óptico, mas a quantidade é bem pouca para serem detectados na DRX, estes grãos podem ser separados usando o líquido pesado que separa os grãos por densidades. A técnica de Difração de Raios X (DRX) foi utilizada para a identificação dos cristais, garantindo assim que todas as amostras utilizadas no presente trabalho pertencem ao grupo dos tectosilicatos especificamente ao alfa-quartzo (Hazen et al. 1989).

Conforme apresentado na *Figura 4-1*, o espectro em linha vermelha é do quartzo- α padrão, comparando a difração de Raios X das 15 amostras podemos ter certeza de que se trata de quartzo, e descartamos assim a presença de feldspatos que apresentam um padrão bem diferente.

O quartzo alfa apresenta uma boa estabilidade do sinal luminescente, fato que é indispensável para datação (Deer et al. 1966).

³ Outros cristais naturais que podem ser outros silicatos, minerais pesados, etc. diferentes do quartzo que fazem parte do sedimento, estes têm cores variados como: verde, preto, roxo, laranja, etc.

Figura 4-1: Resultados de Difração de Raios X para as 15 amostras e em vermelho o padrão do quartzo.

4.2 Medidas Preliminares de LOE

Foram feitas leituras de LOE das amostras naturais, obtendo sinais com diferentes intensidades para cada amostra (Figura 4-2).

Figura 4-2: Curvas de decaimento LOE obtidas com o quartzo natural para o primeiro grupo de quatro amostras. a) a intensidade de RN01 é claramente a maior, cada curva consiste na média de 10 leituras. b) as intensidades das outras três amostras apresentam uma relação direta com a profundidade da camada.

Nesta primeira análise podemos notar claramente que a amostra RN01 apresenta a maior intensidade LOE deste grupo (*Figura 4-2*), fato que demonstra que esta amostra recebeu maior quantidade de irradiação enquanto ficou no solo, provavelmente sendo a mais antiga deste perfil (grupo de quatro amostras). As idades destas amostras só poderão ser conhecidas após calcular os valores das P com ajuda das curvas de calibração e obtendo a taxa de Dose Anual do respectivo local.

Figura 4-3: Comparação das intensidades entre as quatro amostras deste grupo.

Embora não saibamos as idades das amostras, observando-se a *Figura 4-3* podemos dizer que as idades das amostras provavelmente estão na seguinte ordem:

$$\text{RN01} > \text{RN02} > \text{RN03} > \text{RN04}$$

Fato perfeitamente coerente já que essa é a ordem de profundidade onde o sedimento foi colhido.

O “background” (medida do sinal de fundo) foi considerado nos 5 últimos segundos de cada leitura, sendo esta intensidade subtraída da Intensidade máxima e assim obter a intensidade LOE absoluta (Buylaert et al. 2008).

4.3 Aplicando o Protocolo MAR

4.3.1 Zerando o sinal Luminescente

O protocolo MAR foi aplicado com a finalidade de se obter P. Neste protocolo, após a obtenção dos cristais de quartzo, a amostra foi dividida em duas partes, a primeira foi armazenada ao abrigo da luz sendo denominada de amostra natural. A segunda parte foi colocada em potes de plástico transparentes e exposta à luz solar durante 9 dias, a seguir foram medidas a LOE e a TL para saber se o sinal decaiu com a exposição. No caso da LOE observa-se que seu zero é atingido rapidamente em alguns minutos (*Figura 4-4*).

Figura 4-4: A curva de emissão LOE decai rapidamente após 15 minutos de exposição ao sol.

Figura 4-5: Curva de emissão TL (a) amostras naturais, (b) com 4 dias de exposição ao sol e (c) com 9 dias de exposição.

No entanto, na TL podemos observar que sempre sobra um resíduo (TL residual), conforme mostra a *Figura 4-5*. Não houve muita mudança durante o quarto e o nono dia de exposição, contudo observa-se um decaimento das intensidades na região das temperaturas 300 - 400 °C. No nono dia uma TL residual persistiu nas amostras, principalmente na região de altas temperaturas em torno de 400 °C, o que indica que existe um pico de TL nessa região. Os picos de 325 e 375 °C decaíram substancialmente.

Na *Figura 4-6* observamos que a TL residual do pico de 325 °C varia de 5,3% a 10,6 %; a do pico de 375 °C de 6,7 % a 18,0 % em comparação com as intensidades das TL naturais (Mejdahl 1986).

Figura 4-6: Comportamento da Intensidade TL com a exposição à luz solar para retirar o sinal natural das quatro amostras do grupo A, (a) para o pico de 325 °C, (b) pico de 375 °C.

Considerando outros estudos feitos anteriormente onde a intensidade TL é zerada em tempos menores aos considerados até agora neste trabalho (Mejdahl 1986), foram feitas análises de como a transmitância dos potes onde as amostras foram expostas ao sol afetam o decaimento do sinal. Concluímos que estes potes absorvem parte da irradiação UV do sol (*Figura 4-7*), motivando assim a demora maior para zerar a amostra. Descobrimos que o filme plástico é o que deixa passar todo o espectro visível e UV, sendo escolhido para cobrir as amostras durante a exposição ao sol e protegendo-as de impurezas que possam ser depositadas com o vento e outros acidentes.

Figura 4-7: Espectros de absorção de alguns materiais usados para conter as amostras durante a exposição ao sol.

Após a medição da TL natural, parte das amostras foi exposta à luz solar (coberta com o filme selecionado) para zerar o sinal Luminescente observando-se uma diferença notável com a utilização do filme, no tempo que leva para zerar as amostras e na quantidade de TL residual. Notamos que a TL residual do pico de 325 °C varia de 6,1 % a 7,7 %; a do pico de 375 °C de 8,5 % a 9,8 % (Figura 4-8) em comparação com as intensidades das TL naturais estas porcentagens de TL residual é menor do que aquela conseguida deixando nos potes transparentes ao sol.

Figura 4-8: Comportamento da Intensidade TL com a exposição à luz solar para apagar o sinal natural das três amostras do grupo B, (a) para o pico de 325 °C, (b) pico de 375 °C.

Nas primeiras horas de exposição à luz solar o decaimento é rápido, apresentando um comportamento de decaimento exponencial, como mostrado na Figura 4-9. Nas 5 primeiras horas o decaimento é significativo, chegando depois a uma Intensidade residual constante.

Figura 4-9: Decaimento da Intensidade TL com a exposição ao sol para o pico de 375 °C da amostra RN08.

Com as amostras supostamente zeradas após a exposição solar elas foram divididas novamente e irradiadas com doses diferentes de radiação-gama. As doses foram escolhidas para compor a “curva completa” até a saturação.

4.3.2 Utilizando Luz artificial

O laboratório LACIFID possui uma fonte de radiação UV (TOHWALITE, G30T8 a uma distancia de 15 cm), que foi testada para ser usada como uma fonte artificial para apagar o sinal TL. Usando esta fonte teríamos os parâmetros do processo de decaimento bem controlados, como por exemplo, o tempo de irradiação, parâmetro que não é possível controlar bem com a luz do sol, devida à sua variação na intensidade e no espectro durante um dia inteiro (manhã – meio dia – tarde) e também no decorrer de vários dias (o clima varia bastante).

Na tentativa de utilizar a lâmpada de UV para apagar o sinal TL podemos observar que a lâmpada não reproduz o mesmo efeito produzido com o sol. Aparecem novos picos em temperatura baixa, na faixa entre 100 e 200 °C, produzidos pelo fenômeno de fototransferência (McKeever & Chen 2007) observado na Figura 4-10, embora as intensidades dos picos de 325 e 375 °C diminuam rapidamente, este método não pode ser utilizado, porque ao se esvaziar as armadilhas profundas ocorre um preenchimento em outras armadilhas, o que ocasiona a aparição de novos picos (Figura 4-11) que não foram observados com a exposição à luz solar (Figura 4-11).

Figura 4-10: Comportamento da intensidade TL antes e depois de exposição à lâmpada de UV do laboratório de LACIFID.

Figura 4-11: Comparação entre as amostras zeradas: linha preta naturalmente (exposição ao sol) e linha vermelha, artificialmente (lâmpada UV e lâmpada de Xenon).

4.3.3 Teste do Plateau - Estabilidade do Pico

Figura 4-12: Exemplo de curva TL do quartzo em estudo, irradiado no laboratório.

A curva TL do quartzo apresenta vários picos (Falgueres et al. 1991) dependendo do tempo que decorre entre a irradiação e a leitura TL ou seja, ao tempo de vida das armadilhas. Neste estudo foram selecionados os picos mais estáveis do quartzo. Para analisarmos a estabilidade do pico, irradiamos uma amostra com uma dose de laboratório⁴ e determinamos a taxa obtida pela divisão da intensidade TL da amostra Natural (TL_{Nat}) pela intensidade da amostra com dose Natural mais a dose de laboratório ($TL_{Nat+dose}$). A *Figura 4-13* mostra um exemplo obtido com a amostra RN15, observando-se um platô para temperaturas acima de 340 °C indicando a estabilidade do pico de 375 °C do quartzo, pico que será utilizado nas análises posteriores para datação (Aitken 1998).

O pico de 375 °C da curva TL do quartzo tem sido bastante utilizado para datação de sedimentos do litoral (Wintle 1997) e basaltos do Holoceno (Berry 1973), terraços marinhos do pleistoceno (Barreto et al. 2002), sedimentos Pós-Barreiras (Tatumi et al. 2008) entre outros trabalhos.

⁴ Dose artificial controlada, para nossa pesquisa isto foi realizado no IPEN.

Figura 4-13: Curva TL natural (linha vermelha), (irradiada linha preta) e a respectiva taxa Natural/Natural+dose.

Uma vez determinado o pico a ser usado na datação, devemos conhecer a temperatura de pré-aquecimento das amostras que será usada depois da irradiação das mesmas, para remover os picos instáveis. Se a temperatura do pré-aquecimento for muito baixa podemos estar possibilitando a interferência dos picos de baixa temperatura, o que fornecerá resultados errôneos da P; por outro lado, se a temperatura do pré-aquecimento for alta demais, parte da luminescência do pico de 375 °C poderá ser apagada, o que também ocasionará um resultado errôneo da P. Para este estudo, foram feitos vários pré-aquecimentos em temperaturas diferentes (tratamentos térmicos de 10 segundos), observando-se como a intensidade TL varia. Um platô para preaquecimentos entre 260 e 300 °C foi observado (Figura 4-14). Para encontrar a D_e de amostras antigas foi preciso fazer pré-aquecimentos a temperaturas altas. Segundo Wintle (1997) essa temperatura deveria ser superior a 260 °C. No presente trabalho encontramos o intervalo de 260-280 °C como mostrado na Figura 4-14.

Figura 4-14: Intensidade TL utilizando vários pré-aquecimentos.

4.3.4 Irradiação das amostras

Para o transporte das amostras entre o laboratório da FATEC (onde foram feitas as leituras LOE e TL) e as fontes de irradiação do IPEN, as amostras deveriam ser protegidas da luz, isto foi feito cobrindo as amostras com papel alumínio.

Figura 4-15: Curvas TL de duas amostras cobertas com papel alumínio e fita isolante preta.

Durante e depois da irradiação as amostras também devem ser protegidas da luz até o momento da leitura TL, com esta finalidade foram feitos testes para observar como a

cobertura de papel alumínio afeta na dose de irradiação, comparando a curva de intensidade TL das amostras cobertas com papel alumínio e com fita isolante preta (*Figura 4-15*), ambas as amostras passaram o teste de absorbância, não deixando passar a luz visível.

4.3.5 LOE e TL

Como as medidas de LOE e TL foram realizadas no mesmo equipamento, as mesmas alíquotas foram utilizadas para fazer as medidas de LOE e TL no protocolo MAR. Considerando que a TL é mais estável à luz do sol e que o tempo de exposição à luz azul durante a leitura da LOE é bem curto, foi feita primeiramente uma medida de LOE e sobre a mesma alíquota uma leitura de TL, assim a interferência da LOE na TL é apresentada na *Figura 4-16*.

A medida de LOE antes da TL aumenta o pico de 375 °C, isso foi observado para todas as amostras e para todas as doses irradiadas. A *Figura 4-16* mostra as curvas para a amostra RN01 com 400 e 600 Gy de irradiação, sendo a linha vermelha a TL normal e a linha preta a TL com a prévia leitura de LOE, também é possível observar a aparição de um pico em aproximadamente 160 °C provocado pela luz azul da leitura prévia de LOE, como mostra a *Figura 4-17*. Portanto, uma medida de LOE antes de uma medida de TL modifica o sinal TL, sugerindo que existem armadilhas de LOE que se conectam com as de TL.

Figura 4-16: A curva vermelha é a medida “normal” de TL, a curva preta é a medida da TL após uma medida de LOE com estimulação de luz azul, a) dose de 400 Gy b) dose de 600 Gy.

Figura 4-17: A curva vermelha é a medida de TL pura, a curva preta é a medida da TL após uma medida de LOE com estimulação de luz azul, a) dose de 400 Gy b) dose de 600 Gy Pico que aparece na curva TL quando na amostra é feita uma leitura de LOE previa.

Para algumas amostras a curva de calibração por regeneração varia substancialmente e para outras a mudança é pouca como podemos observar na Figura 4-18, Sendo que há mudança neste procedimento, optaremos por fazer as medidas de TL e LOE separadamente. (Fototransfêrecia Mckeever & Chen 2007).

Figura 4-18: Comparação entre curvas de regeneração TL com e sem irradiação previa com luz azul para duas amostras RN01 e RN03.

Figura 4-19: Comparação entre as intensidades de LOE e TL para as mesmas alíquotas.

Na Figura 4-19 podemos observar que as intensidades de LOE e de TL não estão diretamente relacionadas. Foram preparadas cinco alíquotas da mesma amostra, as medidas de LOE e de TL foram feitas consecutivamente, primeiro a de LOE e depois a de TL sem remover as amostras do equipamento. O esperado seria que a ordem das intensidades deveria se manter para a TL e para a LOE. Considerando a Intensidade TL em 375 °C e a intensidade máxima da LOE observamos que a quinta leitura não corresponde:

para TL: $5 > 2 > 4 > 3 > 1$

e para LOE: $2 > 4 > 3 > 5 > 1$

Comparando o erro porcentual para os dois casos temos:

$$E\%_{TL} = 6\%$$

$$E\%_{LOE} = 29\%$$

onde a LOE apresenta maior dispersão para as mesmas amostras, demonstrando a maior sensibilidade do sinal LOE.

Para medidas de várias alíquotas de uma mesma amostra, as intensidades de TL são bem próximas, isto produz uma dispersão menor quando calculamos uma média das intensidades utilizando o sinal TL. Por outro lado, as medidas de LOE são bem mais dispersas, apresentando uma dispersão de até 5 vezes maior em alguns casos, este fato produz um maior erro quando obtemos a média das intensidades utilizando o sinal LOE.

4.3.6 Medidas de LOE e de TL irradiadas

Um exemplo da aplicação do protocolo MAR para as técnicas de LOE e TL pode ser observado na *Figura 4-20*. Usando o crescimento das intensidades desses sinais em função da dose é feita uma curva de calibração para todas as amostras do grupo A. Na *Figura 4-21* podemos observar o comportamento da curva para a amostra RN01 e o ajuste matemático respectivo para cada caso, onde é possível observar que a curva de ajuste da LOE passa pelo ponto zero enquanto a curva da TL não passa pelo ponto zero e apresenta uma intensidade I_0 , devido ao não zeramento completo pelo sol (TL residual).

*Figura 4-20: Amostras irradiadas com diferentes doses após serem zeradas ao sol, a irradiação foi feita na fonte panorâmica do IPEN
(a) curva de decaimento da LOE, (b) curvas de emissão TL.*

As intensidades da LOE e da TL naturais são comparadas com as respectivas curvas de calibração e são determinados os valores de P relacionados.

Figura 4-21: Curvas de calibração obtidas pela amostra RN01 com doses de até 200 Gy, (a) medidas de LOE e (b) medidas de TL.

Na *Figura 4-21* podemos observar que as curvas de calibração estão quase saturando, para descobrir qual é o valor de dose de saturação foram feitas irradiações com doses maiores que 200 Gy. Na *Figura 4-22* estão apresentadas as curvas de calibração que mostram a região de saturação e a diferença entre os ajustes matemáticos das curvas com doses até 200 Gy (linha azul) e as novas com doses até 1200 Gy (linha vermelha), a maior diferença na curva de ajuste é para doses altas, acima de 100 Gy.

Figura 4-22: Curvas de calibração obtidas da amostra RN01 para doses de até 1200 Gy – linha vermelha, Curvas de calibração obtidas pela amostra RN01 para doses de até 200 Gy - linha azul, (a) medidas de LOE e (b) medidas de TL para o pico de 375 °C.

Com a finalidade de diminuir a flutuação nas idades, “as amostras colhidas foram melhor selecionadas”, utilizando para isso um tubo de diâmetro menor para colher as amostras de dentro dos tubos maiores donde foram colhidas as amostras inicialmente, como se observa na *Figura 4-23*, isto foi feito para diminuir a seção transversal da amostra a ser datada, diminuindo assim a variação das idades.

Figura 4-23: Segunda seleção da amostra para fazer a datação, utilizado menos área de seção transversal (parte laranja).

O círculo laranja da *Figura 4-23* mostra a seção transversal do sedimento a ser analisado. Enquanto maior a profundidade em relação à superfície terrestre, mais antigo deve ser o sedimento.

A *Tabela 4-1* mostra os resultados obtidos para as quatro amostras, pode-se observar que os valores obtidos por LOE são menores que os determinados por TL. Este fato indica que as amostras não foram expostas à luz solar durante o tempo necessário para eliminar o efeito da radiação natural, pelo menos durante 9 dias em exposição direta ao sol. Desta forma, o sinal de TL não atingiu o valor residual, deixando um sinal maior que o residual. Vários são os fatores que podem ocasionar este desvio, um deles é o método de deposição da amostra, pois se o sedimento tiver origem fluvial, marinha ou coluvial (Tatumi et al. 2003) os grãos podem ser arrastados junto com lama ou embaixo de uma camada de água espessa ou opaca, de forma que os raios solares não atingem o grão diretamente. Os grãos que apresentam deposição de uma camada de óxido de ferro em sua superfície também podem apresentar este problema, pois esta camada pode interferir na transparência do grão em relação ao sol.

Tabela 4-1: Resultados de valores de paleodoses P, obtidos pelo protocolo MAR, utilizando os sinais de TL e LOE.

Amostra	P – TL (Gy)	P- LOE (Gy)
RN01	Sat	Sat
RN02	40 ±2	33 ±2
RN03	14,3 ±0,4	10 ±2
RN04	13 ±1	3 ±1
RN05	519 ± 113	222 ± 58
RN06	368 ± 20	208 ± 44
RN07	57 ± 3	45 ± 11
RN08	82 ± 3	74 ± 9
RN09	83 ± 4	79 ± 12
RN10	11 ± 1	20 ± 1
RN11	36 ± 2	6 ± 1
RN12	Sat	244 ± 56
RN13	97 ± 4	103 ± 13
RN14	50 ± 3	22 ± 4
RN15	8 ± 1	7 ± 1

Considerando o local de onde as amostras foram coletadas, provavelmente estes sedimentos têm origem marinha, podemos concluir que o fato dos resultados de TL serem maiores que os de LOE é coerente com as suposições teóricas (Tatumi et al. 2003).

Para encontrarmos a idade da amostra é necessário determinar a dose anual (DA) para cada local, para isso foi usada a técnica de espectroscopia-gama. (Aitken, 1985).

A intensidade LOE da amostra natural apresenta uma flutuação muito grande, isto se deve ao fato que nem todos os grãos foram expostos à luz solar de forma homogênea. Uma das formas de se minimizar este problema é aplicar o protocolo SAR, que usa alíquotas em torno de 5 mg de grãos para o processo de datação, neste caso a alíquota que contem grãos que não estão zerados podem ser identificados e descartados no final do processo. No protocolo MAR são usados em torno de 270 mg de grãos e não existe a possibilidade de descarte dos grãos não zerados e a idade final é a média obtida levando-se em conta todos os resultados obtidos através do processo.

4.4 Dose anual

As medidas de DA (Dose anual) estão apresentados na *Tabela 4-2*, sendo que para os cálculos foram considerados a massa de amostra seca e a massa de água que cada amostra contém, para fazer as respectivas correções. Também foram consideradas a localização geográfica (*Tabela 3-1*), a profundidade no solo e a contribuição da radiação cósmica.

Para comparar a variação da DA em cada grupo observemos a *Figura 4-24* onde podemos notar que a amostra RN01 do grupo A apresenta uma DA alta em relação às outras três amostras do mesmo grupo e no grupo D a amostra RN13 também apresenta uma DA com valores mais altos.

Tabela 4-2: Resultados de teores de radionuclídeos naturais (Th, U e K-40) encontrados nos sedimentos, considerando a massa de sedimento, massa de água presente no sedimento e o tempo usados na medida de espectroscopia-gama, obtivemos os valores de dose anual (DA).

ID	Massa (g)	Água (g)	Tempo (s)	Th (ppm)	U (ppm)	K (%)	DA (mGy/ano)
RN01	80	1,87	41439	13,7 ± 0,5	3,31 ± 0,26	0,89 ± 0,13	2,9 ± 0,2
RN02	80	1,07	51006	4,9 ± 0,2	0,79 ± 0,85	0,31 ± 0,05	1,1 ± 0,3
RN03	82	1,16	35888	3,6 ± 0,1	0,80 ± 0,19	0,11 ± 0,02	0,8 ± 0,1
RN04	79	0,23	44909	2,3 ± 0,1	0,96 ± 0,50	0,11 ± 0,02	0,7 ± 0,2
RN05	79	3,65	40312	10,8 ± 0,4	3,06 ± 0,04	0,05 ± 0,01	1,8 ± 0,1
RN06	70	3,75	41239	13,4 ± 0,5	3,00 ± 0,27	0,02 ± 0,01	1,9 ± 0,1
RN07	74	2,36	45809	11,5 ± 0,4	2,82 ± 0,21	0,08 ± 0,01	1,9 ± 0,1
RN08	82	1,23	86407	5,6 ± 0,2	1,53 ± 0,09	0,06 ± 0,01	1,0 ± 0,1
RN09	87	0,21	39563	8,0 ± 0,3	2,00 ± 0,06	0,80 ± 0,12	2,1 ± 0,2
RN10	82	0,22	45769	8,2 ± 0,3	2,44 ± 0,22	0,30 ± 0,04	1,7 ± 0,1
RN11	70	3,05	46502	10,9 ± 0,4	2,37 ± 0,19	0,95 ± 0,14	2,6 ± 0,2
RN12	75	2,57	41014	12,4 ± 0,4	2,98 ± 0,03	0,71 ± 0,10	2,6 ± 0,2
RN13	66	3,47	43215	17,1 ± 0,6	4,18 ± 0,50	0,51 ± 0,07	3,0 ± 0,3
RN14	69	3,46	42219	12,9 ± 0,5	3,31 ± 0,41	0,98 ± 0,14	3,0 ± 0,3
RN15	68	1,38	40132	7,7 ± 0,3	2,58 ± 0,11	0,07 ± 0,01	1,5 ± 0,1

Figura 4-24: Valores de DA para cada grupo de amostras.

4.5 Idades das amostras

As medidas de LOE e TL para as demais amostras foram feitas considerando todos os pontos observados até agora. Na *Figura 4-25* observamos os comportamentos das curvas de regeneração de LOE e TL para a amostra RN07, a linha horizontal nas duas curvas é a intensidade da amostra natural, cuja intersecção com a curva de regeneração nos dá o valor da P.

Figura 4-25: Curvas de Regeneração LOE (esquerda) e TL (direita) para a amostra RN07.

Tabela 4-3: Paleodoses calculadas das curvas de regeneração, e as respectivas Idades calculadas para LOE e TL utilizando o protocolo MAR.

ID	Paleodose LOE (Gy)	Idades LOE (kanos)	Paleodose TL (Gy)	Idades TL (kanos)
RN01	Sat	Sat	Sat	Sat
RN02	33 ± 2	30 ± 10	40 ± 2	37 ± 10
RN03	10 ± 2	12 ± 3	14 ± 1	18 ± 2
RN04	3 ± 1	4 ± 1	13 ± 1	17 ± 4
RN05	222 ± 59	125 ± 33	519 ± 114	292 ± 65
RN06	208 ± 44	107 ± 23	368 ± 20	190 ± 15
RN07	45 ± 12	25 ± 6	57 ± 3	31 ± 2
RN08	74 ± 9	76 ± 10	82 ± 3	84 ± 5
RN09	79 ± 12	38 ± 6	83 ± 4	40 ± 3
RN10	20 ± 1	12 ± 1	11 ± 1	6,0 ± 0,6
RN11	5,8 ± 0,8	2,0 ± 0,4	36 ± 1	14 ± 1
RN12	244 ± 56	96 ± 23	Sat	Sat
RN13	103 ± 13	34 ± 5	97 ± 4	32 ± 3
RN14	22 ± 4	8 ± 1	50 ± 3	17 ± 2
RN15	7 ± 1	4 ± 1	8,4 ± 0,7	6,0 ± 0,5

Os valores da *Tabela 4-3* apresentam as idades obtidas por LOE e TL ($I=P/DA$) para as 15 amostras, estas idades estão plotadas na *Figura 4-26*.

Figura 4-26: Idades obtidas por LOE e TL. Podemos observar também as três últimas glaciações que afetaram o planeta.

4.6 Aplicando o Protocolo SAR

Figura 4-27: Sinal LOE natural para amostra RN03 utilizando pastilhas de teflon com quartzo para o protocolo SAR.

Para este teste foram feitas 6 pastilhas de teflon com a amostra RN03. A *Figura 4-27* apresenta o resultado das medidas de LOE natural, onde podemos observar que duas alíquotas têm intensidades relativamente diferentes, estas provavelmente contêm grãos que não foram devidamente zerados no momento da deposição. Uma vantagem deste protocolo é que essas alíquotas podem ser identificadas e descartadas do processo de datação. Assim podemos selecionar um grupo de alíquotas com resposta similar.

Figura 4-28: Sinal LOE natural (linha preta) e 4 medidas com uma dose de 10 Gy para uma alíquota da amostra RN03.

Após a determinação do sinal natural procedemos similarmente ao protocolo MAR, zerando as amostras ao sol para depois serem irradiadas com diferentes doses. Em seguida foi feita a curva de calibração de cada pastilha (Murray & Roberts 1998).

No presente projeto foi feito um teste para observar a reprodutibilidade de cada pastilha, para isso foram irradiadas e lidas várias vezes com uma dose de 10 Gy observando-se boa reprodutibilidade como apresentado na *Figura 4-28*.

Embora a reprodutibilidade tenha sido boa, foi observado um aumento de sensibilidade na resposta luminescente, após cada irradiação como mostrado na *Figura 4-29*. Este fato já é bem conhecido para o quartzo neste protocolo, e para corrigir isto é preciso irradiar com uma dose teste intercalada depois de cada nova irradiação.

Figura 4-29: Sinal LOE de 4 medidas com uma dose de 10 Gy para uma alíquota da amostra RN03.

Para fazer a curva de regeneração, inicialmente temos que selecionar as pastilhas que serão utilizadas.

Foram feitas 24 pastilhas de teflon com quartzo (Rocca 2008) e fazendo a Leitura LOE das amostras naturais selecionamos 18 pastilhas, descartando as que apresentaram sinal muito diferente da média.

As pastilhas selecionadas foram devidamente marcadas para sua identificação (*Figura 4-30*) para que a intensidade de cada pastilha fosse avaliada individualmente.

Figura 4-30: Identificação das pastilhas.

As pastilhas selecionadas foram colocadas num porta-pastilhas que manteve cada pastilha na mesma posição durante o transporte e a irradiação como também bem protegidas da luz (*Figura 4-31*).

Figura 4-31: Porta-pastilhas.

Figura 4-32: Curva de Regeneração por SAR para uma alíquota, a linha azul é a Intensidade LOE Natural para esta mesma alíquota.

Seguindo a rotina para leitura e irradiação das amostras no protocolo SAR, e considerando o valor da dose teste para normalizar as intensidades LOE, plotamos a taxa Li/Ti como função de Doses irradiada obtendo a curva de calibração de cada alíquota (Figura 4-32).

Para cada uma das alíquotas interceptamos a curva de regeneração com a intensidade natural para obter a paleodose, em nosso caso obtivemos 18 paleodoses, para cada amostra. Um histograma (Figura 4-33, 34 e 35) permitiu identificar o valor central da paleodose e o seu respectivo desvio padrão.

Figura 4-33: Histograma das Paleodoses obtidas pelo método SAR para a amostra RN05.

Figura 4-34: Histograma das Paleodoses obtida pelo método SAR para a amostra RN06.

Figura 4-35: Histograma das Paleodoses obtida pelo método SAR para a amostra RN07.

Observando-se as Figura 4-36 e 4-37 podemos notar claramente que para todas as alíquotas a intensidade LOE diminuiu de $T01$ para $T02$ ($T03$ para $T04$ e de $T05$ para $T06$ na amostra RN05) sendo a doses teste a mesma durante todo o processo para obter a curva de calibração. O quartzo é sensibilizado em cada tratamento térmico (Figura 4-29) devendo aumentar a Intensidade LOE para cada novo Ti de forma constante.

Figura 4-36: Variação da intensidade LOE com as várias irradiações, 35 Gy (amostra RN05).

Isto provavelmente é devido ao tempo de irradiação das amostras que é difícil de controlar para doses baixas. Na *Figura 4-37* podemos observar claramente que só a segunda medida é diferente do resto, e que todas as outras medidas seguem um comportamento relativamente regular.

Figura 4-37: Variação da intensidade LOE com as várias irradiações 28 Gy (amostra RN06).

Novamente foram preparadas 30 pastilhas de cada amostra, sendo selecionadas 18 pastilhas de cada amostra (*Figura 4-31*). Foram separadas as que apresentam intensidade muito diferente da média na leitura LOE da intensidade Natural. A rotina do protocolo SAR foi aplicada para obter as curvas de calibração e as respectivas paleodoses.

As idades obtidas pelo protocolo SAR estão apresentadas na *Tabela 4-4* onde podemos observar que as Paleodoses são diferentes, cabe notar que a profundidade da amostra está de acordo com a idade calculada.

Tabela 4-4: Comparação de idades obtidas por LOE nos protocolos MAR e por SAR com o leitor Daybreak.

Amostra	Paleodoses SAR (Gy)	Idade SAR (kanos)	Paleodose MAR (Gy)	Idade MAR (kanos)
RN01	Sat	Sat	Sat	Sat
RN02	32 ± 1	29 ± 10	33 ± 2	30 ± 10
RN03	$8,3 \pm 0,1$	11 ± 1	10 ± 2	12 ± 3
RN04	$1,1 \pm 0,1$	$1,6 \pm 0,6$	3 ± 1	4 ± 1
RN05	149 ± 6	84 ± 6	222 ± 59	125 ± 33
RN06	162 ± 4	84 ± 7	208 ± 44	107 ± 23
RN07	30 ± 1	16 ± 1	45 ± 12	25 ± 6
RN08	37 ± 1	38 ± 3	74 ± 9	76 ± 10
RN09	37 ± 1	18 ± 2	79 ± 12	38 ± 6
RN10	$8,6 \pm 0,2$	$5,1 \pm 0,5$	20 ± 1	12 ± 1
RN11	$1,9 \pm 0,1$	$0,8 \pm 0,1$	$5,8 \pm 0,8$	$2,0 \pm 0,4$
RN12	154 ± 4	61 ± 5	244 ± 56	96 ± 23
RN13	70 ± 2	23 ± 3	103 ± 13	34 ± 5
RN14	$11,1 \pm 0,2$	$3,7 \pm 0,5$	22 ± 4	8 ± 1
RN15	$0,7 \pm 0,1$	$0,5 \pm 0,1$	7 ± 1	4 ± 1

4.6.1 Aplicando o protocolo SAR com leitor RISO

Para o protocolo SAR no leitor RISO, foi usado o seguinte procedimento:

1	-	TT	LOE $\rightarrow$ L_0	Dt_0	TT	LOE $\rightarrow$ T_0
2	D_i	TT	LOE $\rightarrow$ L_i	Dt_i	TT	LOE $\rightarrow$ T_i
3	Repetir linha 2 várias vezes para obter a curva de calibração					
4	$D_j = 0$ Gy	TT	LOE $\rightarrow$ L_j	Dt_j	TT	LOE $\rightarrow$ T_j
5	$D_k = D_i$	TT	LOE $\rightarrow$ L_k	Dt_k	TT	LOE $\rightarrow$ T_k
6	$D_m \neq D_i$	TT	LOE $\rightarrow$ L_m	Dt_m	TT	LOE $\rightarrow$ T_m

TT : tratamento térmico a 260 °C por 10 segundos.

LOE : leitura LOE por 40 segundos a 120 °C.

D : Dose irradiada, $i=1,2,3,4,5,6$.

Dt : Doses teste (10 % da paleodose).

Da primeira linha obtemos a intensidade da amostra natural ($R_0=L_0/T_0$), as linhas 2 e 3 vão regenerar a curva de crescimento ($R_i=L_i/T_i$), a linha 4 é o primeiro teste: R_j/R_i espera-se um valor próximo de zero (Recuperation test), a linha 5 é o segundo teste: R_k/R_1 espera-se um valor próximo de 1 (Recycling test), a linha 6 é o terceiro teste utilizado: usando a curva de calibração acharemos o valor da dose desconhecida D_m (Recovery test); (Wintle 2006).

O leitor Riso permite fazer datações com alíquota única, pois possui seu próprio irradiador acoplado. Na *Figura 4-40* temos a distribuição de frequências para uma amostra de quartzo (RN11) onde podemos observar um valor central bem definido.

Figura 4-38: Curva de crescimento LOE para Aliquota Única, amostra RN08, a linha vermelha indica o ajuste matemático e a linha horizontal azul é a intensidade LOE (L_x/T_x) da amostra natural.

Figura 4-39: Testes de recuperação e reciclagem feitos para o protocolo SAR.

Figura 4-40: Testes de regeneração e cálculo da dose acumulada para a amostra RN11 usando o protocolo SAR.

Algumas amostras apresentam mais de um pico na sua distribuição de frequências da dose acumulada, como podemos observar na Figura 4-41.

Figura 4-41: Histograma de D_e , cálculo da dose equivalente para duas amostras que apresentam mais que um valor central.

Depois de avaliados com estes testes é que obtemos a D_e de cada amostra e em seguida as idades como mostrado na Figura 4-42. Todas as idades são proporcionais às profundidades de coleta (Tabela 4-5).

Tabela 4-5: Comparação de idades obtidas por LOE usando o protocolo SAR como dois equipamentos diferentes.

Amostra	Idades - SAR (ka)	
	Daybreak	Riso
RN01	Sat	Sat
RN02	29 ± 11	26 ± 11
RN03	11 ± 1	$7,1 \pm 1,1$
RN04	$1,6 \pm 0,6$	$1,5 \pm 0,5$
RN05	84 ± 6	64 ± 9
RN06	84 ± 7	62 ± 10
RN07	16 ± 1	$16,3 \pm 2,1$
RN08	38 ± 3	$37,7 \pm 4,2$
RN09	18 ± 2	15 ± 2
RN10	$5,1 \pm 0,5$	$6,6 \pm 0,8$
RN11	$0,8 \pm 0,1$	$1,4 \pm 0,2$
RN12	61 ± 5	Sat
RN13	23 ± 3	24 ± 4
RN14	$3,7 \pm 0,5$	$3,9 \pm 0,6$
RN15	$0,5 \pm 0,1$	$2,8 \pm 0,2$

Figura 4-42: Idades calculadas com os vários protocolos utilizados até o momento.

4.7 Datação por Grão Único

Na datação por alíquota única obtemos uma idade por cada alíquota o que na realidade é a média das idades de todos os grãos que compõem a alíquota. Datando todos esses grãos um a um (datação por grão único) obtemos uma idade para cada grão, o que finalmente, por distribuição de frequências, nos dará uma idade central com seu desvio padrão correspondente.

Para datação por grão único precisamos de um porta-amostra um pouco diferente ao utilizado comumente na datação de alíquotas. Este porta-amostra está mostrado na *Figura 4-43* onde podem ser colocados até 100 grãos com diâmetro inferior a 300 μm , para serem excitados com luz verde um a um independentemente (Botter-Jensen et al. 2000).

Figura 4-43: Porta-amostra para datação por grão único.

Nesta análise observou-se algo diferente do esperado teoricamente. Como todos os grãos pertencem ao mesmo local, esperava-se que todos eles contribuíssem de forma similar para a luminescência quando datados por grão único, porém experimentalmente, isto não ocorre. Nas medidas observaram-se diferentes comportamentos: um grupo de grãos, que apresentam sinal natural que quando irradiados crescem com a dose e para determinada dose saturam como podemos observar na *Figura 4-44* (curva de decaimento LOE esperada para o quartzo). Contudo, têm grãos que apresentam comportamentos inesperados, como por exemplo, o grão que não foi afetado pela radiação natural, porque não apresentou sinal LOE natural, mas quando irradiado no

laboratório a intensidade LOE cresceu, o que pode ser um indício de que este grão sofre algum tipo de “anomalous fading” (*Figura 4-45*) e quando analisado no laboratório não têm mais sinal LOE.

Outro grupo de grãos com comportamento interessante é aquele que apresenta sinal natural, contudo, não cresce com a dose de laboratório (*Figura 4-51*) ou que tem um comportamento aleatório.

Existe outro grupo de amostras com comportamento diferente, mas menos estranho. É aquele que não apresenta sinal natural e que nem cresce quando irradiado no laboratório (*Figura 4-55*). Estes grãos não devem ter defeitos que emitem luminescência ou ela está numa outra região do espectro, que os filtros utilizados neste trabalho estão suprimindo.

O último tipo de luminescência observado é quando o grão natural apresenta sinal saturado (*Figura 4-48*), o que implica que esta amostra não pode ser datada. Note-se que este tipo de sinal não é necessariamente de todos os grãos que têm intensidade alta, porque na *Figura 4-44* o grão apresenta intensidade bem alta (aproximadamente 12000 contagens) porém não apresenta saturação, e na *Figura 4-48* com intensidade um pouco menor (aproximadamente 8000 contagens) já apresenta saturação.

Figura 4-44: Este grão apresenta uma curva de decaimento LOE esperada (esquerda) e a intensidade LOE cresce com a Dose de irradiação (direita)

Figura 4-45: Este grão não apresenta sinal natural como se não estivesse exposta a irradiação natural o tivesse sido zerada, mas ela cresce com a dose de irradiação de laboratório (direita).

Figura 4-46: Este grão apresenta curva de decaimento LOE natural (esquerda), mas ela não tem comportamento uniforme quando irradiado no laboratório (direita).

Figura 4-47: Neste caso, o grão nem apresenta sinal natural e nem cresce com a dose irradiada no laboratório.

Figura 4-48: Este último tipo observado são aqueles grãos que têm intensidade muito alta, o que indica que este grão está saturado e não pode ser datado embora tenha curva de decaimento natural e cresça com a dose de laboratório.

Cada tipo de comportamento observado não se encontra na mesma proporção, sendo algumas delas predominantes, como pode ser observado na Tabela 4-6.

Tabela 4-6: Comportamentos de sinal observados datando os sedimentos de quartzo por grão único e a correspondente porcentagem de cada tipo de sinal.

Tipos de sinal	% presença
Curva normal	8
Sem sinal natural	3
Com sinal natural, mas sem curva de crescimento	15
Sem sinal algum	70
Intensidade muito alta	4

Os grãos de quartzo expostos à luz vermelha sofreram uma diminuição da intensidade LOE, como pode ser observado na Figura 4-49. Nesse caso para o manuseio dos grãos precisou-se do microscópio e de iluminação vermelha de intensidade considerável para poder enxergar os grãos. Esta iluminação produz uma queda na quinta medida da alíquota 1 e na nona medida da alíquota 2 que é quando foram expostas à luz vermelha por 7 min (Figura 4-49), a luz vermelha tênue da sala não produz perda de luminescência.

Figura 4-49: Intensidade LOE para várias medidas consecutivas irradiadas com a mesma doses na fonte beta do leitor RISO.

Para evitar esta perda de luminescência as amostras foram manuseadas em ambiente iluminado com luz infravermelha. Para isto foi preciso construir um pequeno sistema de iluminação e captura de imagem.

4.8 Radial plot

Figura 4-50: Análise por Radial plot para a amostra RN08 (Grão único).

A datação por SAR nos fornece como resultado uma idade por cada alíquota, e cada alíquota tem precisão diferente, que deve ser considerada para obtermos o valor final da D_e . Esta análise é feita de forma clara utilizando o Radial plot (Galbraith 1990),

Após estas considerações e análise de dados obtemos as idades finais datadas por grão único (Tabela 4-7).

Tabela 4-7: Comparação de idades obtidas por LOE usando o protocolo SAR com alíquota única (AU) e grão único (GU).

Local	ID	AU Idade (ka)	GU Idade (ka)
B	RN05	64 ± 9	45 ± 4
B	RN06	62 ± 10	30 ± 6
B	RN07	16 ± 2	15 ± 2
C	RN08	38 ± 3	46 ± 4
C	RN09	15 ± 2	17 ± 3
C	RN10	$6,6 \pm 0,8$	5 ± 1
C	RN11	$1,4 \pm 0,2$	$2,5 \pm 0,7$
D	RN12	Sat	39 ± 6
D	RN13	24 ± 4	16 ± 4
D	RN14	$3,9 \pm 0,6$	10 ± 2
D	RN15	$2,8 \pm 0,2$	5 ± 1

4.9 Teste de Grão Único por LOE azul

Para esta experiência não foi utilizado o porta-amostra de grão único do leitor RISO porque o equipamento não está equipado para fazer datação de grão único estimulando com luz azul. Sendo assim, foram utilizados 30 grãos de quartzo da amostra RN08, um em cada disco da RISØ (Figura 4-51), para poder utilizar a luz azul que foi utilizada para obter as idades por SAR e desta forma comparar os resultados desta experiência (Tabela 4-8).

As curvas de decaimento foram similares às obtidas quando estimulados com luz verde, com muitas curvas zeradas algumas muito altas e outros valores centrais.

Figura 4-51: Curvas de decaimento LOE para os 30 grãos datados por Grão Único com estimulação com luz azul por 40 segundos.

Tabela 4-8: Idades calculadas com diferentes protocolos e com dois equipamentos para a amostra RN08.

Local	ID	T (mGy/a)	Daybreak		Daybreak Quartzo/teflon	RISØ
			MAR	MAR	SAR	SAR
			TL	OSL	OSL	OSL
			Idade (ka)	Idade (ka)	Idade (ka)	Idade (ka)
C	RN08	$1,0 \pm 0,1$	84 ± 5	76 ± 10	38 ± 3	38 ± 4

4.9.1 Alíquota única

Neste item vamos fazer algo diferente, considerando os 30 grãos datados no item anterior (datados um a um resultando assim 30 idades e selecionando depois as que passam os testes do protocolo) como sendo uma alíquota única com 30 grãos, então as intensidades anteriormente individuais agora serão somadas obtendo assim uma intensidade total de uma única alíquota.

Como podemos observar na Figura 4-52 a maioria dos grãos apresentam intensidade quase zerada, algumas amostras apresentam intensidade em torno de 500 e 3 alíquotas apresentam intensidade entre 1000 e 1500. Podemos observar também que duas

alíquotas apresentam intensidades altas, porém, estas intensidades não estão próximas. Sendo uma em 34352 e outra mais alta em 88188, como esta amostra é relativamente antiga esperava-se que a maioria, ou todos os grãos, apresentassem intensidades altas, porém similares.

Figura 4-52: Histograma de intensidades LOE para os 30 grãos.

Agora organizamos as intensidades por ordem decrescente, ficando assim como mostrado na Tabela 4-9, a terceira coluna mostra a soma das intensidades, para 1, 2, 3... 29, 30 grãos, isto é: o valor 126004 é a soma dos 5 primeiros grãos.

Plotando a somatória das intensidades LOE podemos perceber que os grãos com maior intensidade são os que mudam mais o valor da somatória, e os grãos com intensidade baixa não mudam muito o resultado.

Quando fazemos a datação por alíquota única não é possível observar esta variação de intensidades, porque simplesmente consideramos a intensidade total, que é o resultado da contribuição de todos os grãos que compõem a alíquota. É com esta intensidade total que foi feita a curva da Figura 4-54, obtendo um valor de D_e único, que é 340,987 segundos correspondendo a 30,4 Gy, valor bem próximo ao calculado com grão único.

Tabela 4-9: Intensidade LOE de cada grão e a soma de intensidades para diferente quantidade de grãos.

n	Intensidade LOE	soma
1	88188	88188
2	34352	122540
3	1332	123872
4	1071	124943
5	1061	126004
6	629	126633
7	439	127072
8	314	127386
9	229	127615
10	227	127842
...	...	...
26	34	128870
27	33	128903
28	30	128933
29	29	128962
30	23	128985

Figura 4-53: Somas das intensidades LOE para diferente quantidade de grãos.

Figura 4-54: Curva de crescimento para a amostra RN08 considerando os 30 grãos como uma única alíquota estes valores foram corrigidos utilizando a dose teste.

A seguir observaremos qual é a contribuição de cada grão no cálculo da D_e , para esta experiência foram utilizados 30 grãos. Da Figura 4-53, podemos ver que a intensidade dos dois primeiros grãos é predominante e a intensidade total depende basicamente deles. O que aconteceria se nesta alíquota de 30 grãos, estes dois grãos não estivessem presentes, ou se tivermos mais grãos com estas intensidades. É exatamente isso que acontece quando fazemos medidas de várias alíquotas de uma mesma amostra e observamos uma grande dispersão das intensidades (Figura 4-22).

Na Tabela 4-10 podemos observar os resultados dos testes aplicados para a alíquota única de 30 grãos, o teste de reciclagem é menor que 2 %, a recuperação é menor que 1 % e a regeneração menor que 4%, comportamento similar é observado quando o grão #2 é retirado, mas quando retiramos o grão #1 podemos observar grandes variações.

Tabela 4-10: Resultado dos testes aplicados para a alíquota única.

Testes	30 grãos	29 Grãos -#2	29 Grãos -#1
Reciclagem	1,15%	1,175%	1,53%
Recuperação	0,61%	0,56%	1,22%
Regeneração	3,61%	3,97%	7,19%
D_e	31145y	31119y	18533y

Na Tabela 4-10 podemos ver a diferença de idades quando os grãos de maior intensidade não estão presentes na datação, se retirarmos o grão de maior intensidade veremos como muda a dose da amostra, igualmente se retirarmos as duas primeiras.

Na Tabela 4-11, comparamos os resultados para esta amostra de exemplo, as idades calculadas por grão único utilizando 5 ou 2 grãos, estes valores também foram comparados aos valores obtidos por alíquota única.

Tabela 4-11: Idades calculadas comparando resultados quando variamos a quantidade de grãos.

ID	Daybreak	RISØ	RISØ	RISØ	RISØ
	Quartzo/teflon				
	SAR	SAR	Grão único (5)	Grão único (2)	Uma alíquota
	OSL Idade (ka)	OSL Idade (ka)	OSL Idade (ka)	OSL Idade (ka)	OSL Idade (ka)
RN08	38±3	37,7±4,2	32±15	47±3	31,2

4.9.2 Teste de Grão Único por TL

Depois de avaliar os resultados obtidos por LOE para grão único apresentaremos agora os resultados obtidos por TL usando grão único para a amostra RN08.

Figura 4-55: Curvas TL para a amostra natural dos 30 grãos datados por Grão Único (um grão por disco).

As medidas foram feitas no leitor RISØ, com aquecimento até 500 °C com uma taxa de aquecimento de 10 °C/s. A detecção foi feita na região do visível.

Um fato muito interessante é que enquanto as intensidades de LOE natural (*Figura 4-51*) são muito dispersas e com intensidades muito diferentes, as intensidades TL da amostra natural são menos dispersas, como podemos observar na *Figura 4-55*. Todas apresentam intensidade baixa, mas com valores bem similares, isto explica o fato de que as medidas de LOE têm erro maior que as medidas de TL, todos os grãos contribuem para a intensidade total da curva TL, e nem todos os grãos contribuem para as curvas de decaimento de LOE, por isto podemos também afirmar que os centros responsáveis pela TL e LOE devem ser diferentes.

4.10 Datação utilizando LOE-LM

Nesta seção faremos experiências para ver o comportamento das amostras de sedimento ao serem analisadas por LOE-LM. Para isto utilizaremos o leitor RISO estimulando as amostras com luz azul (470 nm) até uma potência máxima de 80 mW/cm². A temperatura da amostra durante leitura foi de 120 °C (Bulur 1996).

Figura 4-56: Curvas LOE-LM para a amostra de sedimento RN08 até uma potência de 80 mW/cm² (tempo Aquisição 1000seg; datapoints 1000; tempo por canal 1 segundo).

Na *Figura 4-56* podemos observar que a amostra de quartzo apresenta dois picos quando estimulada com luz azul LM, o primeiro pico aparece para uma potência de $0,9 \text{ mW/cm}^2$ (nomeado como pico α) e o segundo pico para uma potência de 44 mW/cm^2 (nomeado como pico β). Ambas as medidas foram feitas sem pré-aquecimento. A linha preta é a curva da amostra natural e a linha vermelha é a mesma alíquota irradiada com $8,9 \text{ Gy}$ com fonte beta.

Agora que já sabemos o comportamento dos grãos de quartzo estimulados com LOE-LM prosseguiremos a observar como é que esta curva muda com o tratamento térmico, neste caso utilizaremos 260°C por 10 segundos.

Figura 4-57: Duas curvas LOE-LM para uma mesma alíquota (amostra RN08), com duas irradiações sucessivas, a linha vermelha é sem tratamento térmico. (tempo Aquisição 100 segundos; datapoints 1000; tempo por canal 0,1 segundos).

Na *Figura 4-57* podemos observar uma mudança no formato da curva ocasionada pelo tratamento térmico, Com este tratamento térmico o primeiro pico não sofre mudanças, enquanto que o segundo pico é afetado; diminuindo de intensidade. Ambas as alíquotas foram irradiadas com $8,9 \text{ Gy}$.

Figura 4-58: Curvas LOE-LM para a amostra de sedimento RN08 até uma potência de 80 mW/cm^2 , a diferença da Figura 4-56 esta foi feita em 6000 segundos, porém a taxa de fótons de excitação por unidade de tempo foi menor (tempo Aquisição 6000seg; datapoints 1000; tempo por canal 6 segundos).

Figura 4-59: Curvas LOE-LM com diferentes taxas de fótons de excitação, para a amostra de sedimento RN08 até uma potência de 80 mW/cm^2 , amostras irradiadas com 8,9 Gy com fonte beta sem pré-aquecimento; (datapoints 1000).

A variação da taxa de excitação produz uma mudança da curva de emissão, o formato geral da curva se mantém, contudo podemos observar que a intensidade inicial da curva na *Figura 4-58* é muito maior do que a intensidade inicial na *Figura 4-57*. A intensidade dos picos também mudou consideravelmente, na *Figura 4-58* estas intensidades são maiores, isto se deve a que os elétrons armadilhados tiveram mais tempo para serem liberados devido a que a taxa de excitação é menor.

A mudança da taxa de fótons de excitação produz um deslocamento da posição dos picos, à medida que a taxa de fótons de excitação por unidade de tempo aumenta, o pico se desloca para direita e a intensidade do pico também aumenta, como pode ser observado na *Figura 4-58* para uma única curva com os dois picos e na *Figura 4-59* para várias taxas de fótons de excitação mostrando unicamente o primeiro pico para as taxas mais altas e os dos picos para uma taxa bem baixa (0,013 mW/s).

Como era de se esperar, a intensidade do pico também muda com a taxa de fótons de excitação como pode ser observado na *Figura 4-60*. Para taxas baixas a mudança da intensidade é mais visível e para taxas maiores a intensidade se mantém praticamente constante.

Figura 4-60: Variação da Intensidade LOE-LM do primeiro pico para a amostra de sedimento RN08 para diferentes taxas de fótons de excitação. Todas foram excitadas até uma potência de 80 mW/cm², sem pré-aquecimento; (datapoints 1000).

A potência em que aparece o pico também muda quando variamos a taxa de fótons de excitação, pode-se observar que para taxas baixas o pico se desloca mais do que para altas taxas como pode ser observado na *Figura 4-61*.

Figura 4-61: Variação do pico na curva LOE-LM do primeiro pico para a amostra de sedimento RN08 para diferentes taxas de fótons de excitação. Todas foram excitadas até uma potência de 80 mW/cm², sem pré-aquecimento; (datapoints 1000).

4.10.1 Duas medidas consecutivas de LOE-LM

Na *Figura 4-62* podem-se observar duas medias consecutivas de uma alíquota, a linha preta corresponde a uma medida LOE-LM com dose de 8,9 Gy e a linha vermelha corresponde à leitura da mesma alíquota sem irradiação. Pode-se observar que o primeiro pico sumiu completamente após a primeira leitura LOE-LM e desta forma a cauda do segundo pico fica visível começando do zero e que a intensidade para o canal número 1000 (80 mW/cm²) utilizado nesta experiência, não diminuiu significativamente. Esse fato sugere que o primeiro pico tem origem em centros que se esvaziam rapidamente, tendo um tempo de decaimento pequeno, e o segundo pico é oriundo de centros mais persistentes com tempo de decaimento longo.

Figura 4-62: Duas curvas LOE-LM para a mesma alíquota, uma com dose (linha preta) e outra sem dose (linha vermelha), a medida com dose foi a primeira medida, para a amostra de sedimento RN08, sem pré-aquecimento; (datapoints 1000).

4.10.2 Tratamentos térmicos

O preaquecimento da amostra após irradiação elimina elétrons de armadilha instáveis, neste item temos como objetivo descobrir qual é o efeito dos preaquecimentos nas intensidades dos picos, com este propósito foi realizado o seguinte procedimento: uma alíquota foi irradiada com uma dose de 8.9 Gy, seguido de um tratamento térmico em 50 °C, para depois fazer a medida de LOE-LM. Este processo foi repetido várias vezes aumentando gradualmente a temperatura dos tratamentos térmicos ($\Delta T = 50$ °C) até a temperatura de 500 °C. As intensidades máximas do pico α e da cauda do pico β estão apresentadas na *Figura 4-63*.

Observemos que a intensidade do pico α diminui gradualmente para preaquecimentos até 150 °C e para preaquecimentos entre 150 e 250 °C a intensidade aumenta até alcançar um ponto máximo, diminuindo para preaquecimentos entre 250 e 350 °C. Para preaquecimentos acima de 350 °C a intensidade é nula.

Na *Figura 4-63* observa-se dois pontos como sendo com preaquecimento de 550 °C, esta medida foi feita sem tratamento térmico, e foi colocada no gráfico só para comparar a intensidade com as medidas anteriores com os preaquecimentos e a primeira

medida sem tratamento térmico observando-se um aumento de intensidade embora tenha recebido a mesma dose. Depois que a amostra foi aquecida até 500 °C esta mudou a sensibilidade, apresentando uma intensidade maior a inicial.

Figura 4-63: Duas curvas LOE-LM que mostram o comportamento do pico α e da cauda do pico β para a amostra de quartzo com vários preaquecimentos para uma mesma alíquota (RN08) até uma potência de 80 mW/cm^2 . (Datapoints 1000).

O gráfico da direita é a repetição do gráfico da esquerda (Figura 4-63), ou seja, que estas intensidades foram medidas após os tratamentos térmicos a temperatura alta (até 500 °C) como mostrado no gráfico, onde podemos observar claramente que esta amostra foi sensibilizada pelo tratamento térmico. A intensidade aumentou 2,5 vezes, contudo o comportamento é o mesmo para os preaquecimentos.

Figura 4-64: Detalhe do comportamento dos dois picos do quartzo com os preaquecimentos para uma mesma alíquota (RN08) até uma potência de 80 mW/cm^2 ; (datapoints 1000).

Para preaquecimentos até 250 °C a intensidade da cauda do pico β apresentou um comportamento completamente oposto ao comportamento da intensidade do pico α , contudo para preaquecimentos acima de 250 °C também diminui gradualmente até sumir.

A Figura 4-64 mostra com mais detalhe a curva com vários preaquecimentos ($\Delta T = 20^\circ\text{C}$), mostrando que a emissão de maior intensidade LOE-LM ocorre para um preaquecimento de 270 °C, valor bem próximo ao utilizado na datação das amostras por LOE e TL (preaquecimento de 260 °C).

As três primeiras medidas deste gráfico foram feitas sem tratamento térmico, mas mesmo assim as intensidades não se mantiveram constantes, as irradiações consecutivas devem estar sensibilizando os grãos de quartzo.

Outro fato interessante observado na Figura 4-65 é que a amostra natural apresenta o pico α mais fino do que a amostra irradiada e que a parte da curva onde se interceptam o pico α com o β é mais baixo na amostra natural mesmo quando a intensidade do pico α natural é muito maior do que o pico α irradiado no laboratório.

Figura 4-65: Comportamento das curvas LOE-LM, para amostra natural e depois irradiada com 100 e 2500 segundos, a quarta leitura (linha verde) é repetição da leitura anterior (linha azul com 2500 segundos) mas sem irradiação (RN08) até uma potência de 80 mW/cm²; (datapoints 1000).

4.11 Revisando parâmetros para leituras LOE-LM

4.11.1 Pontos por unidade de tempo (aquisição)

Existem vários fatores que podem mudar o formato e a intensidade dos picos de LOE-LM, estes parâmetros têm que ser testados para sabermos quais são os melhores parâmetros para as leituras, na Figura 4-66, por exemplo, podemos observar que a quantidade de pontos por unidade de tempo muda o formato da curva e até elimina informação como é o caso da leitura feita em 10 segundos, onde a curva mostra um decaimento exponencial sem a presença do pico α , aumentando o número de pontos por unidade de tempo é possível observar este pico, contudo se aumentarmos muito a quantidade de pontos por unidade de tempo, a intensidade vai diminuindo e o ruído do equipamento torna-se significativo.

Para estes testes usaremos várias medidas com duração de 40 segundos com luz azul até uma potência de 80 mW/cm^2 .

Figura 4-66: Várias leituras LOE-LM com a mesma dose, mas com diferente quantidade de pontos na hora da aquisição dos dados. As leituras foram feitas sem tratamento térmico, (RN04) até uma potência de 80 mW/cm^2 .

4.11.2 Soma total das intensidades

Fazendo várias leituras de uma mesma amostra com potências que variam de 0 a 80 mW/cm^2 espera-se esvaziar todas as armadilhas presentes até esta potência. Isto é: a intensidade total que a amostra emite durante o processo de leitura deve permanecer constante. Neste item observaremos a dependência desta intensidade em função do tempo de aquisição dos dados (numero de pontos, *Figura 4-66*), revelando assim qual o melhor numero de pontos para nossas medidas.

Com este propósito Foram somadas todas as intensidades da curva, obtendo assim a intensidade total emitida durante cada leitura (*Figura 4-67*). Para tempos curtos de aquisição de dados ela tem uma variação maior, sendo esta variação menor para tempos acima de 40 segundos.

4.11.3 Primeiro ponto da curva

A emissão da LOE começa quando estimulamos a amostra com fótons de um determinado comprimento de onda. No começo das medidas de LOE-LM a estimulação é zero então a intensidade do primeiro ponto da curva deve ser zero e aumentar gradualmente quando a estimulação aumenta.

Na *Figura 4-66* observamos que a intensidade do primeiro ponto da curva varia com o tempo de aquisição dos dados, esta intensidade começa de zero (eixo vertical) só para tempos de aquisição acima de 120 segundos (*Figura 4-67*).

4.11.4 Intensidade do Pico

Quando utilizamos apenas 10 pontos para a aquisição dos dados, praticamente perdemos toda a informação do primeiro pico (*Figura 4-66*), neste caso parece que não existisse um pico e sim unicamente um decaimento exponencial, a calda do pico β aumenta de intensidade para menor numero de pontos na aquisição dos dados.

A intensidade do pico α diminui quando aumentamos o tempo de aquisição dos dados (*Figura 4-66*), sendo que para tempos curtos a variação é maior, para tempos acima de 120 segundos esta variação é menor (*Figura 4-67*).

4.11.5 Origem em X

Uma observação similar ao item anterior ocorre no eixo horizontal. Dependendo do tempo de aquisição dos pontos a curva não começa de zero (eixo horizontal da Figura 4-66), porque o primeiro ponto será no primeiro intervalo que o leitor RISO faça a medida. Ficando mas próximo de zero quanto menor seja o intervalo de tempo de aquisição dos dados. Apresentando uma maior variação para tempos de aquisição curtos, e da Figura 4-67 podemos notar que para tempos acima de 120 segundos esta variação é menor.

Figura 4-67: Diversos comportamentos da amostra de quartzo: Todas estas medidas foram feitas com uma dose de 8,9 Gy e com a mesma taxa de fótons de excitação, mas com diferente quantidade de pontos na hora da aquisição dos dados. As leituras foram feitas sem tratamento térmico (RN04).

Da Figura 4-67 podemos concluir que para obter uma melhor curva de LOE-LM é preciso aproximadamente 160 pontos em 40 segundos de excitação isto é, 4 pontos por segundo, evitando que a intensidade decaia muito. Se pegarmos mais pontos por unidade de tempo ocasionaremos a perda de resolução (presença de ruído maior), e se tomamos menos pontos evitamos que a curva comece na origem.

Uma propriedade importante para datação ou dosimetria é a reprodutibilidade. É sabido que a maioria de materiais pelo fato de serem submetidos a certas condições seja temperatura ou radiação tendem a ser sensibilizados, e isto evita uma boa

reprodutibilidade, este fato poder ser corrigido na maioria das vezes. Na Figura 4-68 são mostradas as intensidades do pico α e a cauda do pico β (Figura 4-62) onde podemos observar que para 11 medidas de LOE-LM consecutivas a intensidade não permanece constante, esta intensidade diminui para o pico α e aumenta para a cauda do pico β , para várias medidas com a mesma alíquota, sendo que para as primeiras repetições a variação da intensidade é maior. Da medida número 12 em diante ela não diminui mais, tanto o pico α como a calda do pico β se mantêm constantes com um aumento mínimo.

Figura 4-68: Intensidade Luminescente para a amostra RN08, para testar a reprodutibilidade foram feitas várias medidas consecutivas com a mesma dose de 8,9 Gy para uma mesma alíquota. As leituras foram feitas sem preaquecimento, até uma potência de 80 mW/cm², temperatura das medidas 120 °C.

Os tratamentos térmicos servem para sensibilizar amostras, neste caso podemos ver claramente que o tratamento térmico utilizado (260 °C por 10 segundos) sensibiliza o pico α como podemos observar na Figura 4-69 onde a intensidade LOE-LM aumenta para cada nova medida na mesma alíquota, isto não é observado na Figura 4-68 onde não tem tratamento térmico. Com relação ao pico β o comportamento é o mesmo para ambos os casos, quer dizer que este pico não é sensibilizado pelo tratamento térmico utilizado.

Figura 4-69: Intensidade Luminescente para a amostra RN04, para testar a reprodutibilidade foram feitas várias medidas consecutivas com a mesma dose de 8,9 Gy para uma mesma alíquota. As leituras foram feitas com preaquecimento, até uma potência de 80 mW/cm², temperatura das medidas 120 °C.

Considerando todos estes parâmetros agora procedemos a datar as amostras, estes resultados estão apresentados na Tabela 4-12.

Tabela 4-12: Comparação de idades obtidas por LOE e LOE-LM com alíquota única.

Local	ID	LOE Idade (kanos)	LOE-LM Idade (kanos)
A	RN03	7 ± 1	8 ± 1
C	RN10	6,6 ± 0,8	6,6 ± 0,6
D	RN14	3,9 ± 0,6	4,7 ± 0,7

4.12 Medidas de EPR

As medidas foram feitas no Instituto de Física, os diâmetros dos grãos utilizados estão entre 0,075 e 0,150 mm, colocando aproximadamente 100 mg de amostra dentro do tubo de quartzo; os espectros mostrados foram normalizados com a massa de cada amostra. Primeiramente foram feitos testes para obter um espectro que mostrasse uma boa resolução, para uma determinada configuração dos parâmetros do equipamento, visando obter o melhor valor da potência das micro-ondas. Para isto foram realizadas

várias medidas variando de 0,010 até 20,1 mW. O sinal de E'_1 é melhor observado para potências baixas, e uma frequência de 9,763 GHz. (Ikeya 1993) o intervalo de varredura foi uma faixa de 500 até 5500 G.

Para uma potencia de 2 mW foi possível observar vários sinais, entre eles o do centro E'_1 identificado como sinal 3 na *Figura 4-70*.

Figura 4-70: Espectro de RPE para os grãos de quartzo, onde podemos observar a terceira e quarta linha do manganês colocado a propósito para calibração.

Como é bem conhecido (Ikeya 1993) o centro E'_1 muda com a potência das micro-ondas. As nossas amostras apresentaram o comportamento mostrado na *Figura 4-71*.

Figura 4-71: Variação da intensidade do centro E'_1 para diferentes potências de microondas.

Para uma potência de 0,161 mW o centro E'_1 apresenta um valor máximo mostrado na *Figura 4-72*.

Figura 4-72: Espectro de RPE expandido mostrando o sinal E'_1 isolado, para uma potencia de 0,161 mW.

Os três sinais observados na *Figura 4-70* variam com os tratamentos térmicos como pode ser observado na *Figura 4-73*. O sinal 2 permanece praticamente constante com o aquecimento, o sinal 1 decresce até 350°C, começa aumentar ligeiramente novamente e decresce em 500°C. O sinal 3 (centro E') cresce para tratamentos térmicos acima de 200 °C alcançando um máximo em 350 °C para depois diminuir gradualmente

Figura 4-73: Comportamento dos três sinais principais (Figura 4-70) do espectro de RPE para diferentes tratamentos térmicos.

até uma intensidade zero, para um tratamento térmico de 500 °C, levando em conta este comportamento podemos sugerir que este centro pode estar relacionado aos picos TL que ocorrem acima da temperatura de 350°C (Ikeya 1993). A *Figura 4-74* mostra o espectro de RPE para baixa temperatura (77K) onde foi possível observar os centros de alumínio característicos das amostras de quartzo (Ikeya 1993)

Figura 4-74: Espectro de RPE para os grãos de quartzo, onde podemos observar claramente os centros de alumínio com o desdobramento hiperfino como observado em Yokohama (1985).

4.13 Difração de raios X no LNLS

Sendo que existe uma grande diferença entre as intensidades LOE dos grãos de quartzo, e tentando descobrir o motivo desta diferença, pegamos alguns destes grãos e levamos para fazer medidas no Laboratório Nacional de Luz Sincrotron (LNLS) de Campinas, fazendo difração de Raios X destes grãos, esperando que a resposta estivesse na estrutura do material.

Depois de fazer as medidas de grão único por LOE com luz verde, alguns grãos são cuidadosamente selecionados e etiquetados segundo o seu comportamento nas medidas de LOE. Estes grãos selecionados são retirados do porta-amostra e colocados em capilares de 0,3 mm de diâmetro para fazer as medidas de difração.

Na *Tabela 4-13* podemos observar como são as intensidades de cada grão escolhido para ser medido no LNLS.

Tabela 4-13: Grãos de quartzo medidos no LNLS.

Medida LNLS	Localização	Alíquota	Intensidade	
44	C1-5	375	Zerado	& cresce
45	C2-1	40	Alto 300	& cresce
48	C7-1	209	Alto 1200	& cresce
49	C6-3	129	Nada	
50	C3-5	28	Nada	
54	C4-5	148	Sinal baixo	& cresce
55	C5-5	130	Zerado	& cresce

A Figura 4-75a mostra a curva de decaimento LOE do grão 209 assim como a curva de crescimento com a dose, na parte *b* observamos o padrão de difração correspondente a este grão, podemos notar claramente a presença de vários anéis concêntricos, os anéis deste padrão de difração foram integrados utilizando o programa FIT2D, gerando desta forma a Figura 4-75c, no difratograma é possível observar uma parte amorfa, que corresponde aos tubos de quartzo utilizados como porta-amostra nas medidas.

Figura 4-75: Resultados experimentais de difração no LNLS para a amostra RN08 (medida 48: grão com intensidade alta e com curva de crescimento que cresce com a dose).

Na *Figura 4-76* podemos observar os padrões de difração dos grãos selecionados na *Tabela 4-13*, podemos observar claramente que todos os difratogramas são similares ao padrão do quartzo.

Figura 4-76: Medidas experimentais e o padrão de quartzo para difração no LNLS.

Como podemos observar todos os grãos escolhidos nesta etapa eram constituídos de cristais quartzo, desta forma, podemos concluir que as diferenças na resposta LOE desses grãos não estão relacionados à estrutura cristalina dos mesmos, e sim dos defeitos pontuais e impurezas intrínsecos de cada grão.

5

Conclusões

O processo de limpeza química utilizado foi o adequado para obter grãos de quartzo das amostras de sedimento, conforme verificado pelos resultados de DRX.

O sinal de LOE é bem mais sensível do que o sinal TL e atinge o “zero” num tempo muito curto, fato este importante para a Datação.

O pico de TL de 375 °C presente no quartzo apresenta boa estabilidade e pode ser usado para datação. O pré-aquecimento à temperatura de 260 °C foi obtido experimentalmente e forneceu resultados razoáveis para a datação de sedimentos por TL e LOE.

Verificou-se que uma medida prévia de LOE afeta na intensidade TL. A maior diferença foi encontrada em doses superiores a 50 Gy, sendo necessário fazer a curva de calibração TL com intervalos de dose abrangendo a dose acumulada separadamente da LOE. Algumas observações podem ser feitas quando comparamos as respostas TL e LOE para uma mesma amostra, por exemplo, a intensidade TL e LOE para uma mesma alíquota nem sempre tem uma relação diretamente proporcional e as medidas de LOE apresentam maior dispersão de intensidade para o protocolo MAR.

O protocolo SAR apresenta boa reprodutibilidade para irradiações sucessivas com a mesma dose, contudo, foi observada uma queda na dose T02 (medidas na Daybreak). Esta queda deve ser provocada durante a irradiação.

A utilização de pastilhas de teflon deu bons resultados e é uma ótima alternativa quando não se tem uma fonte de irradiação próxima do leitor.

As idades obtidas por MAR foram maiores que as obtidas por SAR, isto se deve principalmente porque o protocolo MAR considera a média de todas as alíquotas como um todo, enquanto que o protocolo SAR permite discriminar as alíquotas com comportamentos estranhos. Utilizando o protocolo SAR para leituras de LOE obtiveram-se resultados bem próximos com dois equipamentos diferentes.

Na datação por grão único, estimulado com luz verde, observaram-se comportamentos inesperados, a grande maioria não emitiu LOE, sendo este comportamento mais um indício de que os centros responsáveis pela TL e a LOE não são os mesmos. Contudo, utilizando os grãos que passaram os testes do protocolo SAR obtivemos resultado de idades similares aos obtidos anteriormente.

Os testes de LOE com grão único estimulados com luz azul também sugeriram que os centros de LOE e TL são diferentes, porque os mesmos grãos forneceram intensidades distintas de LOE e TL. As idades obtidas por LOE dependem unicamente dos grãos que têm maior intensidade, sendo que por outro lado, as idades obtidas por TL dependem da contribuição de todos os grãos.

A datação utilizando LOE-LM é uma ótima alternativa, considerando os parâmetros corretos, a quantidade de alíquotas que passam nos testes é maior.

Foram observados os sinais de RPE correspondentes ao quartzo, usando microondas com uma potência de 0,161 mW conseguiu-se isolar o sinal do centro E'_1 do quartzo. Sabe-se que este sinal cresce de 120 a 350 °C e para tratamentos acima de 300 °C até 450 °C ele decresce, podendo ser relacionado com os picos TL de altas temperaturas. As medidas de RPE a baixa temperatura mostraram a presença dos centros de Al presentes no quartzo.

As medidas de DRX feitas em grãos no LNLS demonstraram que as propriedades de emissão LOE não dependem da estrutura cristalina do quartzo e sim dos defeitos e impurezas intrínsecas dos mesmos.

Foram encontradas DA de 0,7 até 3,0 *mGy/ano*, e para alguns locais os valores de DA foram mais constantes (Local B: 1,77-1,95 *mGy/ano*). As idades obtidas por LOE e TL (Protocolo MAR) são bem próximas, embora as obtidas por LOE, em geral, são um pouco menores do que as idades obtidas por TL. As profundidades estratigráficas dos sedimentos são diretamente proporcionais às idades obtidas. As três idades do segundo

perfil estão dentro do Pleistoceno, enquanto que os outros perfis apresentam idades começando no Pleistoceno até o Holoceno.

6

Propostas Futuras

Tentar descobrir o motivo pelo qual nem todos os grãos emitem luminescência na mesma proporção.

Completar a datação utilizando LOE-LM.

Datação sistemática por TL utilizando grão único e a contribuição de cada grão para TL. Discutir as diferenças com a LOE.

Aproveitar os grãos supersensíveis para dosimetria por LOE.

Referências Bibliográficas

Aitken M. J., An introduction to optical Dating: *The Dating of Quaternary Sediments by the Use of Photon-stimulated Luminescence*, Oxford University press, 1998.

Aitken M. J., *Thermoluminescence Dating*, Academic Press, London, 1985.

Ashcroft N. W. and Mermin N. D., *Solid State Physics*, Harcourt College Publishers, New York, 1976.

Barreto A. M. F., Bezerra F. H. R, Suguio K., Tatumi S. H., Yee M., Paiva R. P. and Munita C. S., *Late Pleistocene marine terrace deposits in northeastern Brazil: sea-level change and tectonic implications*, *Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology*, 179 (2002) 57-59.

Berry A., *Thermoluminescence of Hawaiian Basalts*, *J. Geophysical Research*, 78(29) (1973) 6863-6867.

Bos A. J. J., *Theory of thermoluminescence*, *Radiation Measurements*, 41 (2007) S45–S56.

Botter-Jensen, L., Andersen, C. E., Duller, G. A. T. and Murray, A. S., *Developments in radiation, stimulation and observation facilities in luminescence measurements*, *Radiation Measurements*, 37 (2003) 535-541.

Botter-Jensen, L., Bulur E., Duller, G. A. T. and Murray, A. S., *Advances in luminescence instrument systems*, *Radiation Measurements*, 32 (2000) 523-528.

Buylaert J. P., Murray A. S., Vandenberghe D., Vriend M., de Corte F. and Van den haute P., *Optical dating of Chinese loess using sand-sized quartz: Establishing a time frame for Late Pleistocene climate changes in the western part of the Chinese Loess Plateau*, *Quaternary Geochronology*, 3 (2008) 99 -113.

Bulur E., *An alternative technique for optically stimulated luminescence (OSL) experiment*, Radiation Measurements, 26, 5 (1996) 701-709.

Chen R. and McKeever S. W. S., *Theory of Thermoluminescence and Related Phenomena*, World Scientific, Singapore, 1997.

Deer W. A., Howie R. A. and Zussman J., *Rock forming minerals*, Longman 1966.

Duller, G. A. T., Botter-Jensen, L., Murray, A. S. and Truscott, A. J., *Single grain laser luminescence (SGLL) measurement using a novel automated reader*, Nuclear Instruments and Methods B, 155 (1999) 506-514.

Falgueres C., Yokoyama Y. and Miallier D., *Stability of some centres in Quartz*, Nuclear Track Radiation Measurements, 18 (1991) 155 - 161.

Fujita H. and Hashimoto T., *Effects of annealing temperatures on some radiation-induced phenomena in natural quartz*, Radiation Measurement, 42 (2007) 156-162.

Gaines R. V., Skinner H. C. W., Foord E. E., Mason B. and Rosenzweig A., *Dana's new mineralogy*, John Wiley & Sons, New York, 1997.

Galbraith, R. F., *The Radial Plot: Graphical assessment of spread in ages*, Nuclear Tracks Radiation Measurements, 17 (3) (1990) 207-214.

Garlick G. F. J. and Gibson A. F., *The Electron Trap Mechanism of Luminescence in Sulphide and Silicate Phosphors*, Proc. Royal Soc. London, A60 (1948) 574.

Gozzi, G., Costa A. A., Tatumi S. H., Kassab L. R. P., Momose E. F., Munita C. S. and Paiva R. P., *Study of the Thermoluminescence and Optical Stimulated Luminescence Properties of Quartz Crystal*, Radiation Effects and Defects in Solids, 154 (2001) 347-353.

Hazen R. M., Finger L. W., Hemley R. J. and Mao H. K., *High-pressure crystal*

chemistry and amorphization of alpha-quartz Locality: synthetic Sample: P = 1 bar, Solid State Communications, 72 (1989) 507-511.

Huntley D. J., Godfrey-Smith D. I. and Thewalt M. L. W., *Optical Dating of sediments*, Nature, 313 (1985) 105-107.

Huntley D. J., Short M. A. and Dunphy K., *Deep traps in quartz and their use for optical dating*, Canadian Journal of Physics, 74 (1996) 81-91.

IBGE - *Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística*. Disponível em <<http://www.ibge.gov.br/ibgeteen/pesquisas/>>. Último acesso em: Dezembro 2012.

Ichikawa Y., *Dating of ancient ceramics by thermoluminescence*, Bulletin of the Institute of Chemical Research, Kyoto University, 43 (1965) 1-6.

Ikeya M., *New Applications of Electron Spin Resonance Dating, Dosimetry and Microscopy*, Singapore: World Scientific, 1993.

Jain M., Botter-Jensen L. and Singhvi A. K., *Dose evaluation using multiple-aliquot quartz OSL: test of methods and a new protocol for improved accuracy and precision*, Radiation Measurements, 37 (2003) 67-80.

Kittel C., *Introduction to Solid State Physics*, John Wiley & Sons: New York, Chichester, Brisbane, Toronto, Singapore, 1986

Mandowski A., *Semi-localized transitions model for thermoluminescence*, Journal of Physics D: Applied Physics, 38 (2005) 17- 21.

May C. E. and Partridge J. A., *Thermoluminescent Kinetics of Alpha-Irradiated Alkali Halides*, J. Chemical Physics, 40 (1964) 1401-1409.

Marfunin A. S., *Spectroscopy, Luminescence and Radiation Centers in Minerals*, NewYork: Springer-Verlag, 1975.

McKeever S. W. S., *Thermoluminescence of Solids*, Cambridge University Press,

Cambridge, 1985.

McKeever S. W. S. and Chen R., *Luminescence Models*, Radiation Measurements, 27 (1997) 625-661.

Mejdahl V., *Thermoluminescence dating based on Feldspars*, Nuclear Tracks 10 (1985) 133-136.

Mejdahl V., *Thermoluminescence dating of sediments*, Radiation Protection Dosimetry, 17 (1986) 219-227.

Miallier D., Faïn J., Montret M., Pilleyre T., Sanzelle S. and Soumana S., *Properties of the red TL peak quartz relevant to thermoluminescence dating*, Nuclear Tracks Radiation Measurements, 18 (1991) 89-94.

Moore W. J., *Seven Solid States*, Indiana University, W. A. Benjamin: New York, 1967.

Murray A. S. and Mejdahl V., *Comparison of Regenerative-dose Single-aliquot and Multiple-aliquot Protocols using Heated Quartz from Archaeological Sites*, Quaternary Science Rev. (Quat. Geochronol.), 18 (1998) 223–229.

Murray A. S. and Roberts R. G., *Measurement of the Equivalent Dose in Quartz using a Regenerative-Dose Single-Aliquot Protocol*, Radiation Measurements, 29 (1998) 503–515.

Murray A. S. and Wintle A. G., *The single Aliquot regenerative dose protocol: potential for improvements in reliability*, Radiation Measurements, 37 (2003) 377-381.

Randall J. T. and Wilkins M. H. F., *Phosphorescence and Electron Traps. I. The Study of Trap Distributions*, Proc. Royal Soc. London, 184 (1945a) 366.

Randall J. T. and Wilkins M. H. F., *Phosphorescence and Electron Traps. II. The*

Interpretation of Long-Period Phosphorescence, Proc. Roy. Soc. London, 184 (1945b) 390.

Rhodes, E. J., *Methodological considerations in the optical dating of quartz*, Quaternary Science Reviews, 7 (1988) 395-400.

Rink W. J., Rendell H., Marseglia E. A., Luff B. J. and Townsend P. D., *Thermoluminescence Spectra of Igneous Quartz and Hydrothermal Vein Quartz*, Physics and Chemistry of Minerals, 20 (1993) 353-361.

Rocca, R. R., *Estudo comparativo entre as propriedades dos centros luminescentes e paramagnéticos da Antigorita e da Lizardita do grupo da SERPENTINA: $Mg_3[Si_2O_5](OH)_4$* , Tese mestrado IFUSP, USP/IF/SBI-019/2008.

Schumacher R. T., *Introduction to magnetic resonance, Principles and applications*, Benjamin :New York, 1970.

Strunz H., *Mineralogische tabellen*, Akademische. Verl. Geest and Porting, 1957.

Tatumi S. H., Kowata E. A., Gozzi G., Kassab L. R. P., Suguio K., Barreto A. M. F. and Bezerra F. H. R., *Optical dating results of beachrock, eolic dunes and sediments applied to sea-level changes study*, Journal of Luminescence, 102-103 (2003) 562-565.

Tatumi S. H., Nagatomo T., Sengupta D., Watanabe S., Barreto A. M. F. and Suguio K., *Thermoluminescence studies on quartz grains from eolian sediments in Brazil*, Radiation Physics and Chemistry, 51 (1998) 719-720

Tatumi S. H., Silva L. P., Pires E. L., Rossetti D. F., Góes A. M. and Munita C. S., *Datação de Sedimentos Pós-Barreiras no Norte do Brasil: implicações paleogeográficas*, Revista Brasileira de Geociências, 38(3)(2008)514-524.

Wintle A. G., *Luminescence dating: Laboratory procedures and protocols*, Radiation Measurements 27, 5/6 (1997) 769-817.

Wintle A. G. and Murray A. S., *A review of quartz optically stimulated luminescence characteristics and their relevance in single-aliquot regeneration dating protocols*, Radiation Measurements, 41 (2006) 369-391.

Yokoyama Y, Falguères C. and Quaegebeur J. P., *ESR dating of quartz from quaternary sediments first attempt*, Nuclear Tracks, 10 (1985) 921-928.