

UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO
INSTITUTO DE GEOCIÊNCIAS

O MÉTODO DO RADIOCARBONO: PRINCÍPIOS, TÉCNICAS,
APLICAÇÕES E CARACTERÍSTICAS DE UM CONTADOR
PROPORCIONAL DE 80 mL

MARISA YUKIE KAWASHITA ODO

Orientador: Prof. Dr. Aldo da Cunha Rebouças

DISSERTAÇÃO DE MESTRADO



COMISSÃO JULGADORA

Nome

Assinatura

Presidente: Prof. Dr. Aldo da Cunha Rebouças

Examinadores: Dr. Kei Sato

Prof. Dr. Luiz Carlos Ruiz Pessenda

Three horizontal lines representing signature lines. The top line has a signature that appears to be 'Aldo da Cunha Rebouças'. The middle line has a signature that appears to be 'Kei Sato'. The bottom line has a signature that appears to be 'Luiz Carlos Ruiz Pessenda'.

SÃO PAULO
2000

UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO
INSTITUTO DE GEOCIÊNCIAS

**O MÉTODO DO RADIOCARBONO:
PRINCÍPIOS, TÉCNICAS, APLICAÇÕES E
CARACTERÍSTICAS DE UM CONTADOR
PROPORCIONAL DE 80 mL**

Marisa Yukie Kawashita Odo

Orientador: Prof. Dr. Aldo da Cunha Rebouças



DISSERTAÇÃO DE MESTRADO

Programa de Pós-Graduação em Recursos Minerais e Hidrogeologia

DEDALUS - Acervo - IGC



30900005419

SÃO PAULO
2000

SUMÁRIO

RESUMO.....	VIII
ABSTRACT.....	IX
AGRADECIMENTOS.....	X
I – INTRODUÇÃO.....	1
II – PRINCÍPIOS GERAIS DO MÉTODO ^{14}C	4
II.1 Taxa de produção de ^{14}C	5
II.1.1 Mudanças devidas a momento magnético terrestre.....	6
II.1.2 Mudanças devidas à atividade solar.....	7
II.2 Premissas básicas e equação de idade.....	8
II.3 Variações antropogênicas e naturais.....	13
II.3.1 Efeito Suess (industrial).....	17
II.3.2 Efeito de explosões termonucleares.....	17
II.3.3 Efeito de Vries.....	19
II.3.4 Efeito devido a fracionamento isotópico.....	21
II.3.5 Efeito reservatório.....	23
II.3.5.1 Tempo de residência entre os reservatórios.....	23
II.3.6 Efeitos (erros) associados a fenômenos de transporte.....	24
II.3.7 Incerteza final nos resultados.....	26
II.4 Escolha do padrão moderno (contemporâneo).....	26
II.4.1 Ponto zero.....	27
II.4.2 Quantidade e procedência.....	27
II.4.3 Homogeneidade do material.....	27
II.4.4 Correções de fracionamento por $\delta^{13}\text{C}$ e preparação química.....	29
II.4.4.1 Normalização para o ácido oxálico padrão.....	30
II.4.4.2 Normalização para a madeira de referência.....	31
II.5 Tipos de contador.....	32
II.5.1 Contador geiger de carbono sólido.....	33
II.5.2 Contador proporcional.....	34
II.5.3 Contador de cintilação líquida.....	36
II.5.4 Contador do tipo aceleração (AMS).....	38
II.6 Validade dos resultados obtidos.....	40
II.6.1 Erros associados a contadores.....	41

II.6.1.1	Checagens eletrônicas: janela ótima de contagem, <i>background</i> (Bg), figura de mérito e eficiência	41
II.6.1.1.1	Limite de detecção e idade máxima	42
II.6.1.2	Checagens internas, estabilidade e reprodutibilidade	44
II.6.1.3	Checagens cruzadas	45
II.6.1.3.1	Precisão das medidas	45
II.6.1.3.2	Exatidão	46
II.6.1.4	Calibração por dendrocronologia	47
II.6.1.5	Calibração com séries do urânio	53
II.6.2	Erros devidos à amostragem	54
II.6.2.1	Discordância entre evento e idade	54
II.6.2.2	Contaminação ambiental	55
II.6.2.2.1	Efeitos da contaminação	56
III	PROCEDIMENTOS EXPERIMENTAIS.....	60
III.1	Coleta de amostras e preparação	60
III.1.1	Águas subterrâneas	60
III.1.2	Arqueologia e paleobotânica	62
III.1.3	Glaciologia e paleoclimatologia	63
III.1.4	Solos	63
III.1.5	Espeleotemas	64
III.1.6	Outros materiais	65
III.2	Procedimentos estatísticos	66
III.2.1	Estatística do processo de desintegração radioativa	66
III.2.2	Natureza das variações	67
III.3	Distribuições amostrais	68
III.3.1	Distribuição de Poisson	68
III.3.2	Distribuição χ^2	71
III.4	Erros na determinação da idade.....	71
III.4.1	Erros nas determinações das atividades: A_0 e A_s	72
III.4.2	Erros (desvios) relacionados à meia-vida	73
III.4.3	Interpretação de erro nas idades	73
III.5	Apresentação dos resultados	77
III.5.1	Padrão: ajustes de A_{OX} para $\delta^{13}C$ convencional, A_0 e ano de referência	79

III.5.2 Amostras: ajustes de A_S para $\delta^{13}C$ (-25‰)	79
III.5.3 Fração ou porcentagem moderna (pMC)	82
III.5.4 Idade convencional	82
III.5.4.1 Idades corrigidas para efeito reservatório: Modelos de Tamers, Vogel e Pearson	84
III.5.5 Idade corrigida para meia-vida de 5.730 anos	87
III.5.6 Determinações posteriores e resultado médio	87
III.5.7 Comparação de idades por radiocarbono	87
IV - MINICÂMARA PROPORCIONAL DE 80 mL.....	90
IV.1 Patamar da minicâmara	92
IV.2 Sistema contador e estratégias de contagem para ^{14}C	95
IV.2.1 Estratégia e critérios de medida	96
IV.2.2 Normalização das condições de contagem	97
IV.3 Ruído de fundo (<i>background</i>)	98
IV.4 Padrão Moderno (SRM 4990)	100
IV.5 Figura de mérito e Idade máxima ($T_{máx}$).....	101
IV.6 Amostra C-2	101
V - CONCLUSÕES.....	103
VI - REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	105

LISTA DE FIGURAS

Figura 2.1 : Espectro β^- do ^{14}C	5
Figura 2.2 : Fluxo de nêutrons cosmogênicos em função da latitude	6
Figura 2.3 : Curva do decaimento radioativo para ^{14}C	11
Figura 2.4 : Atividade do ^{14}C em amostras arqueológicas de idades conhecidas	12
Figura 2.5 : Mudanças na atividade do ^{14}C (na forma de fracionamento isotópico) baseadas nas cronologias "contínuas" para pinho de cone crespo e "flutuante" para carvalho europeu	14
Figura 2.6 : Nível de ^{14}C em alguns locais do mundo após o pico dos testes nucleares atmosféricos	18
Figura 2.7 : Presença de radiocarbono termonuclear no Oc. Índico (1960 e 1973)	19
Figura 2.8 : $\delta^{13}\text{C}$ em diversas amostras e correções de idade para $\delta^{13}\text{C}_{\text{PDB}} = -25\text{‰}$	23
Figura 2.9 : Histogramas para valores de $\delta^{13}\text{C}$ para (A) NBS SRM 4990 (OX) e (B) para NBS RM-49__"I" e "M" (NOX).....	28
Figura 2.10: Histogramas para valores das diferenças entre $-\delta^{13}\text{C}$ para o padrão NBS velho e novo de datação para radiocarbono	29
Figura 2.11: Curva característica de câmaras detetoras de radiação.....	34
Figura 2.12: Sistema contador por cintilação líquida	37
Figura 2.13: Desenho esquemático de um sistema contador tipo aceleração (A.M.S.) para ^{14}C	38
Figura 2.14: Idades convencionais de ^{14}C comparadas com idades por dendrocronologia	48
Figura 2.15: Exemplo de "curva comparada" ou técnica de justaposição para calibração de idades	49
Figura 2.16: Cronologia "mestre" baseada em anéis de crescimento de árvores vivas e de espécimes mortos com as faixas de idade em sobreposição	50
Figura 2.17: Avaliação do efeito da calibração para idades por radiocarbono utilizando-se a curva de calibração de Stuiver e Pearson (1993).....	51

Figura 2.18: Variação da atividade de ^{14}C na atmosfera conforme estimado por Stuiver et al. até cerca de 8.000 a.C. (10.000 a.p.) a partir de madeiras, amostras lacustres e varves	52
Figura 2.19: Variação da atividade de ^{14}C relativa à madeira moderna, expressa em ‰ até 30.000 anos e estabelecida por determinações U-Th em corais conforme Bard et al. (1990)	54
Figura 2.20: Exemplo do efeito da contaminação de amostra no cálculo da idade	58
Figura 3.1 : Aumento de precisão na datação como função do tempo de medida e idade da amostra	74
Figura 3.2 : Precisão na datação em diferentes sistemas minicontadores para quantidades variadas de amostras	75
Figura 3.3 : Valores médios sugeridos para estimativa do $\delta^{13}\text{C}$ em amostras com os respectivos erros e implicações no erro padrão para datação por ^{14}C	76
Figura 4.1 : Minicâmara proporcional de 20 mL de capacidade, <i>plateau</i> e a constância de longa duração na voltagem " $V_{50\%}$ "	91
Figura 4.2 : Desenho esquemático, sem escala, das blindagens que abrigam a minicâmara de 80 mL e a câmara proporcional de 5 L utilizados para determinações de ^{14}C e ^3H respectivamente	92
Figura 4.3 : Determinação do <i>plateau</i> para o contador Guard (Kristall NaI) e para a minicâmara proporcional de ^{14}C , preenchido com as amostras BG (mármore Carrara), STD (ácido oxálico) e C2 (carbonato)	93
Figura A1 : Amostradores utilizados para coletar ^{14}C de águas subterrâneas	120
Figura A2 : Esquema simplificado da linha de extração do CO_2	121
Figura A3 : Linha de purificação do CO_2	124
Figura A4 : 200 contagens de 60 minutos para o ruído de fundo Bg-C3	132
Figura A5 : 160 contagens de 60 minutos para o padrão NBS SRM 4990	141
Figura A6 : 185 contagens de 60 minutos para amostra C-2	148

LISTA DE TABELAS

Tabela 2.1 : Taxa de produção de ^{14}C no Equador e nos pólos	8
Tabela 2.2 : Atividades específicas de amostras contendo carbono, coletadas em diferentes latitudes geomagnéticas do globo terrestre	13
Tabela 2.3 : Conteúdo de carbono em diferentes reservatórios terrestres	15
Tabela 2.4 : Correção da idade após a normalização da atividade ^{14}C para um mesmo teor de ^{13}C ($\delta^{13}\text{C} = -25\text{‰}$)	22
Tabela 2.5 : Resultado da comparação internacional na determinação da razão entre as atividades (cpm/gC) dos padrões SRM 4990C e SRM 4990	28
Tabela 2.6 : Ajustes efetuados para a normalização $\delta^{13}\text{C}$ dos padrões SRM 4990C e SRM 4990	32
Tabela 2.7 : Relação entre n° de pulsos detectados e erro da contagem	45
Tabela 2.8 : Resultado do teste de reprodutibilidade e tendência sistemática (bias) entre laboratórios	46
Tabela 2.9 : Fator multiplicador e erro provável nas análises de resultados	47
Tabela 2.10: Efeito da contaminação por carbono moderno em uma amostra de idade conhecida	57
Tabela 2.11: Efeito da contaminação por carbono antigo em uma amostra de idade conhecida	57
Tabela 3.1 : Número de contagens e seu erro estatístico	70
Tabela 3.2 : Normalizações para $\delta^{13}\text{C}$ observado na amostra e no padrão antigo (SRM 4990) e ajustes para o ano y de medida	83
Tabela 3.3 : Definição dos diversos parâmetros geoquímicos conforme destino das amostras	84
Tabela 4.1 : Contagens do ruído de fundo (Bg-C3)	124
Tabela 4.2 : Contagens do padrão NBS (SRM 4990)	133
Tabela 4.3 : Contagens da amostra C2	142

LISTA DE ANEXOS

Anexo 1:	Guia de amostragem para análises isotópicas em águas subterrâneas	114
Anexo 2:	Preparação de amostras	121
Anexo 3:	100 contagens de 60 minutos para o ruído de fundo Bg-C3	126
Anexo 4:	160 contagens de 60 minutos para o padrão NBS SRM 4990	133
Anexo 5:	185 contagens de 60 minutos para a amostra C-2	142
Anexo 6:	Resultados	149

RESUMO

O método de datação por ^{14}C ou radiocarbono, que é aplicado a materiais portadores de carbono que estiveram em contínua troca isotópica com ^{14}C cosmogênico, principalmente através do processo de fotossíntese, é revisto desde o desenvolvimento, em torno de 1950, por J. F. Libby.

A atividade do ^{14}C medido, a princípio, utilizando-se câmaras revestidas com gramas de carbono sólido do material a ser datado, tem sido aperfeiçoado há pelo menos 10 anos, medindo íons de carbono através de aceleradores iônicos acoplados a espectrômetros de massa em série, de alta resolução, e conhecidos abreviadamente por AMS ou TAMS. Atualmente, quantidades diminutas de amostras, desde cerca de 50 μg , podem ser datadas numa faixa entre cerca de 200 até 65.000 anos. Este aperfeiçoamento tem propiciado novas perspectivas a pesquisadores dedicados a estudos do Holoceno (últimos 10.000 anos) e parte do Pleistoceno Superior. A principal restrição é que esta técnica é relativamente cara, pois envolve equipamentos caros e sofisticados que podem custar mais de um milhão de dólares. Assim, apenas alguns equipamentos são disponíveis para esta finalidade no mundo, em contraste com centenas de laboratórios que contam com contadores com base em câmaras proporcionais ou cintilações em meio líquido.

A melhor alternativa para datar amostras disponíveis em pequenas quantidades (10 a 100 mg de carbono) é a de utilizar minicâmaras proporcionais. Como exemplos podemos citar análises de carbono total inorgânico dissolvido em águas subterrâneas (TDIC), geleiras e na fração húmica de solos, casos em que se requerem dezenas a centenas de quilogramas de material para extrair tais quantidades de amostra.

No presente trabalho descrevemos os principais parâmetros de uma câmara proporcional de 80 mL de capacidade e que será destinada primordialmente a determinações radiocarbônicas em estudos de águas subterrâneas. A quantidade mínima de amostra para preencher esta minicâmara com CO_2 , à pressão de 2,0 bar, é de 80 miligramas de carbono, enquanto a idade limite é estimada em cerca de 36.000 anos, limite que abrange todas as "idades" obtidas até hoje em dois dos principais sistemas aquíferos (Bauru e Botucatu) da Bacia do Paraná.

ABSTRACT

The radiocarbon method of dating, which is applied on carbon-bearing materials that originally were in continuous exchange with cosmogenic nuclide ^{14}C , chiefly through CO_2 photosynthesis process by plants, is reviewed since its development around 1950 by J.F. Libby. The activity of ^{14}C , measured in the beginning using screen wall counters, which was required grams of pure carbon, have been improved during the last 10 years by counting carbon ions on ultrasensitive high voltage tandem mass spectrometers (AMS). Now, minute amounts of materials, less than one mg, can be dated and in the range of ca. 200 – 65,000 years. This improvement is providing new perspectives to researchers devoted to Quaternary and archeology studies. The main restriction is that the AMS technique is expensive because involves complex and expensive equipments. Thus, only few equipments capable to perform such measurements are available in the world, in contrast with proportional and liquid scintillation counters, which could be certainly counted in hundreds.

The best alternative to date small size samples (10 - 100 mg C) in the present days is to use the miniature proportional counters. As examples, we can mention the analysis of total dissolved inorganic carbon (TDIC) from groundwater and ice or humin fraction from soils, which require tens or hundreds of Kg of such kind of materials to extract enough carbon.

In the present work is described the main parameters of a miniproportional counter, whose chamber capacity is 80 mL, and will be destined to radiocarbon determinations on groundwater studies. The sample size required can be evaluated as ca. 80 mg of carbon, while the limit age calculated can be estimated as 36,000 years, which all known calculated ages on Paraná Basin groundwater are within this limit.

AGRADECIMENTOS

Agradeço ao Prof. Dr. **Aldo da Cunha Rebouças**, orientador desta monografia que me propiciou a oportunidade de interessar pela metodologia do radiocarbono, uma ferramenta científica de alta importância no estudo de águas subterrâneas. Agradecimentos especiais são devidos ao Prof. Dr. **Mebus A. Geyh**, diretor do Laboratório de Radiocarbono de Niedersaschiches Landesamt für Bodenforschung por ter me proporcionado a oportunidade de estagiar junto aos laboratórios daquela conceituada instituição e ter aprendido todos os fundamentos experimentais da metodologia radiocarbônica, com a engenheira química **Erika Gühlich**, também da mesma instituição, à qual agradeço imensamente.

Agradeço ainda,

Ao Dr. **Kei Sato**, pesquisador e físico responsável por laboratórios do Centro de Pesquisas Geocronológicas (CPGeo), que, com os seus prestimosos conhecimentos de eletrônica e, sobretudo, pela sua infinita paciência, conseguiu resolver todos os problemas, eletrônicos ou não, associados ao sistema contador instalado;

À Profa. Dra. **Annkarin A. Kimmelman e Silva** que me acompanhou e orientou nos trabalhos de extração de CO₂ de águas subterrâneas na cidade de Lins;

Ao Sr. **Cláudio dos Santos** pela instalação das linhas de preparação e introdução de CO₂ e também pela manutenção das mesmas;

Ao **Artur Onoe** pela manutenção elétrica/eletrônica dos equipamentos;

À **Liliane e Lúcia Helena**, químicas responsáveis pelos laboratórios do CPGeo e Cepas, pelos empréstimos de materiais e reagentes de laboratórios;

Ao Prof. Dr. **Luis C. R. Pessenda** do CENA (ESALQ-Piracicaba) agradeço pelo rápido estágio em seus laboratórios, onde iniciei o aprendizado em uma das técnicas de determinação radiocarbônica;

Ao Dr. **Plínio Barbosa** por ter me cedido e indicado vários trabalhos envolvendo ¹⁴C, bem como por ter me ensinado os procedimentos experimentais da metodologia ¹⁴C por cintilação líquida;

Aos **colegas de curso, professores, técnicos e funcionários**, pela amizade e incentivo;

A **CAPES/CNPq** pela bolsa de mestrado concedida;

Ao **Instituto de Geociências**, especialmente a dois de seus Centros de Pesquisas (Centro de Pesquisas em Águas Subterrâneas - **CEPAS** e Centro de Pesquisas Geocronológicas -**CPGeo**) pelos apoios material e humano;

Ao **Renato**, meu marido, pelo carinho, compreensão e estímulo;

Ao **Inácio, Teresa e Bruno**, meus filhos, registro carinhosa gratidão pela prematura compreensão dos pequenos sacrifícios familiares.

Finalmente, manifesto especial gratidão à minha mãe e a **Koji Kawashita**, professor, amigo e pai, pelo apoio técnico, moral e afetivo, sempre presente, cuja compreensão e assistência não conhecem limites.

São Paulo, abril de 2000

Marisa Yukie Kawashita Odo

Capítulo I

INTRODUÇÃO

A datação por ^{14}C ou radiocarbono, a despeito do seu limitado alcance em termos de idade e restrito à datação de materiais carbonosos, constitui um dos poucos métodos absolutos e disponíveis para arqueólogos e pesquisadores envolvidos em estudos do recente, que estejam entre cerca de 65.000 anos e cerca de 200 anos. Materiais mais variados como: carvão, turfa, madeira, folhas, sementes, resinas, líquens, tecidos, marfim, chifre, cabelos, ossos, casca de ovo, conchas, carapaças de moluscos (foraminíferos e outros microfósseis), carbonatos secundários (espeleotemas por ex.), solos e sedimentos, bem como águas subterrâneas e gelo perene podem ser analisados. As quantidades requeridas dependem do tipo de material e metodologia utilizada, variando desde centenas de microgramas, quando se usa a moderna técnica de determinação por aceleração iônica do carbono acoplado com espectrometria de massa de alta resolução, conhecida abreviadamente por AMS, até além de centenas de gramas a alguns quilogramas de material, como no caso de gelo e água subterrânea em que as concentrações de carbono dissolvido na forma de CO_2 podem ser ínfimas.

O método é baseado na conhecida equação fundamental do decaimento radioativo, aplicado ao isótopo ^{14}C de natureza cosmogênica e formado continuamente na alta atmosfera. Na forma de $^{14}\text{CO}_2$, é dissolvido nos sistemas aquíferos ou incorporado aos sistemas vegetais e biológicos que mantêm uma proporção da ordem de 1 ppt (1 átomo de ^{14}C em 10^{12} de $^{12}\text{C} + ^{13}\text{C}$) enquanto vivos. Ao cessar a troca ou isolar-se como um sistema fechado, o que coincide com a morte dos sistemas vitais, o radiocarbono (^{14}C) decairá por emissão β^- , segundo uma constante ou velocidade de desintegração λ , até a sua proporção inicial de 1 ppt tornar-se zero, ou, na prática, chegar aos limites de detecção, conhecido como *background* ou ruído do instrumento utilizado.

A detecção e determinação da atividade (desintegrações por minuto ou dpm) por grama de carbono é efetuada pela maioria dos laboratórios modernos, utilizando contadores baseados em câmaras proporcionais ou cintiladores líquidos. Na década de

1950, utilizavam-se contadores geigers que passaram a contar com um sistema de anticoincidência, constituído por uma série de geigers que envolviam o principal. Para minimizar ainda mais o nível do ruído de fundo, muitos destes contadores iniciais, e mesmo os proporcionais mais recentes, eram instalados no subsolo, muitas vezes sob uma piscina, e abrigados sob castelos de toneladas de chumbo, previamente testado para a eventual presença de radionuclídeos. Recursos eletrônicos modernos aliados a aperfeiçoamentos nos sistemas de contagem em coincidência (por ex., no método de cintilação líquida) e anticoincidência (utilização de cristais cintiladores de estado sólido no lugar de coroa de geigers, por exemplo) tornaram os equipamentos bastante compactos e reduziram sensivelmente os requisitos no que tange às blindagens. A restrição maior destas técnicas reside na quantidade de material requerido para as análises que pode variar conforme a técnica disponível e tipo de material. A técnica de cintilação, em que a atividade específica é determinada, na maioria dos laboratórios, ao converter todo o carbono em benzeno (C_6H_6) e que requer quantidades da ordem de gramas, inviabiliza a sua utilização em certas pesquisas que envolvem a extração de carbono inorgânico dissolvido, como por exemplo em águas subterrâneas ou geleiras. Laboratórios que usam minicâmaras proporcionais, em geral entre 20 a 100 mL, e em que a contagem é efetuada tendo CO_2 como próprio gás de contagem, as quantidades podem chegar a até alguns miligramas. A alternativa para certas pesquisas em que as quantidades de amostra disponíveis são ainda menores é a de recorrer à técnica envolvendo acelerador iônico acoplado a um espectrômetro de alta resolução, conhecido abreviadamente em inglês como AMS (*accelerator mass spectrometry*). Quantidades de até 100 microgramas são, por exemplo, mencionadas na literatura (e.g. Hedges, 1991) como analisáveis. No entanto, a restrição maior, neste caso, reside no alto custo dos equipamentos que compõem um AMS, que é constituído de espectrômetros de massa em série (tandem) além do acelerador de íons. Devido à complexidade, tais instrumentos ou arranjos são disponíveis em menos de 10 universidades no mundo. O custo de uma datação é maior, evidentemente cerca de 100% a mais do que pelos métodos convencionais. Ante o exposto acima, um meio compromisso ou alternativa conciliadora é a de utilizar minicâmaras proporcionais como descritas e propostas por Jelen e Geyh (1986), aliada a uma linha simples de alto-vácuo para extração e preparação do CO_2 necessário para preenchimento de tais câmaras.

No presente trabalho, uma minicâmara com 80 mL de capacidade, encravada

em um cristal cintilador (NaI) do tipo poço, com cerca de 25 cm de diâmetro externo por 20 cm de altura, aliada a um sistema contador de estado sólido de baixo custo é descrito, bem como analisada a sua performance. Em que pesem as inúmeras dificuldades iniciais, mormente associadas à estabilidade das contagens, o sistema instalado no IG/USP, graças a um convênio estabelecido com Niedersächsisches Landesamt für Bodenforschung, tendo Volkswagen Stiftung como entidade financiadora juntamente com a Fapesp, encontra-se em perfeitas condições de uso. A idade limite estabelecida para um dos canais mais favoráveis de contagem, para cerca de 3 dias de contagem contínua, é de 36.000 anos, o que atenderia normalmente às aplicações científicas que envolvem o método do radiocarbono no País.

Capítulo II

PRINCÍPIOS GERAIS DO MÉTODO DO ^{14}C

A Terra sofre um contínuo bombardeamento por radiações eletromagnéticas e corpusculares (principalmente prótons) atravessando o espaço interplanetário e interestelar à velocidades relativísticas, que são conhecidas genericamente como raios cósmicos. O fluxo líquido de energia dos raios cósmicos interceptados pela Terra é baixo, porém a energia de cada partícula é elevada (vários bilhões de elétrons volts) quando comparada à energia cinética de uma molécula de gás (cerca de um elétron volt). Isso permite que raios cósmicos interajam fortemente com a matéria, isto é, com átomos da alta atmosfera.

Essas interações resultam em uma transformação para nuclídeos instáveis como ^3H , ^{10}Be , ^{14}C , ^{26}Al , ^{32}Si , ^{36}Cl , ^{39}Ar , ^{41}Ca e ^{81}Kr e ocorrem segundo duas vias principais: por bombardeamento direto dos átomos alvo e pela atuação de nêutrons rápidos gerados pelos raios cósmicos. Estes últimos são produzidos pela colisão de raios cósmicos com moléculas da atmosfera que são desacelerados por colisões posteriores e atingem pouco a pouco energia cinética térmica dos gases. Estes nêutrons classificados como "térmicos" são capazes de interagir com núcleo de átomos estáveis, transformando-os em radioativos.

Todos os radionuclídeos acima decaem, em geral, de forma simples para um nuclídeo estável por emissão de partículas β^- , seguida, em geral, de emissão γ eletromagnética. No caso do ^{14}C , as emissões β^- têm energia desde 0 até um máximo de 156 keV, sendo seu espectro uma curva contínua e da forma ilustrada na **figura 2.1**.

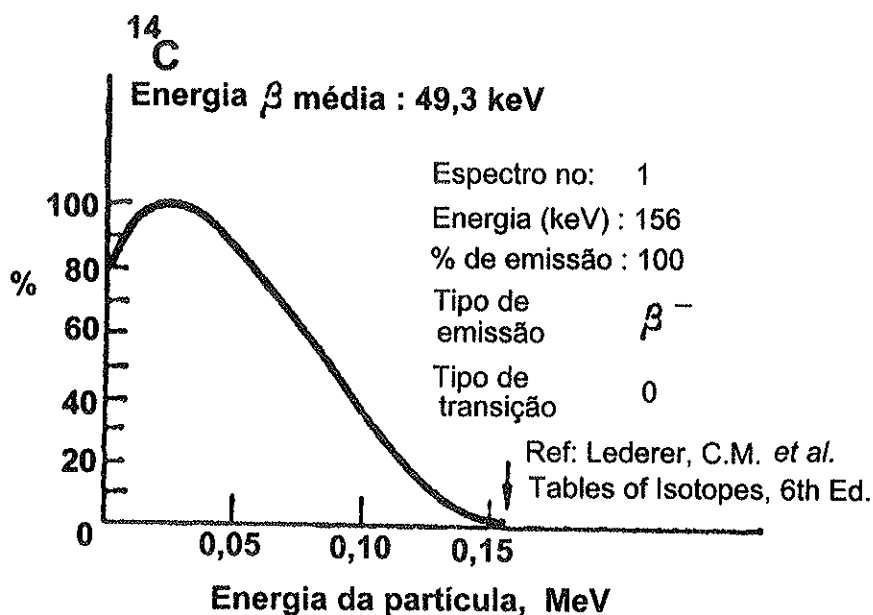


Figura 2.1: Espectro das partículas β^- emitidas pelo ¹⁴C

II.1 Taxa de produção de ¹⁴C

A colisão de nêutrons térmicos produzidos por raios cósmicos com núcleos de nitrogênio da alta atmosfera tem uma probabilidade razoável de gerar radiocarbono pela reação $^{14}\text{N}_7(n,p)^{14}\text{C}_6$ ou:



Ela torna-se importante para energias inferiores à 1MeV e atinge, para a energia térmica uma seção eficaz de cerca de 1 barn.

O máximo da intensidade de nêutrons secundários ocorre em uma faixa entre 18 e 15 km de altitude; o mesmo máximo encontra-se no espectro da taxa de produção de ¹⁴C. (*in* Délibrias, 1985).

O fluxo cósmico primário é fortemente modulado a curto e longo prazo pelo campo magnético terrestre e, também, pelo campo magnético do vento solar. Desta maneira, a produção do ¹⁴C sofre as mesmas variações espaciais e temporais do fluxo de prótons. O campo magnético terrestre deflete partículas carregadas que entram de tal forma que o fluxo de raios cósmicos equatorial é cerca de 4 a 5 vezes menor que o fluxo polar (**figura 2.2**), além de sofrer flutuações notáveis durante um ciclo solar. Estes fatos tornam difícil o cálculo exato da taxa de produção do ¹⁴C.

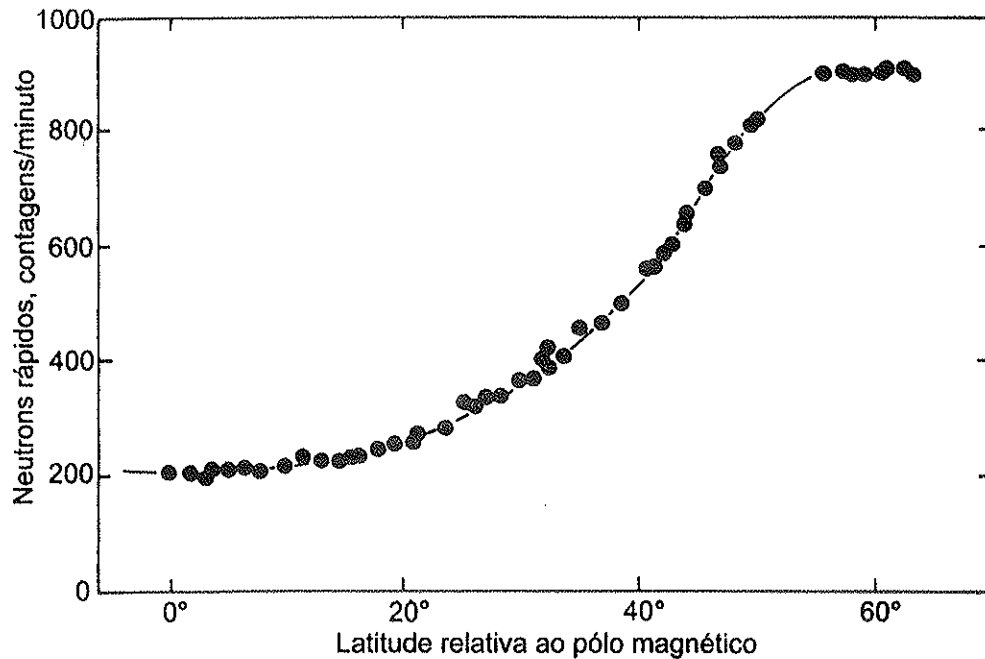


Figura 2.2: Gráfico do fluxo de nêutrons cosmogênicos como uma função da latitude para mostrar a variação geográfica na intensidade dos raios cósmicos (Cf. Simpson, 1951).

II.1.1 Mudanças devidas ao momento magnético terrestre

Variações na direção e intensidade do momento dipolar magnético da Terra alteram o fluxo de raios cósmicos na atmosfera terrestre por deflexão das partículas incidentes. A produção total de ^{14}C na atmosfera é inversamente proporcional à raiz quadrada da intensidade do campo magnético (Stuiver, 1967).

O campo magnético terrestre devido a um momento dipolar magnético de valor $\mu = 8,1 \cdot 10^{25}$ erg/gauss e orientado segundo a direção norte - sul, é dado por:

$$H = \mu [(\cos\lambda e_\lambda - 2 \operatorname{sen}\lambda e_r) / r^3]$$

onde:

e_λ e e_r são dois vetores unitários definidos num sistema de coordenadas esféricas.

Apesar da diminuição por um fator r^{-3} pode-se observar que a uma altitude de r_T (sendo r_T o raio da Terra = $6,4 \cdot 10^8$ cm) o campo magnético vale ainda 1/8 do seu valor na superfície da Terra. Isso significa que partículas cósmicas se aproximando da Terra

podem reagir apreciavelmente com o campo magnético terrestre à distância de milhares de quilômetros. Se a energia da partícula cósmica for baixa, sua trajetória pode sofrer uma curvatura tal que ela será definitivamente refletida pela Terra. Ao contrário, a mesma partícula viajando paralelamente a uma linha de força do campo terrestre pode eventualmente cair perto de um dos dois pólos magnéticos. Qualquer modificação da intensidade ou da direção do campo magnético terrestre irá influenciar diretamente na trajetória das partículas cósmicas e, portanto, no número de impactos com os átomos das camadas superiores do ar, o que implica, finalmente, em uma variação na produção do ^{14}C pelos nêutrons secundários.

Medidas do magnetismo remanescente em vasos e tijolos antigos indicam uma variação na intensidade do campo magnético nos últimos 6.000 anos (Elsasser et al; 1956, Kigoshi e Hasegawa, 1966). Contudo, a precisão destas medidas paleomagnéticas não é grande e não é possível evidenciar uma correlação entre mudanças no campo magnético com variações, a curto prazo, na concentração de ^{14}C no CO_2 atmosférico.

II.1.2 Mudanças devidas a atividade solar

Variações na intensidade dos ventos solares influenciam fortemente o fluxo de raios cósmicos na atmosfera terrestre. Um aumento na intensidade dos ventos solares (plasma) implica no aumento do fraco campo magnético a ele associado e, portanto, um aumento na deflexão do fluxo cósmico. Neste sentido, os ventos solares agem como repelentes do fluxo das partículas cósmicas. Esta correlação é tal que, durante os períodos de baixa atividade solar a quantidade de ^{14}C produzido aumenta, e, durante os períodos de alta atividade solar diminui. Esta teoria hélio-magnética foi proposta por Stuiver em 1961. Estudos posteriores confirmaram a sua validade como o mecanismo básico responsável pelas variações a curto prazo do ^{14}C atmosférico (Suess, 1965; Stuiver, 1965; Lingenfelter, 1963).

Lingenfelter & Ramaty (1970) calcularam as taxas de produção de ^{14}C por cm^2 de superfície terrestre e por segundo, com base em uma série de medidas do fluxo de nêutrons térmicos, utilizando contadores de BF_3 instalados em balões. As estimativas obtidas para o Equador e pólos, em dois períodos distintos de atividade solar aparecem na **tabela 2.1** abaixo:

	mínimo solar (1953-1954)	máximo solar (1957-1958)
Equador	0,91 átomos $^{14}\text{C}/\text{cm}^2.\text{s}$	0,86 átomos $^{14}\text{C}/\text{cm}^2.\text{s}$
pólos	4,99 átomos $^{14}\text{C}/\text{cm}^2.\text{s}$	3,50 átomos $^{14}\text{C}/\text{cm}^2.\text{s}$

Tabela 2.1: Taxa de produção do ^{14}C no Equador e nos pólos.

Cálculos posteriores efetuados por Koff e Mendell (1980) para o ciclo 1965-1975 confirmaram e aprimoraram os valores acima, conduzindo a uma taxa de produção média de $2,25 \pm 0,1$ átomos $^{14}\text{C}/\text{cm}^2.\text{s}$.

Apesar de os cálculos mostrarem uma variação da ordem de 25% durante um ciclo solar (11 anos), as mesmas são difíceis de serem observadas porque não produzem mudança sensível na concentração do ^{14}C atmosférico. Houtermans (1966) mostrou que uma variação periódica de 10 anos na produção do ^{14}C foi atenuada de um fator 100, confirmada por análises precisas da atividade em camadas anuais de árvores. A atividade do carbono varia durante um ciclo de 1% a 2%, e de um ciclo a outro de $(1,5 \pm 0,5)\%$ à $(2,1 \pm 0,5)\%$ (Damon et al, 1973 e Stuiver & Quai, 1981). A incidência de tais variações na datação de plantas anuais ou de grãos mostrou que são negligenciáveis (8 a 16 anos).

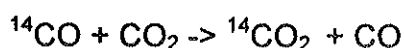
II.2 Premissas básicas e equação de idade

Radiocarbono recém produzido combina-se com o oxigênio para formar o dióxido de carbono: $^{14}\text{C}^{16}\text{O}_2$, que difere do dióxido de carbono presente na atmosfera somente pelo átomo de carbono constituinte que é radioativo. A conversão a uma molécula de $^{14}\text{CO}_2$ pode se dar:

a) preponderadamente através de reação direta do ^{14}C com oxigênio da atmosfera em duas etapas, formando primeiramente ^{14}CO e posteriormente $^{14}\text{CO}_2$ por oxidação com O_3 (ozônio);

b) conversão de ^{14}C a $^{14}\text{CO}_2$, ao nível do solo, por meio de microorganismos (ex. *Bacillus oligocarbophilus*), e

c) produção direta de ^{14}CO e posterior conversão a $^{14}\text{CO}_2$ por meio da luz solar conforme reação:



As propriedades químicas das moléculas de dióxido de carbono contendo ^{14}C

são, contudo, idênticas às moléculas de dióxido de carbono ordinário. A dispersão do ^{14}C na Terra a partir da atmosfera, de onde ela é produzida, é governada pelo “ciclo do carbono”. Ele é diretamente incorporado pelas plantas a partir do CO_2 atmosférico através da fotossíntese, e pelos animais, por meio do consumo das plantas. O ^{14}C pode atingir os oceanos, misturar-se com o carbono inorgânico, $\text{CO}_{2(\text{dissolv.})}$, íons HCO_3^- e CO_3^{2-} por processos de troca molecular na interface ar-oceano e, portanto, a biosfera marinha também recebe o suprimento de radiocarbono. Toda matéria viva terrestre é, desta maneira, marcada por átomos de ^{14}C . É esta ampla gama de seres marcados com ^{14}C que faz com que o estudo envolvendo este radioisótopo tenha uma larga aplicabilidade (Libby, 1955; de Vries, 1959). Materiais orgânicos e inorgânicos como: madeira, hidrocarbonetos, solo, carvão, fração orgânica do osso e turfa, bem como carbonatos, conchas, calcários e fração inorgânica do osso podem ser datados por radiocarbono.

A idéia de se usar radiocarbono como uma ferramenta para datação foi concebida por W.F.Libby, que recebeu o prêmio Nobel de Química em 1960. Ela é baseada em dois princípios:

[1] O fluxo de raios cósmicos permaneceu constante por pelo menos 40.000 anos - limite dos métodos tradicionais – e, assim, a taxa de produção de ^{14}C manteve-se também constante. Portanto, assumindo o equilíbrio entre uma taxa constante de produção e decaimento radioativo, a atividade devida a ^{14}C da atmosfera manter-se-á constante com o tempo.

[2] O tempo de residência do ^{14}C nos diversos reservatórios é desprezível quando comparado com sua meia vida. ^{14}C produzido na alta atmosfera apresenta uma dispersão relativamente rápida e uma distribuição relativamente uniforme nos reservatórios de C da atmosfera, biosfera e hidrosfera. Esta homogeneização geográfica do ^{14}C atmosférico antes de sua absorção pela matéria viva permite supor que todos os seres vivos participantes deste sistema em equilíbrio ou estado estacionário sempre acumulou proporções fixas de ^{14}C em relação ao *pool* de isótopos estáveis ($^{14}\text{C}/^{12}\text{C}$) encontrados na atmosfera, independentemente do local, altitude ou latitude (Libby, 1955 ; Arnold et al., 1961).

Assume-se também que a amostra a ser datada não foi contaminada por ^{14}C moderno e que a atividade observada não é afetada por impurezas radioativas.

Com a morte e fim da atividade metabólica do organismo, a troca de átomos pela fotossíntese, alimentação, respiração deixa de ocorrer e átomos de ^{14}C começam a decair com uma velocidade tal que sua concentração é reduzida à metade de seu valor inicial em cerca de 5.730 anos, a um quarto em cerca de 11.460 anos, e assim por diante. Se o nível inicial de atividade (A_0) devida a ^{14}C presente na amostra, logo após a morte, é conhecida ou passível de ser estabelecida e, se a amostra permaneceu em um sistema fechado (i.e. sem ocorrência de trocas isotópicas posteriores) então, com a medida da atividade residual (A), é possível calcular o tempo decorrido desde a morte com base na conhecida lei do decaimento radioativo:

$$N(t) = N_0 e^{-\lambda t} \quad (2.1)$$

sendo:

N_0 = número de átomos no início da fase do decaimento ($t = 0$);

$N(t)$ = número de átomos residuais após um tempo $t > 0$;

λ = constante de desintegração = $0,693 / T_{1/2} = 1,244 \times 10^{-4} \text{ a}^{-1}$

$T_{1/2}$ = meia vida ou o período necessário para que um dado n° de átomos de radiocarbono seja reduzido à metade = 5.568 anos.

Na prática, esta equação é expressa em termos de atividade específica para o ^{14}C , ou seja:

$$A(t) = A_0 e^{-\lambda t} \quad (2.2)$$

onde:

A_0 = atividade inicial do ^{14}C em equilíbrio com a atmosfera, expressa em desintegrações por minuto e por grama de carbono (dpm/gC) e assumida como igual a atividade devida ao carbono moderno ou contemporâneo, representado por padrões internacionais NBS.

$A(t)$ = atividade medida na amostra hoje (dpm/gC), i. e. decorridos t anos a partir do início da fase de decaimento

A equação exponencial acima pode ser vista na **figura 2.3**.

Resolvendo a equação em t obtém-se o seguinte:

$$t = 1/\lambda \ln (A_0 / A_t) \quad (2.3)$$

$$t = 8033 \ln (A_0 / A_t) \quad (2.4)$$

O resultado t é referido como "idade convencional por radiocarbono" (em anos antes do presente ou a.p., por convenção, antes de 1950). Uma das primeiras questões que Libby e seus colaboradores investigaram foi a distribuição da atividade moderna de

^{14}C sobre a superfície da Terra. Não foi encontrada nenhuma dependência da latitude na madeira moderna (Anderson e Libby, 1951), conforme tabela 2.2, e a atividade específica média encontrada foi 15,3 dpm/gC.

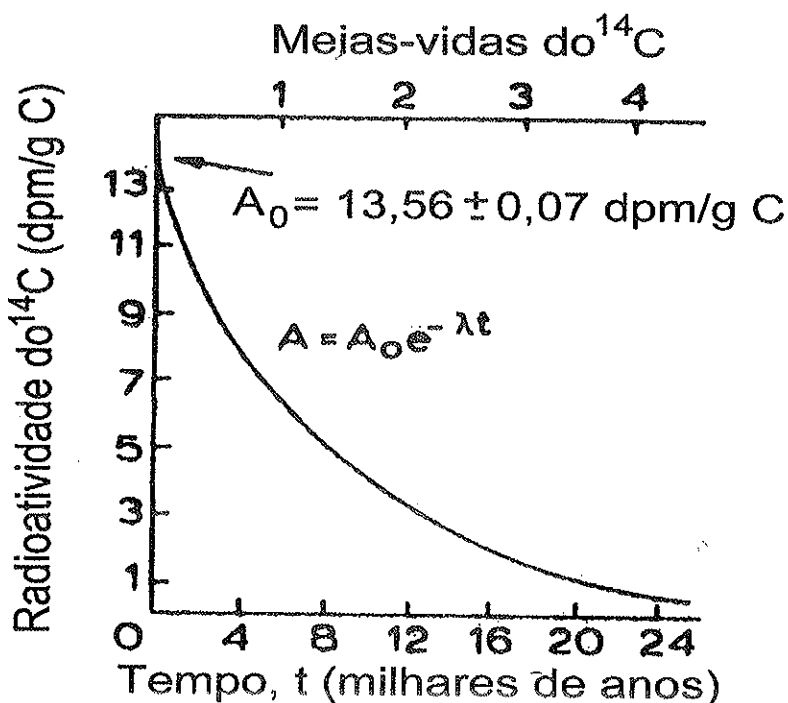


Figura 2.3: Decaimento do ^{14}C em planta ou tecido animal, originalmente em equilíbrio com moléculas de $^{14}\text{CO}_2$ atmosférico ou da hidrosfera, que ocorre após a morte do espécime em questão. Se a atividade do carbono residual for medida, a idade t , do espécime pode ser estimada diretamente no gráfico.

A partir de médias ponderadas na determinação de contagens obtidas por quatro laboratórios mais precisos, Libby determinou uma meia vida de ^{14}C de 5.568 ± 30 anos. As hipóteses mencionadas acima foram apoiadas (Arnold & Libby, 1949) por uma boa concordância entre idades por ^{14}C e históricas para nove amostras testadas (figura 2.4).

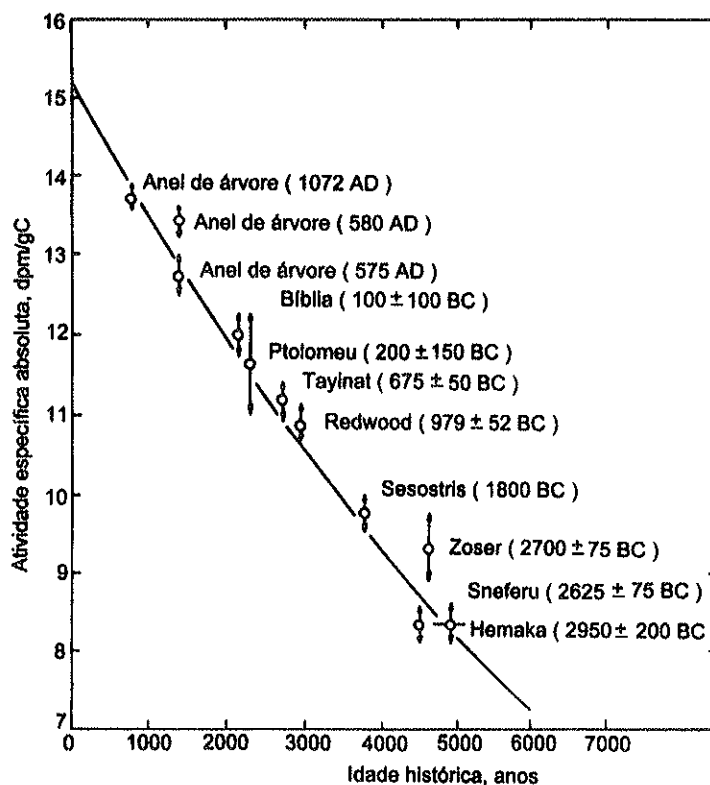


Figura 2.4: Gráfico da atividade do ^{14}C (dpm/gC) medida em amostras arqueológicas de idades conhecidas contra idade prevista baseada em madeira moderna e meia vida de 5.568 anos (Cf. Libby, 1952).

Com o desenvolvimento da técnica e com estudos mais aprofundados, foram determinados valores mais precisos para a meia vida e para a atividade específica absoluta de ^{14}C (A_0). Em 1966, Karlen e colaboradores estimaram a atividade específica do ^{14}C no equilíbrio com a atmosfera, A_0 como $13,56 \pm 0,07$ dpm/gC. Em 1962, Godwin determinou a meia vida como sendo 5.730 ± 40 anos e foi adotado na 5ª Conferência de Datação por Radiocarbono ocorrida naquele ano em Cambridge, UK, e restabelecida em 1982, na Conferência de Radiocarbono em Seattle, Washington, USA. Entretanto, o valor inicial e menos preciso de 5.568 ± 30 está ainda hoje em uso e idades calculadas a partir dele aparecem no *Radiocarbon*.

A amostra utilizada como padrão de referência moderno para o cálculo da idade é um ácido oxálico, fornecido pelo National Bureau of Standard (NBS), em Washington - USA. Atualmente ele é distribuído pelo National Institute of Standards and Technology (NIST).

Apesar destes princípios não serem rigorosamente exatos, pois existiram

variações sistemáticas aparentes no conteúdo de radiocarbono da atmosfera no passado, conforme veremos mais adiante, eles não afetam a validade do método nem das idades obtidas, mas somente limitam suas aplicações. O método é útil para datar amostras até cerca de 65.000 anos, isto é, 11 meias-vidas do ^{14}C , quando se utiliza a técnica do MAS. Alguns materiais arqueológicos puderam ser medidos com suficiente precisão fornecendo idades ^{14}C muito concordantes com idades históricas conhecidas, conforme ilustrado na figura 2.4, mas as melhores calibrações foram propiciadas pela dendrocronologia, um método absoluto de determinação de idade em certas árvores com base em anéis de crescimento.

II.3 Variações antropogênicas e naturais

A tabela 2.2 em que se mostra a distribuição do ^{14}C (dpm/gC) em diferentes tipos de amostra e em localizações variadas não permite vislumbrar qualquer variação ou correlação de A_0 com a latitude. Os dados foram obtidos em materiais anteriores ao ano de 1951. Todos são praticamente imunes a efeitos de explosões termonucleares mas, certamente afetados pelo efeito da diluição de CO_2 de origem industrial, i.e. isento de ^{14}C . Estes efeitos, comentados a seguir, de causas antropogênicas e ocorridos em tempos mais recentes, juntamente com as variações naturais de A_0 devidas às flutuações na taxa de produção de ^{14}C , constituem fatores mais importantes a serem observados nas determinações radiocarbônicas, que são de certa forma contornados através de calibrações, tabelas ou curvas e fatores de correção. Os dados apresentados na tabela, de qualquer forma, ilustram quanto o ^{14}C é homogeneizado na Terra. Isto se deve ao tempo de residência bastante curto para ^{14}C , ao menos na superfície terrestre, e à rápida mistura nos sistemas trocáveis, cujas cifras são estimadas em alguns anos, conforme comentaremos mais adiante.

Amostras	Latitude geomagnética	Atividade específica absoluta (dpm/g)
Abeto branco, Yukon	60° N	14,84 ± 0,30
Abeto norueguês, Suécia	55° N	15,37 ± 0,54
madeira de olmo, Chicago	53° N	14,72 ± 0,54
"Fraximus Excelsior", Suíça	49° N	15,16 ± 0,30
Folha de madressilva, Oak Ridge	47° N	14,60 ± 0,30
Hastes e agulhas de pinheiros, N. México	44° N	15,82 ± 0,47
Sarça, norte da África	40° N	14,47 ± 0,44
Carvalho, Palestina	34° N	15,19 ± 0,40

Madeira não identificada, Irã	28° N	15,57 ± 0,34
"Fraxinus Mandschurica", Japão	26° N	14,84 ± 0,30
Madeira não identificada, Panamá	20° N	15,94 ± 0,51
"Chlorophora Excelsa", Libéria	11° N	15,08 ± 0,34
"Sterculia Excelsa", Bolívia (à 2.700m)	1° N	15,47 ± 0,50
Madeira de Majuro, Ilhas Marshall	0°	14,53 ± 0,60
Madeira não identificada, Ceilão	2° S	15,29 ± 0,67
Madeira de Faia, Terra do Fogo	45° S	15,37 ± 0,49
Eucalipto, Austrália	45° S	16,31 ± 0,43
Óleo de foca, Antártida	65° S	15,69 ± 0,30
	Média	15,3 ± 0,1

Tabela 2.2: Atividades específicas de amostras contendo carbono, coletadas em diferentes latitudes geomagnéticas do globo terrestre (Cf. Anderson e Libby, 1951).

As mudanças naturais em A_0 até 11.490 anos atrás estão mais ou menos bem estabelecidos através de cronocorrelações contínuas ou "flutuantes" com base em dendrocronologia. A figura 2.5 de Bruns et al. (1983) ilustra a possível variação em termos de $\delta^{14}\text{C}\%$ ou seja, diferença por mil comparada a um padrão moderno nos últimos 9.000 anos.

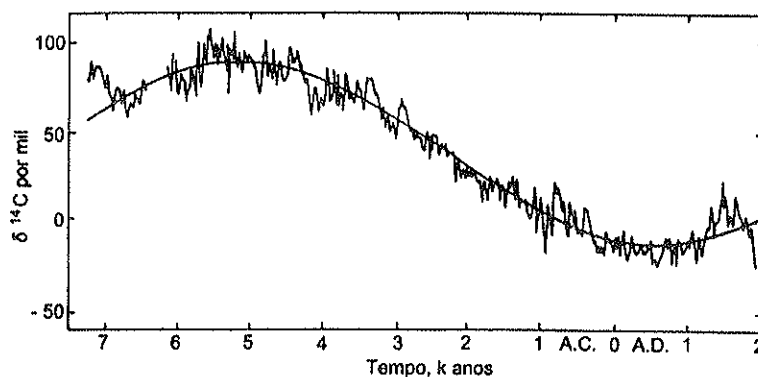


Figura 2.5: Mudanças na atividade do ^{14}C atmosférico nos últimos 9.000 anos, apresentado na forma de fracionamento isotópico por mil, baseadas nas cronologias "contínuas" para pinho de cone crespo e "flutuante" para o carvalho europeu. Cf. Bruns et al. (1983).

Uma outra causa de variação em A_0 e também no $A(t)$, pode ser oriunda de um processo de fracionamento cujas causas podem ser naturais ou experimentais. Tais variações podem ser aferidas indiretamente.

O carbono possui, além do ^{14}C radioativo, duas outras formas isotópicas estáveis, ^{12}C e ^{13}C , respectivamente nas proporções de 98,89% e 1,108%. O ^{14}C cuja abundância isotópica é da ordem de $1,1 \cdot 10^{-12}$ atualmente, vimos que varia por decaimento radioativo, mas também por causas naturais ou antropogênicas ao longo do tempo. Estas variações naturais que se verificam também nos outros dois isótopos estáveis do C (muito maior do que 100‰ entre os mesmos), no entanto, são devidas a causas distintas, exceto quando envolve reações físico-químicas, conforme veremos.

Os dois principais reservatórios de carbono, matéria orgânica isotopicamente leve e carbonatos isotopicamente pesados, se devem à operação de dois mecanismos diferentes de reação: o efeito cinético durante uma fotossíntese ($\text{CO}_2 \rightarrow \text{C}_{\text{org}}$) e o efeito de trocas químicas no sistema atmosfera- $\text{CO}_2 \leftrightarrow$ água- CO_2 -carbonato, conforme resumido no quadro abaixo.

Distinção entre isótopos	no reservatório	no composto
pesado (efeito da massa)	menos móvel	mais oxidado (ef. equilíbrio)
leve (efeito da força de ligação)	mais móvel	mais reduzido (ef. cinético)

A tabela 2.3 a seguir mostra o conteúdo aproximado de carbono em diversos reservatórios com separação entre parte trocável e parte imóvel (Délibras, 1985)

CARBONO TROCÁVEL	CARBONO IMÓVEL
Atmosfera (em 1950): $0,125 \text{ g/cm}^2$	carvão
Biosfera terrestre: $0,166 \text{ g/cm}^2$	petróleo
Húmus: $0,20 \text{ a } 0,60 \text{ g/cm}^2$	rochas sedimentares calcárias
Oceano (matéria orgânica dissolvida): $0,32 \text{ g/cm}^2$	sedimentos marinhos
Oceano (HCO_3^- e CO_3^{2-}): $7,64 \text{ g/cm}^2$	
carbono trocável: $8,45 \text{ g/cm}^2$	carbono imóvel: $4\ 900 \text{ g/cm}^2$

Tabela 2.3: Conteúdo de carbono em diferentes reservatórios terrestres.

Nas rochas carbonosas muito antigas (alguns milhões de anos) o carbono está totalmente desprovido de ^{14}C . No entanto, nos materiais modernos ou com atividade residual de ^{14}C , o radiocarbono, mais pesado de todos, sofre fracionamento em relação aos dois outros mais leves devido a efeitos cinéticos e efeitos químicos (reações que envolvem trocas isotópicas). Evidentemente, fracionamentos podem ocorrer nos processos laboratoriais. Os fracionamentos que ocorrem tanto na natureza como no laboratório devem ser convenientemente avaliados ou adequadamente normalizados.

Para tanto, vale-se da diferença por mil estabelecida através da razão $^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$ observada nos materiais analisados ou nos compostos finais sintetizados.

Com relação às mudanças no conteúdo de carbono dos reservatórios, por exemplo, uma variação climática global (idade do gelo) poderia modificar o equilíbrio de concentração de $^{14}\text{C}/^{12}\text{C}$ entre a atmosfera e os oceanos gelados, por liberação de ^{12}C a partir de carbonatos oceânicos, devido a mudanças na circulação dos oceanos, mas isto seria um efeito de segunda ordem (Stuiver et al., 1991). Não existe nenhuma evidência para este processo dentro da escala de tempo dendrocronológica, mas pode ter ocorrido reajustes durante o máximo climático da última deglaciação.

Mazaud et al. (1991) compararam dados de corais com o modelo baseado na produção de ^{14}C em um registro de intensidade geomagnética aperfeiçoado. A boa concordância entre os dados de corais e a curva de atividade ^{14}C prevista significa que variações de longo termo na atividade da atmosfera e hidrosfera podem ser explicadas largamente pela produção cosmogênica variável (em resposta às variações seculares do campo magnético). Assim, efeitos climáticos, que poderiam afetar o equilíbrio do radiocarbono entre os reservatórios da atmosfera e carbonatos marinhos, parecem desempenhar um papel de segunda ordem.

Edwards et al. (1993a) testaram esta proposição por meio de um estudo mais detalhado em corais, para o período de 8.000 – 14.000 anos a.p. Eles encontraram um acentuado decréscimo na atividade do ^{14}C entre 12.000 e 11.000 anos a.p. e atribuíram a uma diluição do ^{14}C atmosférico por carbono "morto". Isto foi relacionado a mudanças na circulação do Oceano Atlântico Norte, que deve também ter causado um reavanço glacial do evento Younger Dryas. Assim, foi argumentado que mudanças climáticas podem perturbar o controle global do campo geomagnético na atividade de ^{14}C atmosférica por curtos períodos de tempo. Mais estudos detalhados em corais são requeridos para testar este modelo.

A suposição inicial de que o ^{14}C pertencente ao sistema trocável, sob a forma inicial de CO_2 , pode se distribuir uniformemente na biosfera, alcançar o equilíbrio estacionário e ser facilmente determinado, nem sempre se verifica, mas pode ser definido dentro de certos limites de precisão.

Pesquisas efetuadas para confirmar a validade do método de datação por ^{14}C e para aperfeiçoar sua precisão levaram a distinguir as incertezas no conteúdo de radiocarbono no início do processo de desintegração, como devidas a algumas causas, e foram atribuídas a efeitos como: Suess, Bomba Atômica (explosões termonucleares),

de Vries, fracionamento isotópico e reservatório.

II.3.1 Efeito Suess (Industrial)

Suess (1955) encontrou na madeira do século XX um decréscimo regular de 2% na atividade em relação à madeira do século XIX (período entre 1850-1954). Isto foi atribuído à grande emissão de CO₂ produzido pela queima de combustíveis fósseis (carvão e petróleo) desde o evento da era industrial, em meados do século XIX. Desta maneira, CO₂ livre de ¹⁴C tem sido lançado na atmosfera, aumentando a proporção de ¹²CO₂ e conseqüentemente abaixando a razão de carbono (¹⁴C/¹²C) por efeito de diluição (Houtermans et al., 1967). Esta diluição ainda ocorre a uma taxa estimada de 0,05% ao ano.

A partir de dados estatísticos determinou-se que em 1950 o acúmulo total de CO₂, radioativamente inerte, adicionado à atmosfera, representava cerca de 12% do CO₂ atmosférico total.

A variação de 12% rapidamente amortecida para o valor de 2% confirma a eficácia do equilíbrio entre a atmosfera e os oceanos.

II.3.2 Efeito das explosões termonucleares

A partir de 1945, a diluição do ¹⁴C atmosférico por CO₂ radioativamente inerte foi ultrapassado por um efeito no sentido oposto: o aumento da concentração de ¹⁴C produzido por nêutrons liberados em testes com bombas atômicas e nucleares que foram absorvidos por nitrogênio atmosférico, através da conhecida reação: ¹⁴N (n,p) ¹⁴C.

Testes com armas nucleares a partir de 1954 produziram quantidades significativas de ¹⁴C. A taxa de produção foi tão grande que excedeu muitas vezes o "efeito industrial". Observou-se um aumento na concentração de radiocarbono atmosférico de 7% ao final de 1957; 100% no Hemisfério Norte em 1962-1963 (fim dos testes nucleares americanos); e ao final de 1965, a concentração foi estabilizada por volta de 65%. Depois, pouco a pouco, seguida de trocas muito rápidas de massas de ar entre HN e HS e de trocas mais lentas com as águas oceânicas e a biosfera, o teor em ¹⁴C na atmosfera foi sendo amortecido e diminuiu progressivamente até cerca de +25% em relação ao teor natural.

A figura 2.6 mostra o nível de ^{14}C em diferentes localidades ao redor do mundo após a adição do excesso de ^{14}C pelos testes nucleares (Libby, 1970). A homogeneização atmosférica mundial ocorre após 2 ou 3 anos. A taxa encontrada em amostras do deserto de Mojave após 1965 sugere que o tempo para o tamponamento da atmosfera pela água superficial oceânica é algo mais longo (17 anos), mas ainda muito curto em relação à meia vida do ^{14}C .

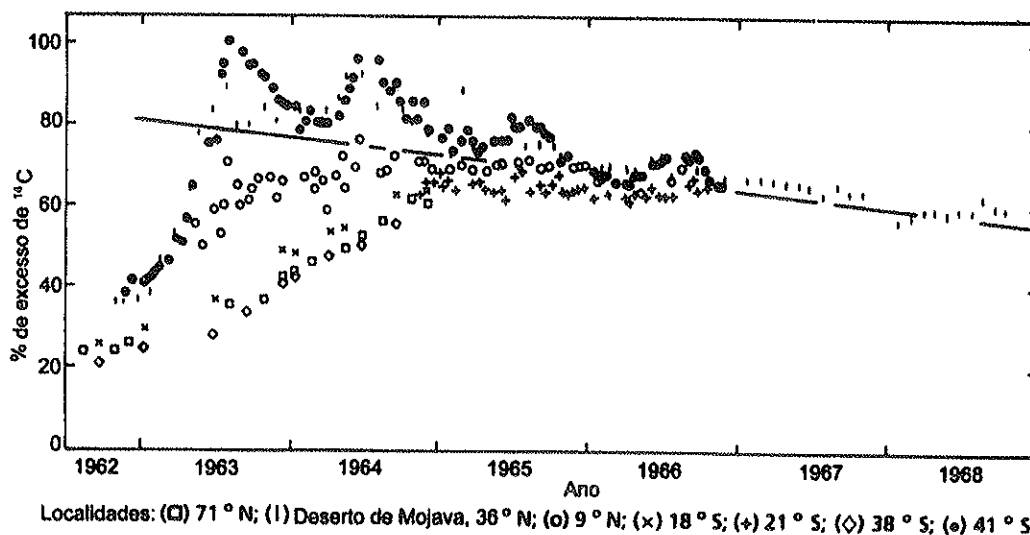
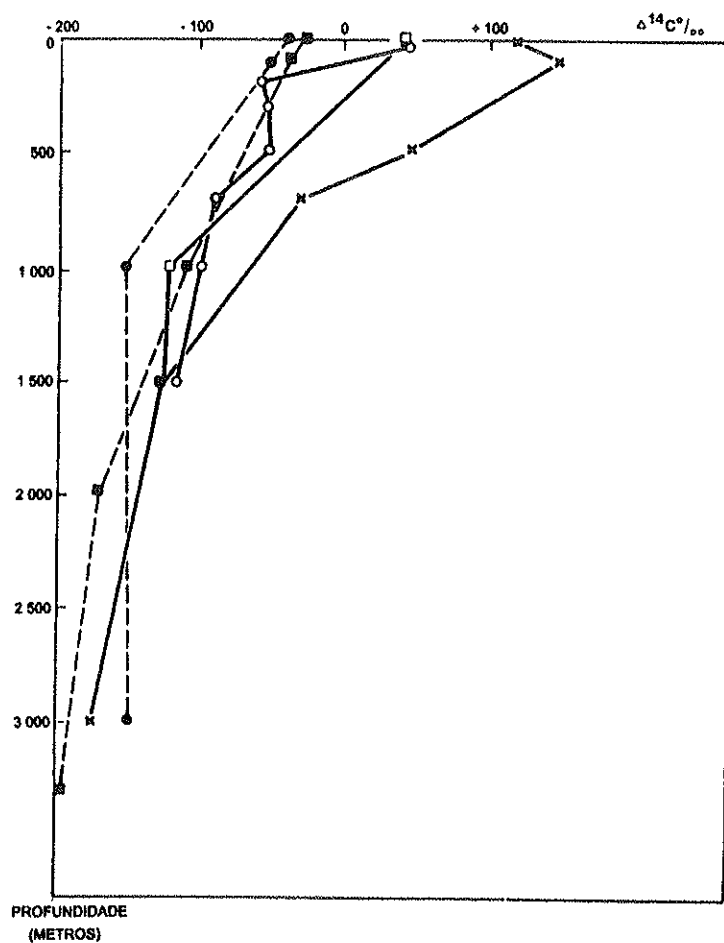


Figura 2.6. Excesso de ^{14}C produzido por explosões atômicas e nucleares e medido em diferentes localidades do globo, durante e após o pico dos testes nucleares atmosféricos. Localidades: (□) 71°N; (|) Deserto Mojave, 36°N; (o) 9°N; (x) 18°S; (+) 21°S; (◇) 38°S; (●) 41°S. Após Libby (1970).

Foi detectado, por exemplo, a presença de ^{14}C de artefatos nucleares no reservatório oceânico a 700-800 m no Oceano Índico, desde 1972 (figura 2.7) e as águas superficiais oceânicas apresentaram um enriquecimento de cerca de $\delta^{14}\text{C} = +120\text{‰}$ em relação ao carbono moderno padrão, quando sua concentração natural deveria ser de -50‰ .

Injetado na atmosfera, o ^{14}C das bombas tornou-se um traçador muito útil para o estudo do ciclo do carbono sobre o globo e, em particular, para a determinação das velocidades de troca entre os reservatórios.



Penetração do ^{14}C de bombas no Oceano Índico : comparação de perfis verticais feitos

em 1973: x : 26°48' S-51°17' E,
 o : 43°48' S-51°17' E,
 e em 1980: □ : 46°54' S-51°17' E (Dellbrias, 1980)
 ■ : 29°56' S-73°53' E,
 ● : 42°03' S-70°45' E (Blen et al., 1983).

Figura 2.7: Gráfico que ilustra o efeito de artefatos nucleares no Oceano Índico - Cf. Délibrias (1985).

II.3.3 Efeito de Vries

De Vries (1958) e outros pesquisadores ao medirem com precisão o conteúdo de radiocarbono em anéis de árvores dos últimos 1.300 anos observaram que o resultado nem sempre correspondia à idade verdadeira. Deduziram que isto poderia ser causado pela variação na taxa de produção natural do ^{14}C cosmogénico devido à variação do fluxo de raios cósmicos. Foi sugerida também uma explicação alternativa

em termos de mudanças climáticas, segundo a qual as variações no conteúdo de ^{14}C da atmosfera poderiam ser devidas às variações de temperatura e alterações de volumes nos vários reservatórios dinâmicos de carbono: atmosfera, biosfera, solo (húmus), águas superficiais e profundas dos oceanos.

Caso a atividade específica do CO_2 atmosférico se tornasse maior, devido a tais considerações, as plantas que cresceram nesta atmosfera "enriquecida" forneceriam resultados de idades ^{14}C mais jovens do que sua idade verdadeira.

Esta idade "mais jovem" foi de fato observada em amostras arqueológicas com idades além de 2.000 anos. À medida que análises de ^{14}C tornaram-se cada vez mais numerosas e precisas, foi possível constatar um rejuvenescimento sistemático em amostras bem datadas historicamente, graças ao calendário do Egito antigo e sua idade por ^{14}C (Ralph, 1959). Este fenômeno foi confirmado por um estudo detalhado da relação $^{14}\text{C}/^{12}\text{C}$ em madeiras retiradas de camadas anuais de árvores muito velhas e de crescimento muito lento e comparadas aos estudos por dendrocronologia. As sequóias foram inicialmente escolhidas para estes estudos, mas foram os pinhos de cone crespo (*Pinus aristata* ou, mais usualmente, *Pinus longaeva*) que permitiram remontar mais longe no tempo. Fergusson (1970) obteve uma seqüência contínua que foi datada até 7.240 a.p.

Este estudo confirmou e precisou as divergências observadas nas amostras egípcias: um rejuvenescimento de idades de ^{14}C ocorre próximo aos 2.000 anos, acentuando-se progressivamente até atingir 800 anos frente a uma idade real de 6.000 anos, o que corresponde a um aumento de 10% na relação $^{14}\text{C}/^{12}\text{C}$. Depois, o afastamento parece se reduzir, com a variação parecendo ser senoidal com período de 9.000 anos e um máximo situado em cerca de 4.500 a.C. (Ralph & Michael, 1970; Suess, 1970; Damon et al., 1972). A esta variação de grande amplitude se superpõe pequenas variações de curto termo que tem uma amplitude de cerca de 1% a 3%. Eles aparecem em diferentes períodos, principalmente entre 1.300 a.D. e 1.800 a.D. e cerca de 350 a.C., 750 a.C., 2.200 a.C., entre 3.100 a.C. e 3.500 a.C. e entre 4.200 a.C. e 4.400 a.C. Assim, ao contrário da hipótese original, a relação $^{14}\text{C}/^{12}\text{C}$ do carbono atmosférico sofreu modificações no decorrer do tempo. Este estudo permite precisar até 7.240 anos sendo pouco provável que se possa remontar muito mais além do que isso, por uma dendrocronologia contínua. Em anos mais recentes, Kromer e Backer (1993) utilizando carvalho europeu e técnica de comparação ("flutuante") centrada em dendrocronologia estabelecida em um pinheiro estenderam a faixa (7.145 a.C.– 9.439

a.C.) até 11.438 a.p.

Um outro procedimento consiste em comparar as idades por ^{14}C com as obtidas por outras metodologias independentes, que repousam em princípios inteiramente diferentes. Entre alguns destacaríamos o método do desequilíbrio do urânio, que comentaremos com detalhes mais adiante, e o método da termoluminescência. Comparações feitas até o presente indicam que existiriam no máximo uma variação de 2.000 anos entre idades reais e idades ^{14}C num intervalo de 9.000 - 32.000 anos (Stuiver, 1978a).

II.3.4 Efeito devido a fracionamento isotópico

Durante processos naturais de redução ou oxidação de compostos de carbono (fotossíntese e demais processos biológicos), dissolução (CO_2), equilíbrio (HCO_3^- , CO_3^{2-}) e precipitação (CaCO_3) ou durante processos de preparação e purificação no laboratório para a análise (ex. combustão do C da amostra à CO_2), pode ocorrer fracionamento entre os isótopos do carbono. Isto se deve às diferenças na força de ligação entre compostos e às diferenças de reatividade entre isótopos leves e pesados. Tais diferenças são refletidas nas diferentes razões $^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$ e $^{14}\text{C}/^{12}\text{C}$ dos organismos. A fim de aferir o fracionamento entre ^{14}C e ^{12}C em processos naturais e de laboratório, Craig (1954) propôs que a razão $^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$ das amostras fossem medidas por espectrometria de massa.

Como o fracionamento é mais ou menos uma função direta das massas envolvidas - e supondo que fracionamentos detectados por medidas de abundância isotópica do ^{13}C teriam afetado também o ^{14}C -, Craig (1954) propôs que o fracionamento na razão $^{14}\text{C}/^{12}\text{C}$ seria, no equilíbrio, quase duas vezes maior que o fracionamento observado na razão $^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$. Esta última razão é expressa em relação ao padrão PDB, belemnita da Formação PeeDee (USA) do Cretáceo Superior (Craig, 1957) conforme a seguinte fórmula:

$$\delta^{13}\text{C} \text{ ‰} = \frac{[(^{13}\text{C}/^{12}\text{C})_{\text{am}} - (^{13}\text{C}/^{12}\text{C})_{\text{STD}}]}{(^{13}\text{C}/^{12}\text{C})_{\text{STD}}} \times 1000 \quad (2.5)$$

onde, por definição:

$$\delta^{13}\text{C}_{\text{STD}} = 0 \text{ ‰} \text{ (calcita PDB)}$$

Devido ao fato de a "madeira moderna" ser estabelecida como o ponto de referência para calibração da eficiência de contagem de ^{14}C do equipamento,

correções de idades relativas a este tipo de material devem ser aplicadas tendo um valor normal ou de "calibração" de $\delta^{13}\text{C} = -25\text{‰}$ (relativo ao PDB).

Para levar em conta este efeito, corrige-se a atividade medida conforme segue:

$$\Delta^{14}\text{C} (\text{‰}) = \delta^{14}\text{C} \left[1 - \frac{2(\delta^{13}\text{C} + 25)}{1000} \right] \quad (2.6)$$

$\delta^{14}\text{C}$ é a diferença ‰ entre a relação $^{14}\text{C}/^{12}\text{C}$ da amostra e do padrão.

$$\delta^{14}\text{C} \text{‰} = \left[\frac{(^{14}\text{C}/^{12}\text{C})_{\text{am}} - (^{14}\text{C}/^{12}\text{C})_{\text{STD}}}{(^{14}\text{C}/^{12}\text{C})_{\text{STD}}} \right] \times 1000 \quad (2.7)$$

$\delta^{13}\text{C}$ ‰ é determinado a partir do composto de carbono utilizado para a medida da radioatividade, o que permite corrigir igualmente os eventuais fracionamentos que possam ocorrer durante a preparação química.

Portanto, $\delta^{14}\text{C} \text{‰}$ dá o valor da atividade de uma amostra em relação à atividade do carbono moderno de referência, após a correção para o efeito isotópico.

Sem a correção, por exemplo, plantas C-4 e conchas marinhas seriam sistematicamente rejuvenescidas. A **tabela 2.4** abaixo mostra o efeito na idade com a normalização das atividade ^{14}C para um mesmo teor de ^{13}C ($\delta^{13}\text{C} = -25\text{‰}$).

$\delta^{13}\text{C}(\text{‰})$ e amostra	efeito isotópico $\delta^{14}\text{C}$ $2(\delta^{13}\text{C}+25)/1000$	correção na idade $t = -8033 \ln(1 + f)$
-20‰	1%	80 anos
-15‰ (planta C-4)	2%	160 anos
0‰ (conchas marinhas)	5%	400 anos

Tabela 2.4: Correção da idade após normalização da atividade ^{14}C para um mesmo teor de $\delta^{13}\text{C}$ ($\delta^{13}\text{C} = -25\text{‰}$)

Estas correções são importantes quando se necessita comparar idades relativamente jovens obtidas por materiais de natureza diferente, mas passam a ser negligenciáveis no caso de amostras muito antigas.

Na maioria dos casos, o fracionamento isotópico ocasionado pela variação da latitude, em carvões de madeira provenientes de jazidas, é pequena e as correções são dispensáveis.

O fator de fracionamento pode ser diretamente convertido em correção para idade ^{14}C usando a **figura 2.8** (Mook e Streurman, 1983). Neste diagrama são mostradas composições $\delta^{13}\text{C}$ normais para vários tipos de amostras. Em carbonatos marinhos, este efeito é compensado por 400 anos de idade ^{14}C da água superficial oceânica, que deve ser subtraída.

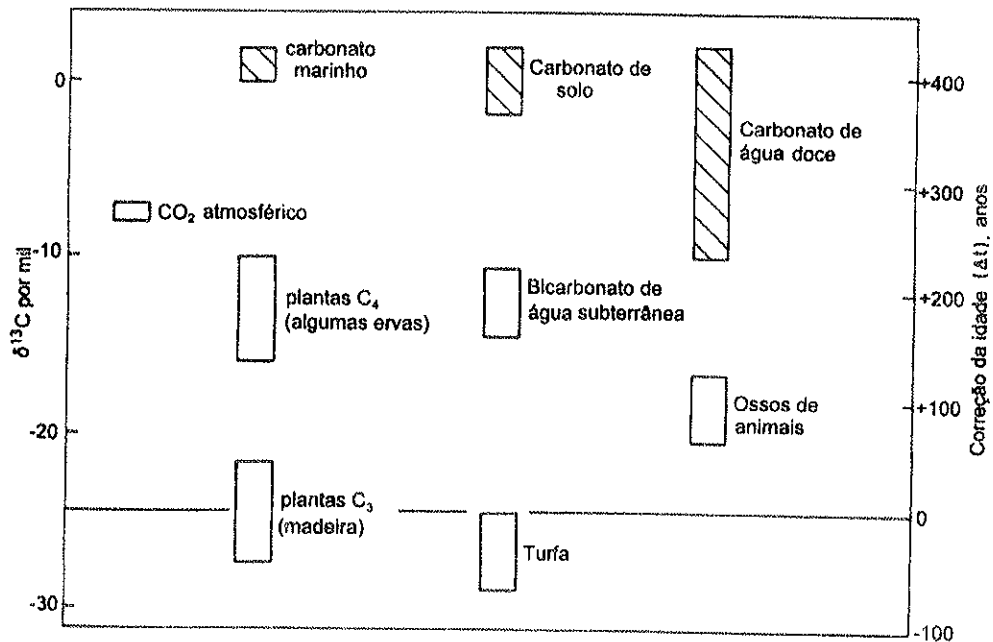


Figura 2.8: Efeitos do fracionamento do isótopo de carbono em diferentes materiais e correções necessárias para calibrar idades ^{14}C para plantas C_3 (madeira). Carbonatos e outros materiais com as possíveis faixas de variações também aparecem no mesmo gráfico (Cf. Mook & Streurman, 1983).

II.3.5 Efeito reservatório

O Carbono 14 formado na atmosfera participa tanto da hidrosfera por dissolução do gás carbônico nas águas superficiais quanto do ciclo bioquímico do carbono, graças ao fenômeno da fotossíntese. Sua concentração não é rigorosamente homogênea, ela depende em particular das facilidades de troca com a atmosfera e da importância do estoque de carbono considerado, isto é, do tamanho de cada reservatório.

II.3.5.1 Tempo de residência entre os reservatórios

Craig (1957) calculou a porcentagem de troca de CO_2 entre vários reservatórios, fazendo uso do equilíbrio entre produção e desintegração de ^{14}C natural. Ele encontrou um tempo de residência para o CO_2 na atmosfera de 7 ± 3 anos antes da absorção nos oceanos. Revelle e Suess (1957) calcularam o tempo de residência para o CO_2 na

atmosfera considerando a diluição do ^{14}C natural por carbono inativo industrial. O resultado obtido foi de aproximadamente 10 anos o que está em concordância com o resultado obtido por Craig. Mas, estudos posteriores (Rafter e Fergusson, 1959; Junge, 1962; Lal e Rama, 1966) consideram que o tempo de residência do CO_2 na atmosfera esteja entre 3 e 5 anos.

Admite-se um prazo de 2 a 3 anos para que o ^{14}C produzido nas últimas camadas alcance o equilíbrio na atmosfera e um prazo médio de 20 a 25 anos para o equilíbrio das camadas superiores dos oceanos e os seus fundos (Libby, 1967). No caso da biosfera terrestre e do húmus, velocidades de troca com o CO_2 atmosférico são da ordem de 30 anos (Délibrias, 1985).

Independentemente da exatidão nos valores fornecidos, todos podem ser considerados pequenos quando relacionados à vida média do ^{14}C , que é de 8.300 anos ($1/\lambda$) e, portanto, a atividade do ^{14}C pode ser considerada como estando em equilíbrio com o da atmosfera.

Quando as trocas são mais lentas, alguns milhares de anos, a renovação do ^{14}C não é mais suficiente para compensar o decaimento radioativo: é o caso particular das águas oceânicas profundas para as quais trocas com a atmosfera são difíceis; elas se encontram desta maneira empobrecidas em ^{14}C em relação à atmosfera. A relação $^{14}\text{C}/^{12}\text{C}$ do carbono permite calcular neste caso seu tempo de residência nestes reservatórios. Ele é da ordem de 700 anos para as águas profundas do Oceano Atlântico (Broecker et al, 1960), de 1.600 anos nas do Oceano Índico e quase 2.000 anos nas fossas profundas do Pacífico (Bien et al, 1963).

II.3.6 Efeitos (erros) associados a fenômeno de transporte

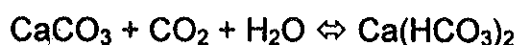
As águas superficiais oceânicas, ao contrário, trocam rapidamente seu carbono com a atmosfera mas, elas sofrem, ao mesmo tempo, trocas com massas de águas profundas mais antigas. Isto resulta em um empobrecimento de 5% em ^{14}C e um tempo de residência do carbono que é da ordem de 400 anos (Fonselius e Ostlund, 1959). Os organismos marinhos que aí vivem fixam o carbono dissolvido na água, apresentando desta maneira a mesma razão $^{14}\text{C}/^{12}\text{C}$ e se encontram, assim, sistematicamente envelhecidos. É o caso particular das conchas marinhas do litoral que apresentam a idade das águas superficiais oceânicas. Conchas litorâneas coletadas vivas em uma data conhecida, antes das perturbações ocasionadas pelas bombas e que estavam

conservadas num museu foram cuidadosamente datadas e a média para estas idades foi de 380 anos.

O mesmo problema ocorre no meio lacustre. As plantas e os animais aquáticos estão em equilíbrio radioativo com o meio no qual eles vivem. A dificuldade no caso dos lagos é que a origem do carbono é muitas vezes complexa.

Para lagos pouco profundos, trocas com a atmosfera são rápidas, e em regiões não calcárias, o carbono dissolvido provém essencialmente do CO₂ atmosférico; resíduos orgânicos nos sedimentos ou conchas podem então ser datadas como os vegetais terrestre (Déliérias e Dutil, 1966).

Nos lagos situados em regiões calcárias ou alimentadas por cursos de águas que drenam de regiões calcárias, o calcário detrítico contribui para a sedimentação do lago. Entre o carbonato, bicarbonato e o CO₂ dissolvido estabelece-se então, um equilíbrio do tipo:



Teoricamente, só 50% do carbono em solução é de origem atmosférica e 50% é de origem mineral, o que corresponderia a uma idade aparente de 5.000 anos. De fato, as trocas isotópicas que ocorrem com o CO₂ ambiente diminuem a proporção de carbono antigo. Vogel (1970) determinou empiricamente, na maioria dos casos, cerca de 15% ± 5% de carbono antigo e 85% ± 5% de carbono moderno o que conduz a uma idade aparente de cerca de 1.300 anos (envelhecimento sistemático) para água em meio lacustre calcário e para os organismos lacustres vivos

O mesmo problema ocorre, de maneira ainda mais significativa no caso de datação de águas subterrâneas e, sobretudo, de concreções calcárias para os quais é delicado transcrever a relação ¹⁴C/¹²C em termos de idade (Mook, 1986; Fontes e Garnier, 1979).

Além dos problemas ligados à velocidade de troca entre os reservatórios, existem outras causas da não homogeneidade na distribuição do ¹⁴C na natureza.

Variações comparativamente grandes (20‰) no ¹⁴C em madeiras a partir de um único ciclo de manchas solares foram reivindicados por alguns autores (ex. Baxter e Farmer, 1973; Fan et al, 1986). Entretanto, variações atmosféricas de ¹⁴C nesta escala de tempo não são consistentes com os dados experimentais de Stuiver e Quay (1981). Os últimos autores obtiveram pequenas variações (4‰) para ¹⁴C, devidas aos ciclos de manchas solares que está no limite da precisão de medidas (Dickin, 1995).

O valor de ¹⁴C/¹²C foi determinado com precisão em madeiras modernas,

plantas e maioria dos organismos terrestres. Dificuldades maiores foram encontradas ao se tentar estabelecer a razão $^{14}\text{C}/^{12}\text{C}$ em organismos marinhos, uma vez que a taxa de difusão é mais lenta nos oceanos do que na atmosfera e, também, tendo em vista o fato de a difusão nos oceanos nunca ser uniforme. Pesquisadores encontraram, por exemplo, variação de 1 a 6% na concentração natural de ^{14}C em conchas marinhas. A situação não melhorou por dificuldades em se situar satisfatoriamente padrões modernos, devido ao enriquecimento em ^{14}C de testes de armas atômicas e nucleares nos organismos modernos.

II.3.7 Incerteza final nos resultados

É geralmente aceito que uma incerteza de ± 180 anos deva ser aplicada para todas as idades por radiocarbono, devido aos efeitos Suess, da Bomba Atômica, de Vries e ao efeito geral do fracionamento isotópico (distinto no caso especial para ambientes marinhos). Esta incerteza não está incluída no termo Idade \pm Erro; significa apenas que idades mais jovens do que 200 anos não podem ser especificadas, mas ditas modernas.

II.4 Escolha do padrão moderno (contemporâneo)

Por convenção, todos os laboratórios costumam fornecer seus resultados, direta ou indiretamente relacionados à um padrão de referência internacional, pelo uso de um subpadrão que esteja diretamente relacionado ao padrão internacional. A escolha do valor e do material para o padrão de referência internacional requer uma série de cuidados (Hoefs, 1980), tais como:

1. ser o ponto zero na escala internacional;
2. estar disponível em quantidade relativamente grande;
3. ter composição homogênea;
4. ser de fácil manuseio na preparação química e na medida isotópica;
5. ter razão isotópica na média da faixa de variação natural.

O padrão utilizado para medidas de radiocarbono é especificado a seguir, analisando-se os critérios enumerados acima.

II.4.1 Ponto zero

O valor aceito internacionalmente como padrão de referência para ^{14}C contemporâneo foi obtido a partir de medidas da atividade de uma madeira que esteve em equilíbrio com CO_2 atmosférico, numa época anterior à era industrial e nuclear, isto é, em meados do século XIX. Esta atividade, ajustada para o ano de 1950 a.D., época dos estudos, é de 13,53 dpm/gC.

Esta taxa foi estabelecida como o valor mais provável para uma madeira moderna não afetada pelo efeito Suess e da Bomba Atômica, mas não exclui incertezas, devido ao fracionamento isotópico e ao efeito de Vries, respectivo à concentração de radiocarbono em diferentes tipos de substâncias orgânicas nos seus diversos ambientes na época de sua morte, permitindo apenas uma certa normalização dos resultados publicados por diferentes laboratórios.

II.4.2 Quantidade e procedência

Para compensar qualquer alteração possível na atividade da amostra contemporânea de referência, devido a algum ou a todos os efeitos mencionados anteriormente, o National Bureau of Standards, Washington, optou por um padrão artificial de referência.

O material mais recente (1980) foi fornecido pela Pfizer Inc. e preparado após fermentação, por *Aspergillus niger var.* do melão da beterraba, em colheitas de primavera, verão e outono de 1977 (França). Trata-se de um lote de 1000 lb de ácido oxálico NBS (SRM 4990C). Este material, fornecido atualmente pelo NIST (National Institute of Standards and Technology), substituiu o padrão de 1975 (SRM 4990) que estava praticamente exaurido em 1978 e cuja atividade ^{14}C contemporânea corresponde à 95% da atividade líquida, ajustada para o ano 1950 a.D. e normalizada para $\delta^{13}\text{C} = -19,0\text{‰}$ relativo ao padrão PDB (Olsson, 1970).

II.4.3 Homogeneidade do material

Doze principais laboratórios de datação por radiocarbono participaram de uma comparação internacional organizada pelo NBS com a finalidade de comparar e determinar a razão da concentração da atividade para os padrões (novo/antigo) SRM

4990 e SRM 4990C (Mann, 1983).

Para tal empreitada, foram distribuídas 3 amostras: uma mistura M (alíquotas tomadas de 198 frascos contendo 5lb do ácido oxálico novo SRM 4990C), uma amostra independente I (retirada de um frasco ao acaso - teste de homogeneidade para SRM 4990C) e uma amostra do ácido oxálico antigo SRM 4990.

A **tabela 2.5** e as **figuras 2.9** e **2.10** a seguir apresentam o resultado final obtido considerando-se todas as amostras distribuídas.

Razão entre atividades (cpm/g C): SRM 4990C / SRM 4990				
	normalização $\delta^{13}\text{C}$ de resultados individuais ponderados para:			
	-19,00‰	a = -19,3‰	desvio	desvio
	comparação	n = -17,8‰*	estatístico**	sistemático***
Média não ponderada	1,2881	1,2920	$\pm 0,0008$	
Média ponderada	1,2893	1,2933	$\pm 0,0004$	$\pm 0,0006$
Média ponderada (c/desvios entre laboratórios)	1,2891	1,2931	$\pm 0,0005$	$\pm 0,0008$

*reflete a abundância isotópica real do ^{14}C em cada padrão; a=antigo; n=novo; ** s.d. estimado da média; ***assumiram-se incertezas sistemáticas randomicamente distribuídas entre laboratórios como $\pm 0,05\%$, cerca de 1 s.d. da média embora estimativas para incertezas sistemáticas (medidas de *plateau*, P, T, $\delta^{13}\text{C}$ e reação química incompleta) possam ser da ordem de 0,15% (0,05 a 0,20%)

Tabela 2.5: Resultados da comparação internacional na determinação da razão entre as atividades (cpm/g C) dos padrões SRM 4990C e SRM 4990.

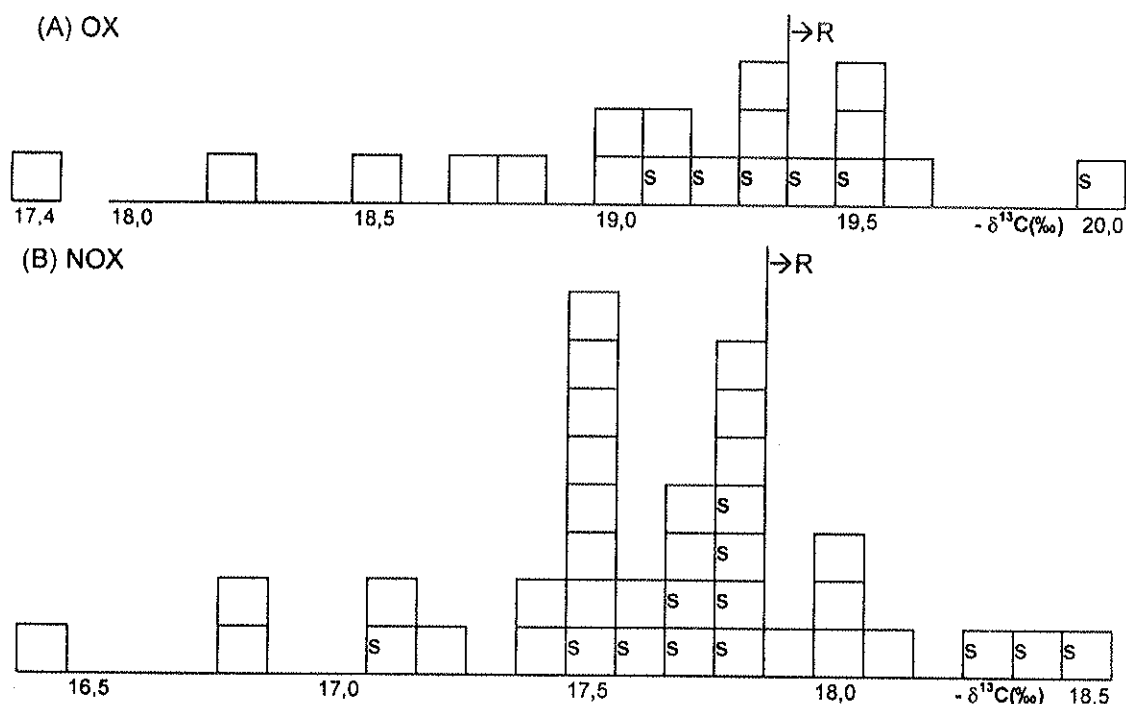


Figura 2.9: Histogramas para valores de $\delta^{13}\text{C}$ para (A) NBS SRM 4990(OX) e (B) para NBS-RM-49—"I" e "M" (NOX). R em cada (A) e (B) representa valores de $-\delta^{13}\text{C}$ acima do qual os dados devem possivelmente indicar conversão química incompleta. Pontos

sombreados representam resultados obtidos no laboratório do prof W.G.Mook. O valor médio do OX é $-19,1\text{‰}$ e seu desvio padrão estimado é $0,1\text{‰}$. Para NOX, os valores correspondentes são $-17,6$ e $0,1\text{‰}$.

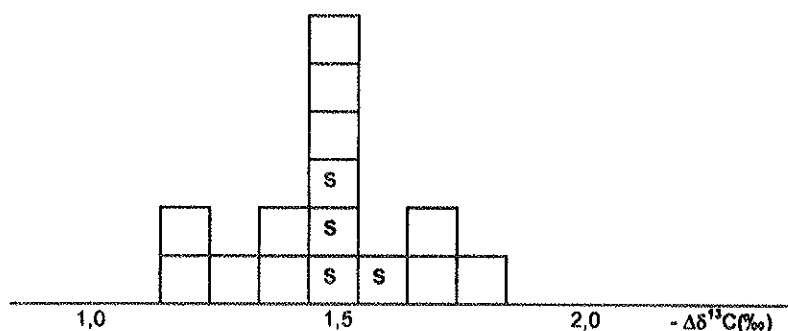


Figura 2:10: Histogramas para valores das diferenças entre $-\delta^{13}\text{C}$ para o padrão NBS velho e novo de datação para radiocarbono. O valor médio de $-\Delta\delta^{13}\text{C}$ é $1,49\text{‰}$ e seu desvio padrão estimado é $0,05\text{‰}$.

As conclusões foram as seguintes:

- Não houve diferenças estatisticamente significantes entre as razões medidas usando amostra I e M do novo padrão (SRM 4990C); o padrão é homogêneo;
- O monitoramento de valores $\delta^{13}\text{C}$ para correções, devido ao fracionamento isotópico, apesar do número reduzido de laboratórios, não forneceu uma distribuição normal nem para o padrão novo ($\delta^{13}\text{C} = -17,6 \pm 0,1\text{‰}$) nem para o padrão velho ($\delta^{13}\text{C} = -19,1 \pm 0,1\text{‰}$), sugerindo um forte indício de erro sistemático; porém, a diferença nos pares de valores $\delta^{13}\text{C}$ de laboratórios individuais apresentaram uma distribuição razoavelmente normal ($1,49 \pm 0,05\text{‰}$), sugerindo indícios de tendência sistemática;
- A diferença entre médias ponderadas e não ponderadas de $0,10\%$ ($1,2881$ e $1,2893$) e os resultados finais de cada laboratório representaram uma série excelente de dados; os resultados entre laboratórios são homogêneos;
- O valor de consenso (10^{a} Conf. Internacional de Datação por Radiocarbono, 1979) foi: $A_0 \Leftrightarrow 0,7459 A_{\text{NOX}} = 0,95 A_{\text{OX}}$ onde, por convenção, o padrão novo deve ser normalizado para $\delta^{13}\text{C} = -25\text{‰}$ e o padrão velho para $\delta^{13}\text{C} = -19\text{‰}$.

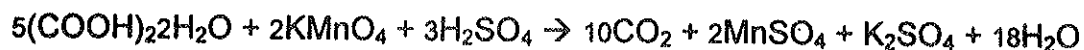
II.4.4. Correções de fracionamento por $\delta^{13}\text{C}$ e preparação química

Algumas correções devem ser efetuadas devido ao fato de existirem certas

variações entre o valor da atividade do padrão escolhido e da madeira moderna de referência, bem como do padrão antigo (SRM 4990) e recente (SRM 4990C), que podem ser indiretamente observadas a partir do valor $\delta^{13}\text{C}$. Essas diferenças resultam de oscilações de ordem natural (o isótopo de ^{14}C é incorporado em materiais diferentes por vias diversas, sofrendo diferentes graus de fracionamento relativo ao ^{12}C), ou de ordem instrumental, em que o conteúdo de ^{14}C numa mesma amostra pode variar de análise para análise e de laboratório para laboratório, devido a reações químicas incompletas, variações no limiar de voltagem do patamar (contador proporcional), de medidas de P e T, determinações $\delta^{13}\text{C}$ (espectrômetro de massa) etc. Como o grau de fracionamento do ^{14}C pode ser estimado a partir do valor $\delta^{13}\text{C}$, que é a diferença milesimal das razões $^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$ da amostra em relação ao padrão PDB, todos os valores de atividades obtidos tanto na amostra quanto no padrão de ^{14}C devem ser normalizados para um valor $\delta^{13}\text{C}$ de consenso.

II.4.4.1. Normalização para o ácido oxálico padrão

Antes de efetuar a normalização de forma adequada é essencial que o processo de oxidação seja o mais completo possível. Para conseguir uma oxidação completa do ácido oxálico à dióxido de carbono, é necessário um oxidante forte como o permanganato de potássio em ácido sulfúrico. A reação completa é dada abaixo:



Por ser uma reação redox de cinética lenta, ela costuma apresentar um fracionamento apreciável no CO_2 gerado e em diferentes intensidades, dependendo das condições experimentais. Craig (1954 e 1961) mostrou que amostras de CO_2 preparadas a partir do ácido oxálico tinham valores de $\delta^{13}\text{C}$ de $-19,3\text{‰}$ (combustão seca) e $-19,6\text{‰}$ (combustão úmida) relativa ao padrão PDB.

O valor de $-19,0\text{‰}$ foi mais tarde aceito informalmente e a atividade de toda a série de CO_2 , preparado a partir desse ácido oxálico (SRM4990), passou a ser corrigida com base no valor de $\delta^{13}\text{C}$ medido por este laboratório. Esta correção assume que o fracionamento é uma função de diferença na massa, ou seja, de que o ^{14}C é enriquecido ou empobrecido cerca de duas vezes mais que o ^{13}C relativo ao ^{12}C . Uma expressão apropriada para a normalização, assumindo $\delta^{13}\text{C} = -19\text{‰}$ no NBS SRM 4990 é:

$$OX = A_{OX}(-19) = A_{OX} [1 - 2 (19 + \delta^{13}C_{OX}) / 1000] \text{ dpm/g} \quad (2.8)$$

ou

$$OX = A_{OX}(-19) = A_{OX} 0,981^2 / (1 + \delta^{13}C_{OX} / 1000)^2 \text{ dpm/g} \quad (2.9)$$

onde:

$\delta^{13}C$ é a razão isotópica do ácido oxálico em relação ao padrão PDB

A_{OX} é a atividade medida do ácido oxálico NBS SRM 4990.

II.4.4.2. Normalização para a madeira de referência

A madeira de uma árvore foi escolhida como o material para fornecer o melhor valor de referência para ^{14}C contemporâneo, por estar dispersa em diversas regiões do globo, em grande quantidade e variedade, e participar ativa e longamente - como matéria viva - da parte móvel e em equilíbrio estacionário do reservatório de carbono.

A correção para o valor da madeira no caso do ácido oxálico padrão NBS SRM 4990C é dada como:

$$NOX (-25) = A_{NOX}(-25) = A_{NOX} [1 - 2 (25 + \delta^{13}C_{NOX}) / 1000] \quad (2.10)$$

ou

$$NOX (-25) = A_{NOX}(-25) = A_{NOX} 0,975^2 / (1 + \delta^{13}C_{NOX} / 1000)^2 \quad (2.11)$$

onde:

A_{NOX} é a atividade medida do ácido oxálico NBS SRM 4990C.

Como pode ser observado a seguir, o valor do fracionamento isotópico ($\delta^{13}C = -25\text{‰}$) para a madeira apresenta-se muito distante do zero na escala PDB - ideal para carbonatos marinhos. Na atmosfera o $\delta^{13}C$ para CO_2 é $-6,8\text{‰}$, em ambientes aquosos, conchas marinhas variam habitualmente de -2‰ à $+3\text{‰}$, enquanto as conchas continentais apresentam dispersão muito maior, refletindo a complexidade da história do carbono nas águas continentais. Em vegetais marinhos submersos o $\delta^{13}C$ varia de -8‰ à -30‰ e em vegetais de água doce, de -8‰ à -24‰ . Entretanto, em ambientes terrestres, plantas costumam apresentar $\delta^{13}C$ centrado ao redor de dois valores (Wickman, 1952) -27‰ e -14‰ , que correspondem aos dois principais processos de fotossíntese por assimilação do CO_2 atmosférico. Estes são os ciclos ditos de Calvin-Benson e Hatch-Slack, respectivamente, chamados também de ciclo C-3 e ciclo C-4

(Bender, 1971).

Na latitude norte, o processo de Calvin-Benson é predominante. Mas na África e na América do Sul por exemplo, com numerosas plantas, a maioria gramíneas como cana de açúcar, sorgo, milho e uma grande parte de ciperáceos, a assimilação do CO_2 segue o processo de Hatch-Slack.

Existem ainda plantas do tipo CAM (metabolismo do ácido crassuláceo) que fixam o CO_2 atmosférico à noite pela via C-4 e o restituem durante o dia pela via C-3. Elas têm um $\delta^{13}\text{C}$ médio de -17‰ . São essencialmente constituídas por plantas gordurosas e algumas plantas tropicais.

Para uma amostra qualquer, $A_{\text{SN}}(-25)$, a normalização para o valor -25‰ , deve ser feita da mesma forma que utilizada para o padrão. A idade por radiocarbono da amostra é, finalmente, calculada a partir desta atividade corrigida para o fracionamento e de uma atividade inicial igual à 0,95 OX ou 0,7549 NOX.

Conforme a 11ª Conferência Internacional de Datação por Radiocarbono (1982), Seattle, deve-se usar 1,2933 para a razão entre as atividades do padrão novo e antigo e o valor 0,7459 vezes a atividade específica do novo padrão, quando normalizado (por convenção) para o valor $\delta^{13}\text{C}$ de -25‰ como sendo igual a 0,95 vezes a atividade específica do padrão antigo, quando normalizado para o valor $\delta^{13}\text{C}$ de -19‰ , conforme sintetizado na tabela 2.6 abaixo.

MAT. DE REFERÊNCIA:	Madeira Contemporânea ($\delta^{13}\text{C} = -25\text{‰}$)
VALOR DE REFERÊNCIA:	$A_0 = 13,53 \text{ dpm/gC}$
MATERIAL PADRÃO:	Ácido oxálico ($\delta^{13}\text{C}$ convencional)
SRM 4990 (OX)	$A_{\text{ON}} = 0,950$ OX = $0,950 A_{\text{OX}} [1 - (2(\delta^{13}\text{C} + 19)) / 1000]$
SRM 4990C (NOX)	$A_{\text{ON}} = 0,7459$ NOX = $0,7459 A_{\text{NOX}} [1 - (2(\delta^{13}\text{C} + 25)) / 1000]$
Razão entre atividades com normalização $\delta^{13}\text{C}$ real	
NBS novo (NOX)	$= 1,2933 \pm 0,0004$ (NBS novo $\delta^{13}\text{C} = -17,8\text{‰}$)
NBS antigo (OX)	(NBS antigo $\delta^{13}\text{C} = -19,3\text{‰}$)

Tabela 2.6: Ajustes efetuados para normalização $\delta^{13}\text{C}$ dos padrões SRM 4990C e SRM 4990.

II.5 Tipos de contador

As partículas β^- emitidas pela desintegração do ^{14}C podem ser facilmente detectadas através de instrumentos simples, conhecidos como contadores de radiação.

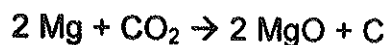
Nos primeiros contadores, conhecidos simplesmente como Geiger, o carbono sólido da amostra constituía uma película nas paredes internas dos tubos preenchidos com gases "mortos" (i.e. sem ^{14}C e outros radionuclídeos) adequados como metano ou etileno que serviam como gases de contagem. As emissões β^- resultavam em ionizações, provocando pequenos pulsos no anodo do tubo, que eram acusados pelos sistemas contadores. Devido à auto-absorção, sua eficiência era muito baixa. A eficiência foi substancialmente aumentada, quando se passou a utilizar detetores aperfeiçoados, como Geiger-Müller ou proporcional, em que os gases eram preparados a partir do próprio material a ser analisado.

As emissões β^- podem ser detectadas também com bastante eficiência em meio líquido. Constituem os contadores de cintilação líquida.

O maior avanço verificado na datação radiocarbônica ocorreu nos últimos 10 anos, ao se medir diretamente o conteúdo de ^{14}C ainda remanescente, e não indiretamente as emissões β^- com contadores, através do acelerador de íons acoplado a um sistema de espectrometria de massas de alta resolução, conhecido abreviadamente como MAS ou TAMS.

II.5.1 Contador Geiger de carbono sólido

O método consistia em reduzir o gás carbônico de combustão da amostra em carbono. A reação química é a seguinte:



Após a recuperação, o carbono era espalhado com um solvente sobre a parede interna de um cilindro que deslizava para o interior do tubo contador. Como gás de preenchimento utilizava-se uma mistura de etileno e argônio. A superfície de emissão era grande: da ordem de 400 cm^2 . Por não poder obter depósitos finos, homogêneos e reprodutíveis como seria o desejado, camadas espessas da ordem de 20 mg/cm^2 causavam auto absorção dos β^- emitidos, ou seja, a maior parte das radiações atingiam a parede ou eram absorvidos pela própria camada. Uma partícula β^- que não fosse absorvida causaria ionização no interior do tubo Geiger, formando pares de íons. Os elétrons dirigindo ao eletrodo central (anodo) promoveria uma queda repentina ΔV na voltagem aplicada ou um pulso que seria acusado por um circuito contador. O rendimento de detecção era de apenas 5,4% (Libby, 1952).

Outro inconveniente, além da complexidade da preparação, era a de requerer grandes quantidades de amostras. Cerca de 8 g de C eram espalhados nas paredes do cilindro. Além do mais, por causa de sua estrutura, o depósito apresentava uma grande superfície de contato, facilmente contaminável, em particular pelo radônio atmosférico. Mesmo assim, estes tipos de contadores foram usados por mais de 5 anos.

II.5.2 Contador proporcional

As emissões β^- , no caso, são provenientes do próprio gás de contagem, encerrado em cilindros ou câmaras conhecidas como proporcionais, cujos volumes variam desde algumas dezenas de mililitros até litros. A exemplo dos tubos Geiger, consta de um eletrodo central (anodo) em que deve ser aplicada uma tensão contínua positiva e adequada em relação ao cilindro condutor, a qual é estabelecida em função da resposta às radiações β ou, mais precisamente, do patamar.

Todos os detetores de radiação utilizam o fenômeno de ionização direta e indireta. Quando ocorre uma desintegração β^- ou uma radiação ionizante passa através do contador, o gás é ionizado e os pares de íons formados são coletados em cada um dos eletrodos, dando origem a uma carga Q . A passagem da partícula dá origem a um pulso ΔV que será dependente da carga Q gerada e da capacitância C do sistema, em relação à Terra. Na **figura 2.11** podemos ver a curva característica de uma câmara submetida a uma radiação ionizante constante para diferentes tensões anódicas.

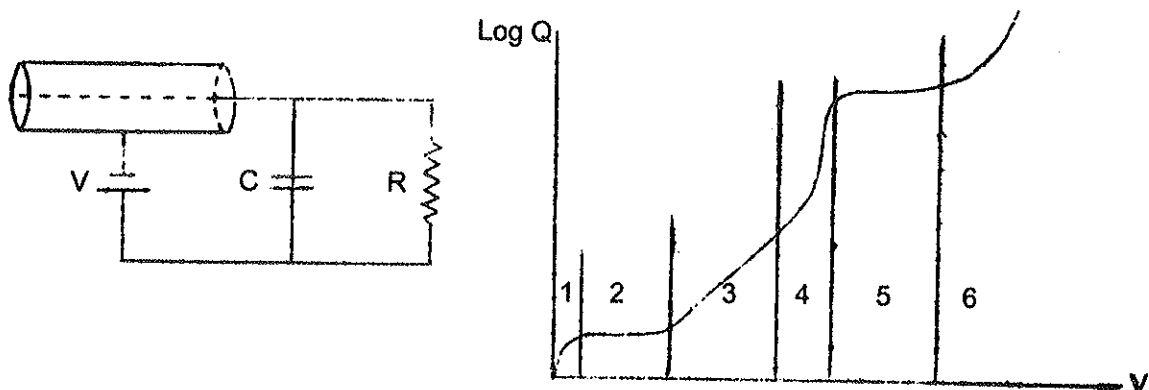


Figura.2.11: Desenho esquemático de uma câmara detetora de radiação e regiões de funcionamento em função da tensão anódica aplicada. A região 2 é a de operação das câmaras de ionização em que os números de pares de íons produzidos é proporcional à energia das partículas ionizantes. Esta característica permite medida de

energia das partículas primárias. A região 5, um outro patamar, corresponde à região de funcionamento dos contadores Geiger-Muller em que a amplitude dos pulsos já não depende da ionização primária como acontece nos contadores proporcionais.

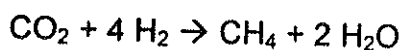
A região onde o contador funciona é caracterizada pelo fato de a contagem específica (pulsos detectados) ser aparentemente constante com a tensão aplicada (região do *plateau* ou patamar). Na realidade, nesse intervalo de tensão, conhecida pelo nome de "região proporcional", aumentando-se a diferença de potencial entre os eletrodos aumenta-se linearmente a corrente (carga). Isto é caracterizado pelo fato de que os íons negativos (elétrons) produzidos pela passagem da partícula adquirem, em um caminho livre médio, energia suficiente para ionizar átomos por colisão (ionização por colisão) e o processo de aumento de carga é multiplicativo. Pode-se demonstrar que o fator de ampliação depende da geometria do contador (isto é, da distribuição do campo elétrico), da tensão aplicada e da natureza e da pressão do gás utilizado.

Um bom contador apresenta um patamar extenso, maior que 100V e uma pequena inclinação da ordem de 3%/100V. Deve-se tomar a precaução de não elevar a tensão aplicada além dessa região, pois uma partícula ionizante pode provocar um descarga ininterrupta diminuindo a vida útil do contador.

Existem pelo menos três tipos de gases adequados para preenchimento das câmaras proporcionais. O carbono pode ser convertido em metano (CH₄), acetileno (C₂H₂) ou dióxido de carbono (CO₂). O CO₂ é o mais correntemente utilizado por ser de fácil preparo e face a uma ampla faixa de funcionamento na região proporcional, desde que seja isento de impurezas eletronegativas.

O metano (CH₄), assim como o acetileno (C₂H₂) não necessitam purificação tão elaborada quanto o CO₂. Eles têm a vantagem de conduzir a uma tensão de funcionamento do contador que é menor. Além disso, o acetileno contém 2 átomos de carbono por molécula fornecendo o dobro da taxa de contagem para um mesmo volume de metano e gás carbônico. Mas, sua preparação é mais laboriosa e arriscada que a do CO₂. Os procedimentos correntemente utilizados são os seguintes:

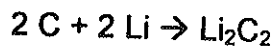
Obtém-se o CH₄ sob catalisador de rutênio à 475°C a partir de CO₂ e H₂.



Usando-se um trap para água, a reação se processa para a direita, sendo o excesso de H₂ fixado sobre carvão ativado (Fairhall et al., 1961).

A síntese de acetileno é efetuada a partir de CO₂ com excesso de lítio a 600°C,

segundo a reação:



isto é:



Após a adição de água, o C_2H_2 é liberado. A preparação é descrita com detalhes em Barker (1953) e Suess (1954b).

No caso do CO_2 , o gás de preenchimento é obtido diretamente após a combustão, mas, por ser usado num contador proporcional, o mesmo deve ser cuidadosamente purificado para eliminar impurezas eletronegativas, como halogênios, óxidos de azoto e de enxofre e vapor d'água. Estas impurezas no gás, mesmo em concentrações da ordem de ppm, capturam os elétrons para formar íons negativos no momento da ionização. O impulso elétrico produzido, sendo reduzido em amplitude pela perda de elétrons, pode não ser mais detectado ou não ser mais distinguido dos impulsos do ruído de fundo do amplificador.

II.5.3 Contador de cintilação líquida

O método consiste em transformar o CO_2 proveniente da amostra em um composto orgânico líquido, o benzeno (Tamers, 1965). O metanol, o tolueno e o paraldeído foram sucessivamente utilizados mas sem grande sucesso por causa de dificuldades associadas à preparação. O surgimento no comércio de um catalisador que permitia efetuar, com bom rendimento, a trimerização do acetileno e sua conversão em benzeno tornou-se um dos fatores determinantes por esta preferência (Tamers, 1975).

O benzeno, C_6H_6 , apresenta como vantagem 6 átomos de carbono por molécula, todos provenientes da amostra a ser datada, e é um excelente solvente para a contagem por cintilação líquida.

Adicionado de um soluto cintilador, o butyl PDB, o benzeno é introduzido num recipiente em quartzo (ou vidro sem potássio ou, ainda, em teflon). O princípio do método de cintilação líquida aparece ilustrado na **figura 2.12** abaixo:

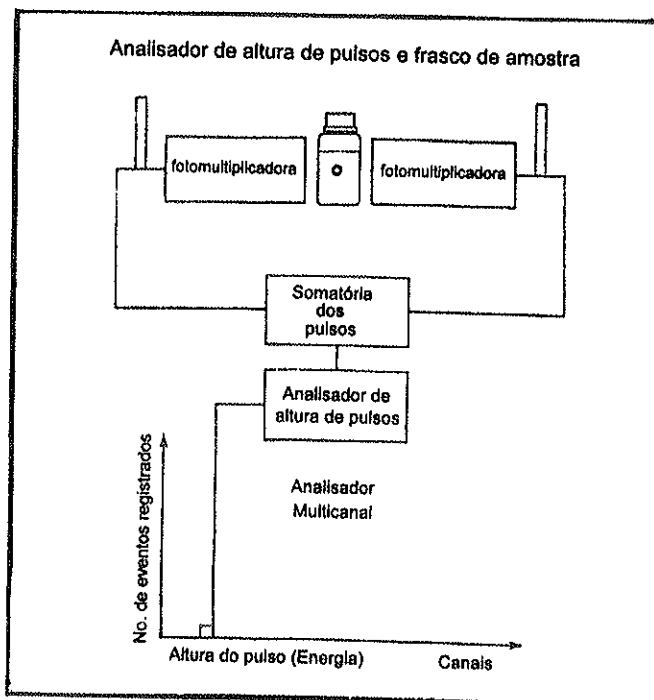


Figura 2.12: Sistema contador por cintilação líquida

A energia dissipada no solvente por uma partícula ionizante, quando ela atravessa o cintilador, é transmitida ao soluto. O soluto restitui esta energia sob a forma de fótons. Esta luz emitida pelo cintilador é acusada simultaneamente por dois fotômetros e é transformada em impulso elétrico. Os impulsos não simultâneos ou coincidentes não são registrados pelos circuitos contadores. Entre os mesmos podemos citar a radiação ambiental, bem como os impulsos provenientes da emissão térmica dos fotocátodos emitidos ao acaso, que são também eliminados pelo circuito de coincidência. Desta maneira, sistemas de cintilação líquida para determinações radiocarbônicas são mantidas em ambientes refrigerados para diminuição do ruído térmico.

Os volumes de benzeno sintetizado são geralmente de 1 a 3 cm³, o que corresponde a uma quantidade de 0,9 g a 2,7 g de carbono. Existem, contudo, equipamentos e técnicas apropriadas de contagem que envolvem recipientes de teflon

onde a quantidade de benzeno pode ser menor, até a ordem de 0,3 mL, equivalendo apenas a 250 mg de carbono (Wagian et al., 1994).

O método de cintilação líquida tem sido preferencialmente escolhido pelos novos laboratórios, pois dispõe de equipamentos semi-automáticos acessíveis comercialmente e de fácil utilização, apresentando uma eficiência de detecção da ordem de 90%.

II.5.4 Contadores do tipo aceleração (AMS)

Um grande salto de qualidade nas determinações de ^{14}C foi propiciado com o advento do sistema de contagem dos íons de carbono, utilizando-se aceleradores convencionais de partículas, acoplado a espectrômetros de massa de alta resolução, em montagem tandem (série). Esta nova técnica, iniciada já na década passada, não mede o ritmo de emissões β^- , mas determina a proporção de átomos de ^{14}C , ainda remanescente, relativa a ^{13}C e ^{12}C , através de espectrometria de massas de alta resolução. Conforme um modelo ilustrado na figura 2.13, a metodologia envolve necessariamente um acelerador de partículas, que no caso consiste em um acelerador do tipo conhecido como Cockroft-Walton.

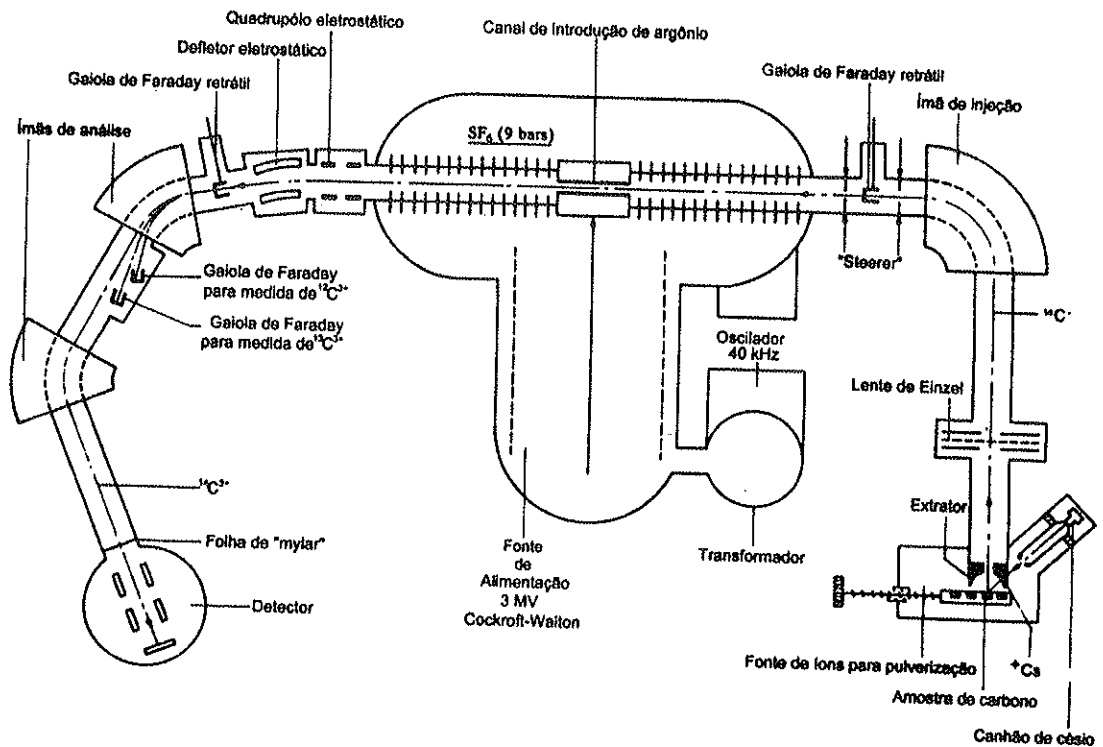


Figura 2.13: Desenho esquemático de um acelerador linear (Cockroft-Walton)

para carbono acoplado a um sistema de espectrometria em série de alta resolução (Cf. Duplessy, 1990).

O carbono, por ter um alto valor de potencial de ionização ($>8\text{eV}$), não é analisável por técnica de ionização térmica e, tampouco, por impacto eletrônico, em que se poderia usar CO_2 , por exemplo, ante inúmeras interferências isobáricas que aparecem nas massas 46 ou 48. No exemplo ilustrado, íons negativos de carbono formados por impacto de íons de Cs^+ sobre um alvo grafitado do próprio material de interesse são acelerados em direção ao primeiro espectrômetro de setor magnético, após passar por um filtro iônico (lente de Einzel). Este primeiro espectrômetro separa apenas os íons de interesse, ou seja, aqueles correspondentes ao do carbono e inevitáveis isóbaros, para serem acelerados a 3 MeV, primeiramente como íons negativos e, numa outra fase, como íons positivos com carga tripla. As razões $^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$ são obtidas de forma clássica, ou seja, utilizando um sistema de duplo coletor Faraday após separação por um filtro quadrupolar e espectrômetro de setor magnético convencional. A intensidade devida a $^{14}\text{C}^{3+}$, separada de isóbaros interferentes por uma combinação constituída de 2 espectrômetros, um convencional de setor magnético e outro de momento de quadrupolo, é finalmente medida pela técnica de contagem de íons. Em um material moderno, o número de íons de $^{14}\text{C}^{3+}$ chega a ser de um pouco mais que uma dezena por segundo, mas totalmente livre de interferências isobáricas como devidas a $^{14}\text{N}^{3+}$ e outros compostos associados com o próprio carbono. Isto justifica o uso de espectrômetros em série ou tandem (TAMS).

Evidentemente existem equipamentos com outras configurações, tanto na espectrometria como na aceleração iônica. São equipamentos custosos, assim como as análises efetuadas com esta técnica, que custam em geral o dobro, ou mais, quando comparado com os custos por determinações convencionais. A virtude maior desta técnica repousa nas menores quantidades requeridas do material. Dependendo da pureza do material, são necessárias quantidades desde 50 microgramas a 5 miligramas (Hedges, 1991; Wilson & Donahue, 1992). É um engano, no entanto, pensar que os erros seriam menores e o alcance seria maior que 100.000 anos, como se cogitou no início. Mas, não resta dúvida quanto ao enorme aperfeiçoamento quanto à acuracidade nas determinações em materiais holocênicos como é demonstrado, por exemplo, por Kilian et al. (1995). No entanto, é bem sabido que, quanto menor a quantidade de material manipulado, maiores são as chances de erros por

contaminação. Assim, erros para amostras antigas não podem ser atribuídos totalmente ao ruído de fundo, assim como o alcance ou o limite da metodologia radiocarbônica utilizando AMS. As fontes mais importantes de erros, que comentaremos mais adiante, são: contaminações com carbono moderno na própria amostra, efeito memória e contaminações associadas à fonte iônica (suporte do material alvo ou sistema de introdução de amostra) ou durante a redução do CO₂ para grafite, em que pode envolver ferro metálico ou pulverizado ou zinco, dependendo do procedimento adotado (Slota et al., 1987; Kitagawa et al., 1993). É de se esperar que estes fatores aumentem exponencialmente o erro com a idade da amostra. Evidentemente, isto é válido também para as determinações convencionais em que o alcance é menor.

Em que pesem as vantagens, análises por AMS, apesar de um custo maior, devem ser utilizadas em situações em que há pouca disponibilidade de amostra, como ocorre no caso de foraminíferos bentônicos, estudo seletivo em materiais heterogêneos de sedimentos e solos separados manual ou quimicamente (e.g. Pessenda et al., 1999), colagênio de dentina (e.g. Hedges et al., 1996), CO₂ dissolvido em geleiras, carbono inorgânico total dissolvido (TDIC) em certas águas subterrâneas, pólen (Mensing e Southon, 1999) etc.

II.6 Validade da metodologia e dos resultados obtidos

Desde a proposta do método apresentada por W. F. Libby em 1949, milhares de amostras foram datadas e suas idades publicadas, em sua maioria, no *Radiocarbon*. Grande parte fornece uma estimativa coerente e precisa para a idade dos eventos ou do material, mas algumas costumam apresentar resultados discrepantes. Existem várias razões para explicá-las:

1. o conteúdo determinado de radiocarbono não corresponde ao conteúdo da amostra analisada por erros de laboratório;
2. a amostra não representa o evento a ser datado;
3. a amostra sofreu contaminação antes ou logo após a sua coleta;
4. a constância suposta no conteúdo inicial de ¹⁴C não é correta no caso, ou esse valor não pôde ser estimado com precisão desejada, pois o sistema não se manteve sempre em equilíbrio estacionário entre produção e decaimento radioativo

Entre os erros classificáveis como laboratoriais existe o que pode ser atribuído

aos equipamentos utilizados em que se deve incluir as câmaras ou outros sistemas de detecção dos impulsos. As câmaras ou tubos, sejam Geiger ou proporcionais, assim como válvulas fotomultiplicadoras utilizadas nos contadores de cintilação líquida, devem apresentar voltagens adequadas de operação. As unidades eletrônicas contadoras devem ser confiáveis e capazes de discriminar os pulsos segundo energia original da partícula emitida.

II.6.1 Erros associados a contadores

Existem basicamente três tipos de laboratórios para datação por radiocarbono. Os laboratórios de rotina, que medem a radioatividade devida a ^{14}C através de contadores gasosos ou de cintilação líquida, os laboratórios AMS (*Accelerator Mass Spectrometry*), que medem a proporção de átomos ^{14}C diretamente por espectrometria de massas, e os laboratórios de alta precisão, que usam métodos de contagem por cintilação ou a gás, similares aos laboratórios de rotina, mas efetuam as medidas com uma exatidão muito maior e são voltados principalmente para estudos de calibração do método do radiocarbono (Pilcher, 1991).

Erros nas medidas de atividades são possíveis, mas muito raras. Para se defender contra erros de laboratórios, recomenda-se o envio de amostras em quantidade suficiente para análises em duplicata. Além de análises em duplicata, todo laboratório testa constantemente as tensões de operação das câmaras e os sistemas contadores e adota sistemas de checagem eletrônica e cruzada.

II.6.1.1 Checagens eletrônicas: janela ótima de contagem, *background* (Bg), figura de mérito e eficiência

Todos os sistemas contadores de pulsos têm testes internos que permitem aferir o estado de funcionamento. Em geral usam a própria frequência da rede de alimentação, i.e., 50 ou 60 c/s, correspondendo a 2.500 ou 3.600 cpm. Na prática esta aferição tem um valor limitado, pois a frequência dos impulsos devidos a ^{14}C ou ^3H são muito menores do que isto e, além do mais, o tamanho ou energia dos pulsos é variável.

O tamanho do pulso de saída da fotomultiplicadora é proporcional à energia das partículas β^- , porém sempre existem perdas de energia das partículas, entre sua

emissão e detecção, devidas às características dos circuitos eletrônicos associados, à geometria da amostra, à eficiência quântica das fotomultiplicadoras ou a outros interferentes que produzem um deslocamento espectral em direção a energias menores. Este fato altera a contagem de amostras porque o espectro do radionuclídeo que inicialmente se encontrava numa determinada faixa de energia ou janela de contagem, ao ser deslocado para energias menores, deixa de ser detectado inteiramente nessa janela, diminuindo a eficiência de contagem, que é definida como a fração de partículas emitidas pela amostra que produzem um pulso mensurável no detetor.

Além disso, o contador não registra somente eventos oriundos da amostra radioativa, mas uma parte dos eventos registrados é resultado de causas diversas, porém relativamente constantes, denominadas "ruídos ou radiação de fundo", que incluem oscilações das radiações cósmicas, instabilidades na rede elétrica, ruídos no equipamento eletrônico, presença de impurezas radioativas em partes do sistema de contagem etc. A técnica utilizada para eliminar em parte os "ruídos" é colocar o contador num "castelo de chumbo" e medir *background* (Bg) em uma amostra isenta de ^{14}C , subtraindo esse valor da atividade bruta medida na amostra de interesse.

A obtenção de contagens específicas para emissões β^- do ^{14}C implica na determinação inicial da janela ideal de trabalho. Quanto mais larga for a janela de contagem num contador, maior será a eficiência de contagem de uma amostra, porém maior será a contagem devida à radiação de fundo. A melhor condição que satisfaz os critérios de maior eficiência e de menor contagem de fundo possível é dado pela figura de mérito (Polach, 1974).

$$FM = \frac{E^2}{Bg} \quad (2.12)$$

sendo:

Bg = *background* (cpm)

E = eficiência de contagem

$$E = \frac{\text{Atividade obtida (em cpm / gC)}}{\text{Atividade do padrão NBS (14,24 dpm / gC)}} \quad (2.13)$$

II.6.1.1.1 Limite de detecção e idade máxima

O limite de detecção para muitos laboratórios é cerca de 40.000 anos. Este limite

é determinado pela radiação de fundo ou *background* detectado pelo contador e depende do projeto (montagem, instalação) e localização do instrumento. Laboratórios situados no subsolo são mais protegidos dos raios cósmicos e costumam ter *backgrounds* menores. Mas, na maioria dos casos, a limitação real na datação de amostras, além de 30 ka, é devida à contaminação que pode ocorrer tanto no campo quanto no laboratório.

Laboratórios AMS têm capacidade teórica de datar até 65 ka, mas também apresentam problemas de *background* relacionados ao *design* (projeto) do sistema instrumental adotado (Scott et al., 1991).

Sendo C_S a taxa de contagem líquida de uma amostra, definida como:

$$C_S = (C_{S+B} - C_B) / E \quad (2.14)$$

onde,

C_{S+B} = taxa de contagem bruta da amostra (cpm);

C_B = taxa de contagem da radiação de fundo ou *background* (cpm); e

E = eficiência do contador.

O erro estatístico associado à taxa de contagem líquida deverá ser:

$$\sigma_{C_S} = (\sigma_{C_{S+B}}^2 + \sigma_{C_B}^2)^{1/2} = (N_S/T_S + N_B/T_B)^{1/2} \quad (2.15)$$

N = número de contagens

T = tempo de contagem (minutos)

A melhor condição para obter resultados precisos será obtida quando a taxa de contagem líquida, C_S , for muito maior que o erro associado ao da contagem, σ_{C_S} , ou seja, $C_S \gg \sigma_{C_S}$,

$$\frac{(C_{S+B} - C_B)}{(N_S/T_S + N_B/T_B)^{1/2}} \gg 1$$

Para otimizar esta relação é necessário diminuir N_B e aumentar T tanto quanto possível. Quando a diferença entre as duas taxas de contagem for da ordem de grandeza do erro estatístico, estabelece-se o limite máximo para a contagem real de uma amostra. Normalmente considera-se esse limite de detecção como $2\sigma_{C_S}$. O limite de detecção ou a taxa de contagem específica mínima para o nível de confiança 95%, quando $T_S \cong T_B$, é dado pela relação:

$$C_{Smin} < \frac{1}{E} 2 (2N_B/T)^{1/2}$$

portanto,

$$t_{\text{máx}} = 8033 \ln \frac{0.95 A_{\text{ox}} \text{ (cpm/gC)}}{C_{\text{Smin}} / m_{\text{C}}} \quad (2.16)$$

$$t_{\text{máx}} = 8033 \ln \frac{13.53}{A_{\text{min}} \text{ (dpm/gC)}} \quad (2.17)$$

Embora o limite de detecção possa ser melhorado, aumentando-se o tempo de contagem, na prática, quando se trabalha com atividades tão reduzidas, o risco de contaminação da amostra aumenta, especialmente com CO₂ atmosférico, e os resultados obtidos podem ser questionáveis.

II.6.1.2 Checagens internas, estabilidade e reprodutibilidade

A confiabilidade dos resultados pode ser resumida em dois itens:

- 1-os membros da série de medidas devem estar consistentemente relacionados entre si, e
- 2-os resultados da série devem estar relacionados com os de outros laboratórios.

Para que o resultado obtido em uma determinada amostra seja reprodutível no laboratório e, também, comparável com o de outros laboratórios, são necessárias medidas regulares em um padrão primário ou secundário e concordantes entre si.

A estabilidade do contador é checada plotando-se a taxa de contagem média da radiação de fundo ou "ruído" contra o tempo e observando-se a existência, ou não, de variações bruscas e, ainda, se os pontos ao redor do valor médio apresentam uma distribuição normal.

A estabilidade da eficiência do contador deve ser checada observando-se ao longo do tempo a taxa de contagem média no padrão moderno ou em uma amostra (sub-padrão) com uma taxa de contagem suficientemente elevada - entre 2 a 4 vezes a atividade do padrão A_{ox} - para obter medidas precisas da eficiência.

Na reprodutibilidade geral do sistema deve-se incluir o processamento químico das amostras ou seja, verificar se os procedimentos utilizados não estão introduzindo efeitos variáveis de fracionamento, o que pode ser aferido através de determinações de razões ¹³C/¹²C, mais tradicionalmente conhecidos como medidas de δ¹³C ‰. Para tanto, é recomendável escolher um material, relativamente moderno, homogêneo,

disponível em grande quantidade e de fácil processamento, como subpadrão e efetuar regularmente essas medidas.

II.6.1.3 Checagens cruzadas

Questões de confiabilidade e reprodutibilidade, exatidão e precisão dos dados ^{14}C adquiridos rotineiramente são de grande importância, não só para os laboratórios mas também para os usuários. A avaliação para tais questões tem sido verificada nos últimos anos, através de intercalibrações e checagens cruzadas internacionais de padrões. Explicações para os termos de comparação e avaliação são fornecidas por Pilcher (1991) e resumidas a seguir.

II.6.1.3.1 Precisão das medidas

A precisão das medidas depende, no caso de laboratórios de contagem de radioatividade, do número total de decaimentos radioativos observados para o ^{14}C . A estatística de Poisson para o decaimento radioativo diz que o desvio padrão é aproximadamente a raiz quadrada do número de contagens. Portanto, quanto maior a amostra ou maior o tempo de contagem, maior será N (número de contagens) e maior a precisão, conforme pode ser evidenciada na **tabela 2.7** abaixo

N(contagens)	$\pm dp (= N^{1/2})$	erro%
100	± 10	10,0%
10.000	± 100	1,0%
1.000.000	± 1000	0,1%

Tabela 2.7: Relação entre n^o de pulsos detectados e erro da contagem

Porém, ante a impossibilidade de se aumentar indefinidamente o tempo de contagem nos laboratórios ou o tamanho da amostra coletada, o limite real para a idade obtida pelo laboratório vem sempre indicado, por convenção, como ± 1 desvio padrão (1σ) o que significa uma probabilidade de 35% de que a idade real esteja fora do limite fornecido. Entretanto, para analisar os resultados é preferível ampliar o limite para ± 2 desvios padrão (2σ) diminuindo-se para 5% a probabilidade da idade real estar fora do limite indicado (ou, aumentando-se o nível de confiança para 95%).

Mesmo assim, isto não garante que a idade real esteja dentro desta faixa.

II.6.1.3.2 Exatidão

Exatidão na datação por radiocarbono é um assunto mais complexo que a precisão, pois envolve um processo extenso onde muitas partes diferentes podem influir. Os pesquisadores em radiocarbono tendem a subestimar os erros padrões nas suas determinações (Scott et al., 1990). Os erros na idade baseados somente nas contagens acumuladas e na estatística de Poisson são somente limites inferiores. Um fator multiplicador K para erro (definido como erro padrão provável/erro padrão determinado) deve ser aplicado (Stuiver, 1982).

Para a exatidão existem duas medidas relevantes para os laboratórios de radiocarbono;

- a- reprodutibilidade (erro interno) que mede a diferença entre medidas obtidas no laboratório em amostras idênticas, e
- b- tendência sistemática – *bias* - (erro externo) que mede a diferença entre medidas obtidas no laboratório, em relação a uma medida "correta", conhecida através de outros meios.

Um laboratório pode apresentar medidas com grande precisão, porém fornecer sempre uma idade inexata; um outro pode apresentar medidas com pouca precisão, porém uma idade mais exata.

Um primeiro teste de reprodutibilidade e tendência sistemática - *bias* - entre laboratórios de radiocarbono foi feito em 1982. Os resultados não foram satisfatórios e, entre 1988 e 1989 foi efetuada uma checagem cruzada interlaboratorial mais complexa (Scott et al., 1991). Entretanto, como mostra a **tabela 2.8** abaixo, os resultados obtidos indicaram pouca melhoria global.

Testes	Reprodutibilidade amostras em duplicata	Bias (anos)	fator multiplicador d.p. fornecido X d.p. provável
1982		várias centenas	pele menos 2,5
1989	(muitos) 400anos	200 anos	2 a 2,5

Tabela 2.8: Resultados dos testes para reprodutibilidade e tendência sistemática (*bias*) entre laboratórios.

Estudos recentes sugerem que laboratórios AMS apresentam, em geral,

resultados cujos erros bias são menores do que 100 anos, com fator multiplicador de erro igual ou menor a 2. De todos os laboratórios, aqueles que utilizam cintilador líquido apresentam maior erro *bias*. Este situa-se acima de 250 anos com fatores multiplicadores de erros, acima de 4. Todas estas medidas foram obtidas em universidades reputadas ou laboratórios governamentais.

Existem pelo menos 5 laboratórios de alta precisão no mundo. Entre os mesmos incluem-se os laboratórios pioneiros de Seattle e Belfast, aos quais juntaram posteriormente os de Groningen, Heidelberg e Pretória, todos eles envolvidos no trabalho de calibração. Tipicamente, estes laboratórios têm um bias de cerca de 20 anos e uma reprodutibilidade de cerca de ± 10 anos. A precisão cotada em cada idade é usualmente menor do que ± 20 e muitas vezes menores do que ± 12 anos. O fator de multiplicação de erro, no caso, deve ser de cerca de 1,2 ou menos.

A utilização do fator multiplicador para o erro nas análises de resultados é exemplificada na **tabela 2.9** abaixo:

fator multip.	erro fornecido (d.p.)	erro provável (dp x fator)	lim.de conf. 95% (2 d.p.)	incerteza na idade
2,5	1000 \pm 50	1000 \pm 125	1000 \pm 250	500 anos
1,2	1000 \pm 15	1000 \pm 18	1000 \pm 36	72 anos

Tabela 2.9: Fator multiplicador e erro provável nas análises

É importante ressaltar que a exatidão e a ausência de *bias* nos laboratórios de alta precisão podem ser obtidas em outros laboratórios.

II.6.1.4 Calibração por dendrocronologia

O desenvolvimento de laboratórios de alta precisão veio em resposta à necessidade de uma melhoria muito grande na exatidão requerida por aqueles laboratórios envolvidos nas datações pelo método radiocarbônico.

Idades ^{14}C fornecidas pelos laboratórios não são referidas a um calendário gregoriano, por exemplo. Elas são baseadas na premissa de que o radiocarbono na atmosfera permaneceu constante no passado. Entretanto, estudos mais detalhados permitiram concluir que, seja no passado ou no presente, a razão $^{14}\text{C}/^{12}\text{C}$ não permaneceu absolutamente constante, mas parece ser modulada por vários fatores que agem separada ou simultaneamente.

Existem 2 tipos de variação na razão acima:

- a) variações de curto prazo (de algumas dezenas de anos até 3 séculos), e
- b) variações de longo prazo (de 3 séculos até 3000 anos).

Como consequência, para que uma idade radiocarbônica coincida com a idade verdadeira, é preciso criar uma escala de tempo adequada que leve em conta estas variações. Foi verificado que o meio mais preciso para calibrar uma escala de tempo "convencional" por ^{14}C para variações iniciais de ^{14}C seria a de relacionar idades ^{14}C com cronologia ou idades dendrocronológicas, i. e. estabelecidas por anéis de crescimento de certas árvores como sequóias, pinus ou carvalho europeu. Um exemplo de curva comparativa é aquela, por exemplo, apresentada por Delibrias (1985) conforme reproduzido abaixo (figura 2.14).

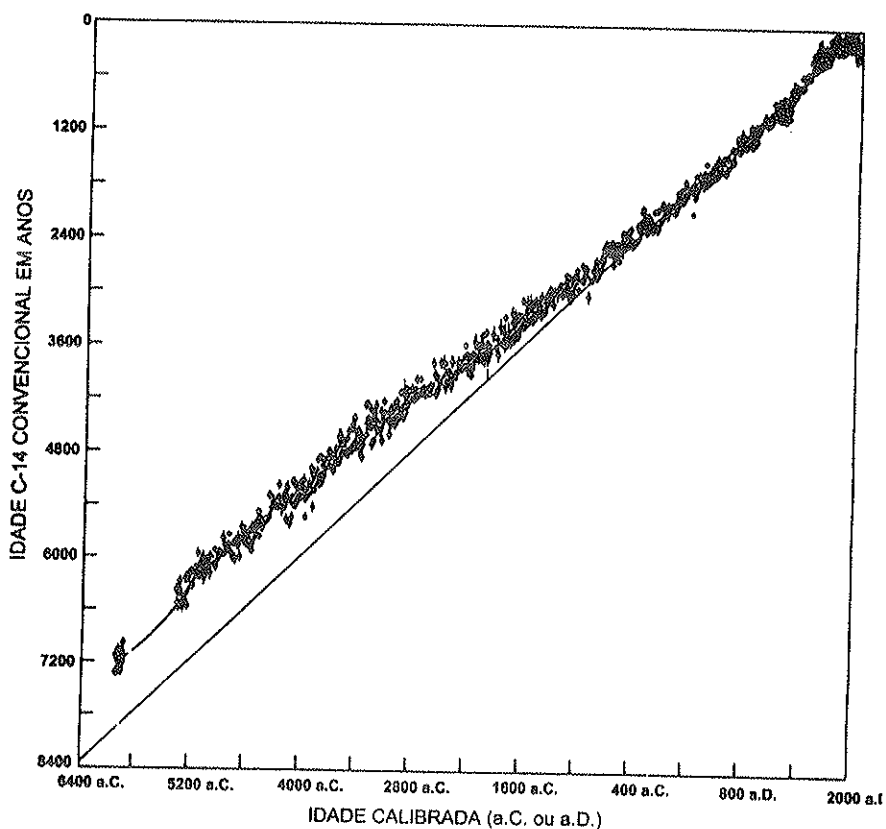


Figura 2.14: Idades convencionais por radiocarbono, comparadas com idades calibradas por dendrocronologia e referentes ao calendário gregoriano (cf. Delibrias, 1985)

Conforme esta figura, as idades radiocarbônicas de até cerca de 400 a.C. ou cerca de 2.400 a.p. mostram-se relativamente concordantes com a calibrada por

dendrocronologia. A partir de cerca de 2.400 a.p. a discordância vai se acentuando de forma bem visível até cerca de 4.200 a.p. (as idades por ^{14}C resultantes sendo sempre mais jovens). A partir de 4.200 a.p., até cerca de 7.200 a.p. as idades radiocarbônicas mostram-se cerca de 700 anos mais jovem.

A forma convoluta da curva de calibração, com a presença de numerosas ondulações com comprimentos de onda de 100-300 anos, que não é claramente perceptível na figura 2.14, introduz ambigüidades na datação por ^{14}C em muitos intervalos, uma vez que uma simples idade por radiocarbono pode corresponder a mais do que uma idade histórica. Estas ambigüidades podem ser, às vezes, removidas aplicando-se restrições históricas. Alternativamente, elas podem ser contornadas na datação de madeira, caso a amostra contenha mais de 50 anéis de crescimento. Esta seqüência de anéis forma então uma pequena curva de calibração "flutuante" que pode ser justaposta à curva de calibração conhecida para uma determinada região, fornecendo uma faixa de tempo muito mais precisa na amostra de madeira (Suess & Strahm, 197) conforme acha-se ilustrado na figura 2.15.

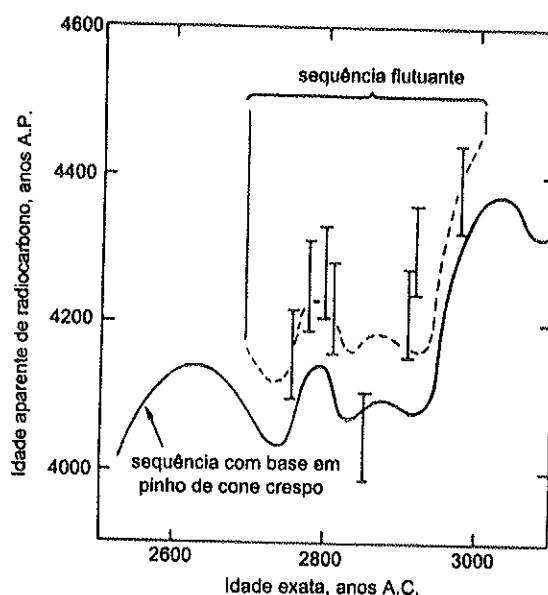


Figura 2.15: Comparação entre idades ^{14}C de uma amostra de madeira e a curva de calibração, para mostrar a aplicação da "curva comparada" ou técnica de justaposição. A linha pontilhada é a curva proposta para os dados medidos, mostrados com as barras de erros. Cf. Suess e Strahm (1970).

Esta técnica é cara - requer pelo menos 5 idades de alta precisão para

comparação das curvas - mas é capaz de obter idades com exatidão comparável à dendrocronologia (reduzindo a incerteza de centenas de anos para dezenas) e idades com resolução suficiente para responder questões relacionadas à rapidez das taxas de mudanças no clima e na vegetação. Dados muito mais exatos são possíveis se a cronologia flutuante vier de uma área geograficamente próxima à cronologia de calibração e de mesmo padrão climático, tendo, portanto, variações de crescimento similar.

Em suma, as variações observadas não podem ser expressas em termos de equações matemáticas que permitam a conversão de idades por ^{14}C para idades do calendário. O que se utiliza atualmente são várias curvas de calibração empírica estabelecidas com grande precisão, em que se usou uma série de madeiras de idades conhecidas por dendrocronologia. Ferguson (1970), por exemplo, estabeleceu princípios para uma cronologia "mestre" ao escolher vários *Pinus longaeva* (designados anteriormente como *Pinus aristata*), ainda vivos, e 17 espécies mortas da região de White Mountains (Califórnia) que retrocede para além de 7.000 a.p. (figura 2.16).

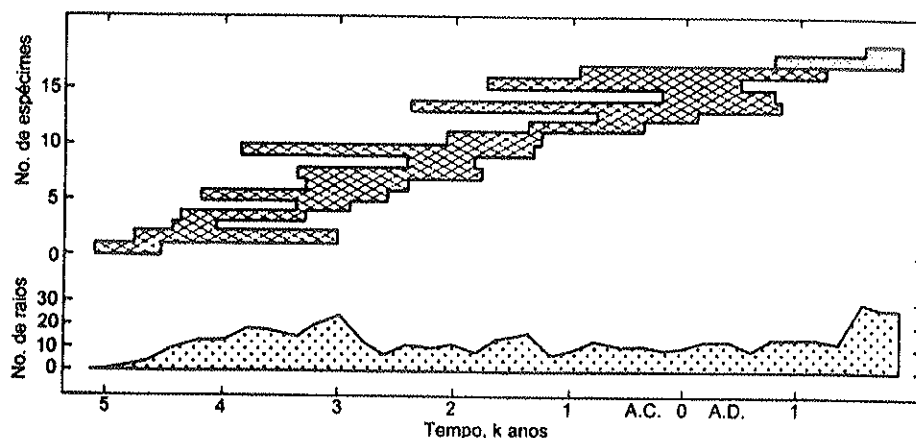


Figura 2.16: Cronologia "mestre" baseada em anéis de crescimento de árvores vivas e de espécies mortas de pinho de cone crespo (*bristlecone pine*) com faixas de idade em sobreposição. O gráfico superior mostra a faixa para cada espécie. O gráfico inferior mostra o número total de anéis (*radii*) a partir do qual derivaram os dados brutos. Cf. Ferguson (1970).

Este princípio norteou a elaboração de várias curvas de calibração (e.g. Stuiver e Pearson, 1986; Pearson e Stuiver, 1986; Pearson et al. , entre outros) que se acham publicados no *Radiocarbon* de 1986 (v. 28, n.2B). Curvas de calibração mais precisas aparecem ainda publicadas (e.g. Stuiver & Pearson, 1993; Pearson e Stuiver, 1993; Pearson et al. 1993) no *Radiocarbon* de 1993, v.31 N.3. De forma descontínua (técnica de sobreposição, comparação ou "flutuante") e com base em carvalho europeu, conforme mencionado anteriormente, a calibração foi estendida até 11.438 a.p. (Kromer e Becker, 1993). É importante notar que estes 11.438 anos atrás, contra o alcance de mais de 40.000 anos propiciado pela metodologia do ^{14}C , representam menos de 30%. A razão é que para idades além deste limite, não existem outras metodologias seguras como aquela propiciada pela dendrocronologia. Um exemplo de calibração acha-se ilustrada na figura 2.17, de Pearson e Stuiver (1993). Uma idade de 4.300 a.p. por radiocarbono corresponderia a cerca de 2.910 a.C. A precisão e a exatidão desta idade real ou calibrada, sempre é bom frisar, depende da qualidade dos resultados experimentais obtidos pelo laboratório.

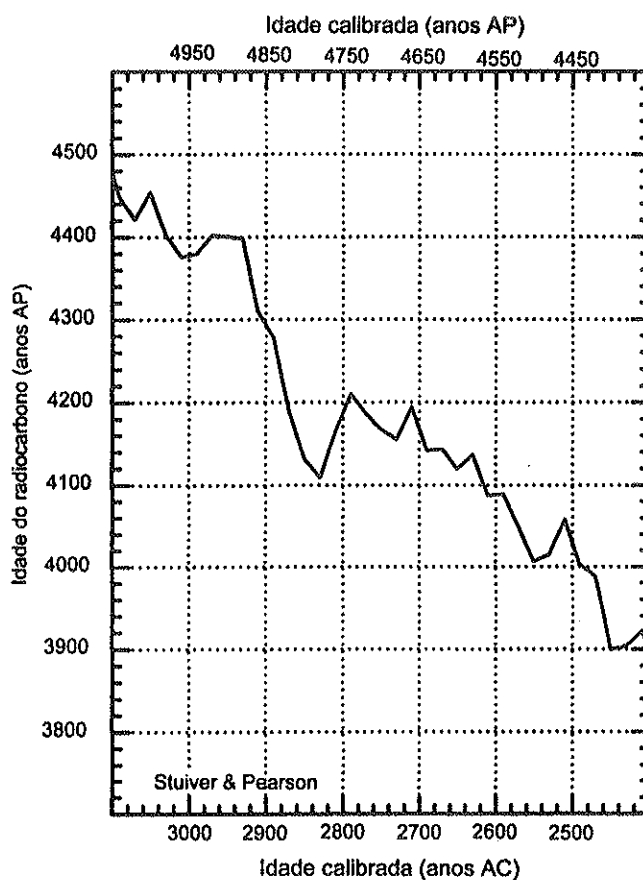


Figura 2.17: Curva de calibração de Stuiver e Pearson (1993) em que o efeito da calibração para idades por radiocarbono de 4.120 ± 50 a.p. e 4.100 ± 50 a.p. pode ser

melhor avaliado. Idades reais podem estar em qualquer parte na faixa de 4.790 a.p. e 4.580 a.p. e, portanto, uma ou outra amostra pode ser pelo menos 300 anos mais velha que a outra, não sendo contemporâneas como sugeridas pelas idades calculadas.

Calibrações precisas deste tipo permitem, por exemplo, estimar a atividade devida a ^{14}C no passado histórico, pelo menos, até cerca de 11.400 anos a.p. Um exemplo que abrange até cerca de 8.000 a.C. (10.000 a.p.) é apresentado na **figura 2.18**, devida a Stuiver et al.(1991), em que as atividades foram baseadas não só a partir de madeiras, mas também de varves e amostras sazonais lacustres.

Em outras situações, como pode ser inferido da mesma **figura 2.17**, duas idades precisas por radiocarbono de 4.120 ± 50 a.p. e 4.100 ± 50 a.p., que poderiam parecer concordantes e materiais contemporâneos, podem ser discordantes em até cerca de 210 anos, em face da não univocidade e da forma convoluta da curva de calibração para idades por radiocarbono, entre cerca de 4.110 e 4.200 a.p.

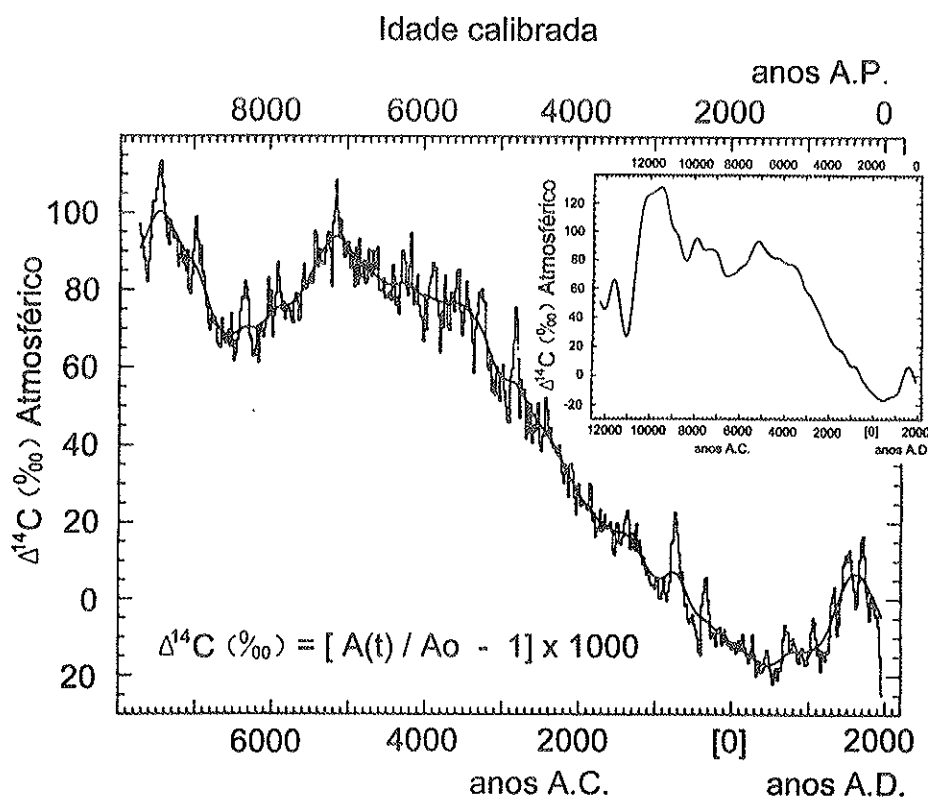


Figura 2.18: Variação da atividade do ^{14}C na atmosfera conforme estimado por Stuiver et al. a partir de fontes baseadas em madeiras, amostras lacustres e varves. O desvio de $\pm 100\%$ representa quase 1.000 anos. Estes resultados sugerem flutuações de cerca de 500 anos no início da era pós glacial e de 1.000 anos durante o Alleröd (Stuiver et al., 1991).

II.6.1.5 Calibração com séries do urânio

Estudos em sedimentos sazonais de lagos (e.g. Tauber, 1970) ou testemunhos de gelo (*ice cores*, e.g. Hammer et al., 1986) vêm sendo desenvolvidos a fim de estender a calibração da escala de ^{14}C além do limite da dendrocronologia. Entretanto, estes métodos usualmente envolvem longas interpolações entre pontos datados, baseados na estimativa de sedimentação ou taxas de precipitação e, conseqüentemente, eles não são muito precisos.

Bard et al. 1990 descrevem datação U/Th em corais e a construção de uma calibração (*outline*) até 30ka. Este método foi usado para assinalar idades absolutas de corais de Barbados, previamente analisados por ^{14}C . Em vista de incertezas acerca do comportamento em sistemas fechados para carbonatos, o método foi testado, analisando-se amostras com idades menores do que 10.000 anos e resultou idades com boa concordância com a escala de tempo dendrocronológica, após aplicar uma correção de 400 anos, devido ao equilíbrio de ^{14}C entre os reservatórios da atmosfera e água do mar. Resultados em amostras mais antigas foram apresentados num gráfico de atividade $\Delta^{14}\text{C}$ (relativa à madeira moderna) contra idade U-Th (*figura 2.19*).

Amostras na faixa de 10 a 15 mil anos resultaram atividades expressas em $\delta^{14}\text{C}$ bem dentro dos erros vaticinados com base em dados de força do campo geomagnético. Amostras mais velhas do que 15 mil anos inicialmente deram dados mais dispersos (círculos abertos na *figura 2.19*). Entretanto, análises repetidas de medidas de ^{14}C após lixiviação com ácido forte deram resultados mais consistentes (Bard et al., 1990b, 1993).

Uma outra possibilidade de aferir dados de ^{14}C , além de 10.000 anos, provém do advento de espectrômetros de massa dotados de sistema contador de íons. Análises muito mais precisas e rápidas de razões isotópicas, como $^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$ ou $^{230}\text{Th}/^{238}\text{U}$ obtidas em corais, podem ser convertidas em termos de razões de atividades (Chen et al., 1986; Edwards et al., 1987) e calculadas as idades, cujo alcance pode chegar a além de 500.000 anos, com precisão que rivaliza com a dendrocronologia. Idades de corais com cifras como 180 ± 5 anos ou 845 ± 8 anos, inviáveis por espectrometria α , ou $129,2 \pm 1,4$ ka, inviáveis por radiocarbono e dendrocronologia, foram obtidas, por exemplo, por Edwards et al. (*op.cit.*).

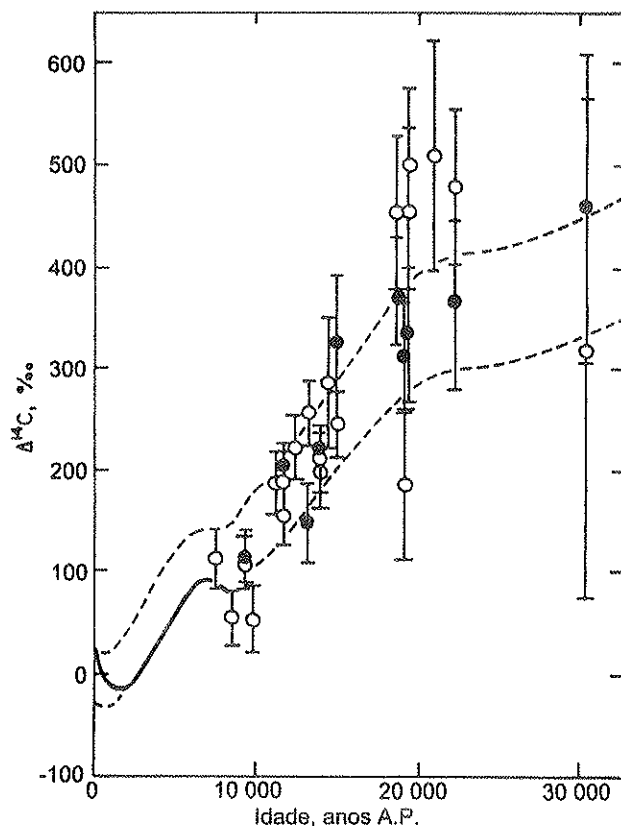


Figura 2.19: Variação da atividade do ^{14}C relativa à madeira moderna expressa em ‰ até 30.000 anos e estabelecida por determinações U-Th em corais. Cf. Bard et al. (1990).

II.6.2 Erros devidos à amostragem

Uma datação pode ser muito precisa, mas não terá valor algum se a amostragem não foi conduzida com critério científico. Os erros associados à amostragem podem ser basicamente de duas naturezas distintas: a primeira de caráter mais grosseiro, podendo ser de origem humana ou promovida pela natureza, enquanto um outro seria devido à contaminação. Ambos conduzem a erros ou fornecem idades discordantes, mas nem sempre podem ser suspeitados de imediato.

II.6.2.1 Discordância entre evento e idade

Discordância entre evento e idade da amostra é provavelmente o erro mais

comum. Isto engloba erros puramente humanos tais como troca de código de amostra, troca de amostra, enganos de manipulação no laboratório etc. que, em grande parte, podem ser descobertos e remediados. Existe, entretanto, um outro tipo de discordância significativa. Muitas vezes a hipótese de que o material coletado é contemporâneo ao evento estudado é estabelecida sem que seja possível encontrar alguma evidência. Neste caso, algumas observações durante a coleta de amostra (tais como: verificar se a amostra permaneceu *in situ*, não foi perturbada ou contaminada, verificar se o nível em que se encontra a amostra está bem definido, estratificado, não sofreu alterações, misturas ou inversões de horizontes devido à atividade humana ou um fenômeno natural como surgimento ou desaparecimento de rios, lagos, oceanos, terras, etc.) poderão ser importantes na interpretação dos resultados finais.

No caso de estudos arqueológicos, a datação por radiocarbono indica somente a época em que um material de origem orgânica viveu e não quando ele foi utilizado. A contemporaneidade ou não do material vai depender de inúmeros fatores externos que envolvem uma percepção cuidadosa durante as escavações, conhecimentos do povo estudado, condições climáticas da região naquela época e assim por diante. Como idades únicas são sempre difíceis de serem interpretadas, é recomendável a coleta de mais de uma amostra de um único horizonte e, se possível, de materiais diferentes. A data obtida poderá indicar a idade máxima possível da amostra.

II.6.2.2 Contaminação ambiental

A contaminação de amostras pode ocorrer de duas maneiras distintas:

- 1- apenas em âmbito isotópico, e
- 2- por presença de material estranho.

No primeiro caso seriam exemplos: contaminações decorrentes de trocas isotópicas entre amostras contendo carbonos de atividades distintas, fracionamento isotópico (perda ou ganho preferenciais do isótopo de ^{14}C) e contaminações por outros radioisótopos que são assuntos específicos da físico-química. Em termos gerais, não são relevantes nesta discussão, pois seus efeitos podem ser reconhecidos e medidos ou negligenciados. Alguns problemas relacionados ao fracionamento isotópico serão comentados posteriormente.

O segundo tipo de contaminação, muitas vezes mais difícil de ser reconhecido, é aquele, por exemplo, devido à intrusão mecânica, tais como: penetração de pêlos de

raízes na amostra, recristalização e deposição de carbonatos externos no interior de uma amostra porosa e deposição de compostos orgânicos sobre a amostra ou no seu interior.

Detalhes sobre o ambiente químico, biológico e geológico da amostra são importantes, pois a contaminação pode ser eliminada no laboratório de ^{14}C através de pré-tratamentos adequados. Estes pré-tratamentos, constituem uma prática padrão comum em todos os laboratórios, mas não são infalíveis e, para amostras porosas como os ossos ou de baixo conteúdo de carbono como em solos, a validade de tais procedimentos e respectivos resultados costumam ser objeto de muitas discussões.

Por outro lado, a contaminação pode ocorrer durante o manejo e preparo da amostra pelo *staff* do laboratório. Entretanto, todo laboratório de datação está ciente da possibilidade de tal contaminação e, assim, em constante controle para que isso não ocorra.

Existe ainda uma possibilidade diferente de contaminação da amostra durante o seu armazenamento. Tal contaminação afeta principalmente carbonatos armazenados durante longo tempo em frascos plásticos, podendo ocorrer difusão de CO_2 atmosférico. Este problema específico muitas vezes não é observado, mas informações sobre o armazenamento da amostra devem ser fornecidas ao laboratório para que se possa checar uma possível constatação de problemas deste tipo.

Contaminações também podem ocorrer durante a coleta e muitas vezes por descuido humano, tais como: manuseio excessivo da amostra, intrusão de matéria orgânica carregada pelo vento, tabaco, cigarro, material de embalagem e de registro, graxa, óleo e gasolina em ferramentas de aço, que deveriam estar sempre limpas para tais aplicações, materiais estranhos em ferramentas sujas pelo uso inadequado em outras partes do local de coleta, lascas de madeiras e plásticos em materiais de embalagem usadas para proteger espécimes mais delicadas; álcool, formaldeído, repelente de inseto, cosméticos e cabelos, fibras de escovas usadas para retirada de poeiras, sabão, detergentes e assim por diante.

II.6.2.2.1 Efeitos da contaminação

É muito raro amostras soterradas apresentarem contaminações apreciáveis (de vários porcentos) e serem indetectáveis. Idades obtidas por radiocarbono em amostras mais jovens do que 20.000 anos têm uma probabilidade muito grande de estarem

corretas. Amostras com 25.000 anos ou mais são mais críticas e devem ser submetidas a um teste mais rigoroso para verificar se não existe contaminação ou se ela foi removida. Nestas amostras, a habilidade e experiência tanto do coletor quanto do *staff* do laboratório são muito importantes para a validade ou não dos dados obtidos. Apesar de existirem idades reais e comprovadas de 35.000 anos muitas das idades publicadas devem ser consideradas como mínimas possíveis devido à problemas de contaminação, cujos efeitos aparecem na tabelas 2.10 e 2.11:

Idade da Amostra	Idade aproximada após contaminação por Carbono Moderno			
	1%	5%	20%	50%
5.000	4.950	4.650	3.700	2.100
10.000	9.800	9.000	6.800	3.600
20.000	19.100	16.500	10.600	5.000
30.000	27.200	21.200	12.200	5.400
100.000	37.000			

Tabela 2.10: Efeito da contaminação por carbono moderno em uma amostra de idade conhecida.

É o tipo mais provável de contaminação encontrado em espécimes arqueológicos. Contaminações, no entanto, por carbono fóssil mais antigo também são muito prováveis.

Idade da Amostra	Idade aparente após contaminação por Carbono Antigo			
	5%	10%	20%	50%
500	900	1.300	2.200	6.000
5.000	5.400	5.800	6.700	10.500
10.000	10.400	10.800	11.700	15.500
20.000	20.400	20.800	21.700	25.500

Tabela 2.11: Efeito da contaminação por carbono antigo em uma amostra de idade conhecida.

É possível observar que quanto mais próximas forem as idades da amostra e seus contaminantes, menos significativo é o erro. Uma análise mais detalhada do grau de contaminação também pode ser feita com o auxílio da figura 2.20, onde: f_c = fração moderna do contaminante;

f_s = fração moderna da amostra pura;

f_m = fração moderna da amostra contaminada ou misturada;

p = fração da contaminação, e:

$$p = (f_s - f_m) / (f_s - f_c) = (\%M_s - \%M_m) / (\%M_s - \%M_c) \quad (2.18)$$

Como quase sempre conhecemos f_m , o valor medido da amostra e às vezes, por separação química (e.g. extração de celulose da madeira) podemos obter uma estimativa razoável de f_s bem como supor quais os contaminantes presentes e o possível grau de contaminação, o gráfico abaixo ($IDADE_m - IDADE_s$) vs. ($IDADE_c - IDADE_s$) permite testar estas suposições para vários graus de contaminação. Se $r = f_c / f_s$, então:

$$\text{no eixo y: } IDADE_m - IDADE_s = \text{Erro} = -8.033 \ln(1 + p(r-1)) \quad (2.19)$$

e

$$\text{no eixo x: } IDADE_c - IDADE_s = -8.033 \ln r \quad (2.20)$$

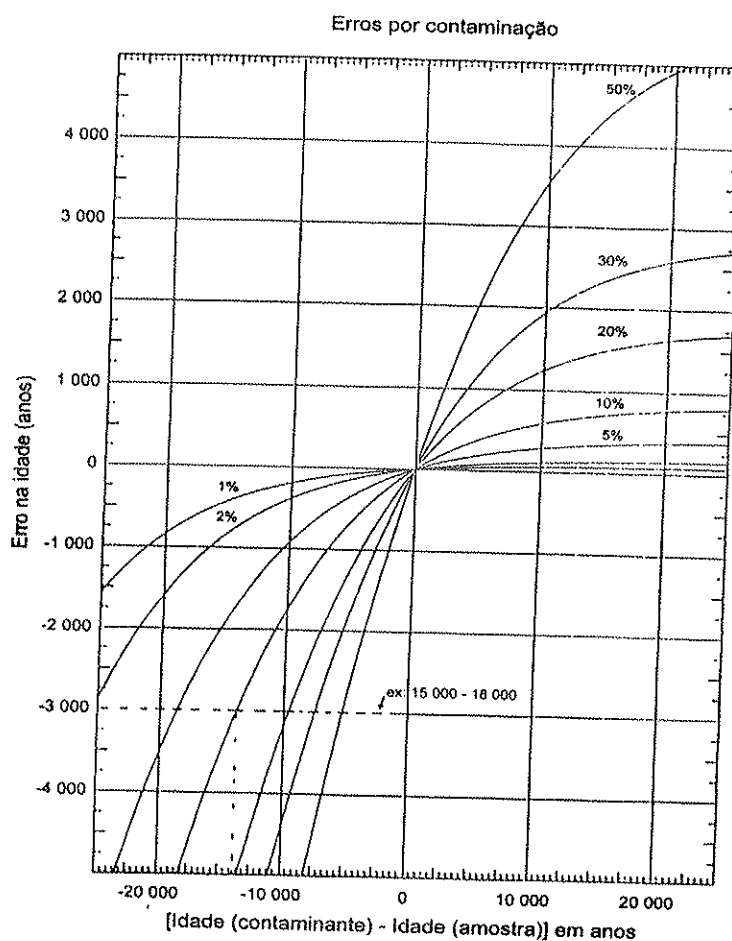


Figura 2.20: Exemplo do efeito da contaminação de amostra no cálculo da idade.

Para o exemplo da figura 2.20 a idade medida em uma amostra de madeira foi 15.000 anos a.p. e 18.000 anos a.p. uma subsequente determinação da celulose. Se tomarmos 18.000 como $IDADE_s$:

$$IDADE_m - IDADE_s = 15.000 - 18.000 = -3.000$$

A linha (descontínua) horizontal para o intercepto -3.000 intercepta a curva 10% (por ex.) no eixo x o valor de -13.750 então:

$$IDADE_c - 18.000 = -13.750, \text{ portanto:}$$

$$IDADE_c = 4.250.$$

Rearranjando a equação original:

$$IDADE_c = 8.033 \ln \{ [(f_m - f_s)/f_c] + f_s \} \quad (2.21)$$

onde qualquer $f = 1 / \exp (IDADE/8.033)$

Capítulo III

PROCEDIMENTOS EXPERIMENTAIS

Como procedimentos experimentais, iremos subdividir em três partes interligadas: coleta e preparação de amostras, procedimentos estatísticos e cálculos.

III.1 Coleta de amostras e preparação

No capítulo anterior enfatizamos os diversos tipos de erros que podemos incorrer no desenvolvimento de uma pesquisa. Entre os erros de natureza não estatística, certamente os erros de natureza amostral, de difícil quantificação, devem ser levados em conta e evitados da melhor forma. Os procedimentos adequados para coleta de amostras, de certa forma também abordados anteriormente, variam conforme o tipo de amostra e nem sempre podem ser aplicados criteriosamente. É o caso do carbono dissolvido em águas subterrâneas que pode ser formado por pelo menos dois componentes totalmente antagônicos; carbono de origem atmosférica com atividade residual ou não e, ainda, um outro, "morto", de dissolução de carbonatos, por onde a água percolou. Da mesma maneira, certas frações orgânicas extraídas de solos, especialmente as superficiais, podem ser formadas por carbonos de gerações distintas, inclusive da era nuclear.

Procedimentos padrões quanto à coleta adequada acham-se descritos no livro de Geyh e Schleicher (1990), que, com algumas adaptações, resumiremos logo abaixo.

A preparação de amostras também é de fundamental importância. Conforme vimos no capítulo anterior, materiais antigos podem ser drasticamente afetados pelo carbono moderno e uma parte pode ser oriunda durante a preparação da amostra adequada para a determinação da atividade devida a ^{14}C . Fracionamentos podem ocorrer também durante a síntese ou preparação de gases de contagem.

III.1.1 Águas subterrâneas

O carbono encontrado em águas subterrâneas está na forma de CO_2 ,

principalmente como HCO_3^- . Na água de chuva, o conteúdo de CO_2 é bastante baixo, cerca de 6 mg de CO_2/L , mas na água subterrânea é muitas vezes maior. Pode ser explicado pelo alto conteúdo no ar do solo (até a ordem de 3% em volume) decorrente de respiração, através de raízes de plantas e decomposição de matéria orgânica recentemente morta, em que a atividade pode ser considerada como sendo de 100%, ou seja, igual ao carbono moderno (abreviadamente 100 pMC) e $\delta^{13}\text{C} = -25\text{‰}$. Estas duas fontes de CO_2 são dissolvidas pela água de chuva, juntamente com o CO_2 proveniente da dissolução de carbonatos marinhos e fósseis (neste caso, $A = 0$ pMC e $\delta^{13}\text{C} = 0\text{‰}$) e incorporadas à água subterrânea na forma de bicarbonato conforme abaixo:



No modelo proposto por Münich (1957, 1968) que envolve carbono inorgânico total dissolvido (TDIC) na água, a atividade A_0 , após estabelecido o equilíbrio entre o CO_2 e carbonato (admitindo um fracionamento ε de cerca de -9‰) considerando-se um sistema fechado, é assumido como :

$$A_0 = ([\text{HCO}_3^-] + [\text{CO}_2]) / (2[\text{HCO}_3^-] + [\text{CO}_2]) \cdot 100 = \delta^{13}\text{C}_{\text{TDIC}} / (\delta^{13}\text{C} - \varepsilon) \cdot 100 \quad (3.1)$$

onde:

$[\text{HCO}_3^-]$ e $[\text{CO}_2]$ são concentrações molares de HCO_3^- e CO_2 . (Wendt et al., 1967) assumem $[\text{CO}_2] = k [\text{HCO}_3^-]^3$, onde k é uma constante que depende da temperatura.

De acordo com a equação acima, A_0 para a água subterrânea regenerada e após equilíbrio isotópico ficaria numa faixa entre 55 a 65 pMC, o que corresponde a uma correção devida a reservatório de -4.500 a -3.500 anos. Este modelo acima tem sido objeto de muitas discussões, principalmente relacionadas a este valor inicial de A_0 , dados os processos geoquímicos de difícil avaliação, que deve variar de local para local. Por exemplo, CO_2 de zona insaturada (i.e., sistema aberto), pode influir na premissa (Wendt et al., 1967; McKay et al., 1986), da mesma forma que o acúmulo de ^{14}C nas superfícies de partículas de carbonatos, na superfície de solos durante as estações quentes (Geyh, 1972; Salomons e Mook, 1976) ou alterações no $\delta^{13}\text{C}$ por ações bacterianas (Chapelle et al. 1986). Estes possíveis fatores fazem com que os A_0 sugeridos ou calculados fiquem entre 50 até 85 pMC. Devido às dificuldades práticas, muitas vezes esse valor inicial é estimado por processos um tanto empíricos. Uma das formas de se obter interpretações mais realistas é a de utilizar dados de mais de um isótopo na mesma amostra (Geyh, 1972). Um pré-requisito para tal interpretação seria

a de analisar uma água de idade e composição de carbono conhecida (Egboka, 1985). Assim, águas oriundas de dois ou mais aquíferos distintos não seriam adequadas.

Em função desses processos hidrogeoquímicos e hidrodinâmicos pode-se avaliar o quanto é difícil interpretar os dados de ^{14}C de águas subterrâneas. Deve-se reunir o máximo de conhecimentos sobre a geologia da área, dados sobre o passado climático (influência ou não da última glaciação) e até tipo(s) de vegetação da área de estudo.

Seria quase desnecessário frisar que o CO_2 extraído de águas subterrâneas, através de poços tubulares profundos, deve refletir da melhor forma possível as condições de equilíbrio preconizadas no modelo de Münnich, sugeridos também por outros e referenciados por Geyh (1990). Primeiramente, águas de poços não explorados por longo tempo (estáticas que, por este fato, estariam em condições não realísticas) não devem ser estudadas e, secundariamente, as extrações de CO_2 devem ser processadas adequadamente, no próprio local. Além da grande quantidade necessária de água para a extração, podem ocorrer dissoluções com CO_2 atmosférico e trocas isotópicas que descaracterizariam a amostra, caso os procedimentos fossem efetuados em laboratório. As instruções e os procedimentos adequados para extração *in loco* de CO_2 aparecem no Anexo 1.

III.1.2 Arqueologia e paleobotânica

Entre os materiais datáveis neste campo de pesquisa citamos: carvões e madeiras encontrados em sítios arqueológicos (soterrados, na maioria das vezes), carapaças de moluscos (de sambaquis por ex.) e turfas. Materiais soterrados, em que se deve incluir conchas ou carapaças, devem ser coletados em terrenos não perturbados estratigraficamente. Tais dificuldades são, por exemplo, descritas por Waterbolk (1983) e Willkomm (1983), entre outros. No caso específico de turfas, diferentes correções de reservatório devem ser utilizadas, dependendo do tipo de turfa. As turfas, resultantes do processo de incarbonização, têm como produtos originais substâncias vegetais de ambientes variados que devem ser conhecidos ou avaliados. Da mesma forma, as carapaças de moluscos e conchas, utilizadas nos estudos de variação eustática do nível marinho, devem ser examinadas quanto ao tipo de terreno, especialmente no que tange à possibilidade de terem sido transportadas após a deposição.

III.1.3 Glaciologia e paleoclimatologia

Geleiras polares ou de altas montanhas sempre apresentam CO₂ ocluso (Oeschger et al. 1977; Andree et al. 1984). As idades radiocarbônicas obtidas são muitas vezes confrontadas com escalas de tempo derivadas com base em modelos estabelecidos nas propriedades reológicas do gelo (ex. Johnsen et al. 1972; Hammer et al. 1978). As quantidades de gelo requeridas são grandes, dependendo da técnica de determinação da atividade do CO₂ ocluso. No mínimo, são dezenas de quilos de gelo, que devem ser devidamente guardados em refrigeradores, até a extração do CO₂, ou seja, descongelamento controlado sob vácuo, seguido de separação da água. A própria água descongelada, por sua vez, pode ser utilizada para obter determinações do tipo δD e $\delta^{18}O$ para inferir conclusões de caráter paleoclimatológico. Com relação à coleta, dependendo do volume de gelo necessário, as dificuldades logísticas podem ser maiores nas altas montanhas do que na regiões polares. As atividades brasileiras restringem-se praticamente àquelas propiciadas através do Navio de Apoio Oceanográfico (NApOc) "Ary Rongel", de propriedade da Marinha do Brasil, que substituiu o NApOc "Barão de Teffé" a partir da missão chamada Operação Antártica XIII (1994/1995). Historicamente, todos os anos, durante o início de verão, tem havido missões científicas na região antártica, designadas PROANTAR, promovidas pela Comissão Interministerial para os Recursos do Mar (CIRM), que conta, inclusive, com uma subsecretaria própria. Pelo menos nas duas últimas missões tem sido registrada a participação de pesquisadores da UFRGS, com especialização no campo da glaciologia.

III.1.4 Solos

Praticamente todos os tipos de solos do planeta apresentam carbono nas suas mais diversas formas. Os solos equatoriais e tropicais, áreas de vegetação rica e alta pluviosidade, são ricos em conteúdo orgânico, principalmente na forma de ácidos húmicos e fúlvicos, além de CO₂ de respiração das plantas. No entanto, a datação de solos através de CO₂ extraído de diferentes frações ou substâncias orgânicas deve ser processada com extrema cautela e com conhecimentos prévios do solo ou do terreno a ser estudado. Vários trabalhos tratam dos problemas de datação de solos (e.g. Campbell et al. 1967; Geyh et al. 1971; Mathews, 1985; Gouveia et al. 1998). Dentre os

cuidados, devemos enfatizar que o carbono das partes mais superficiais são, obviamente, aquelas mais afetadas por ações antropogênicas (solos revolvidos ou transportados, presença de fertilizantes à base de calcários e influência maior de ^{14}C nuclear, como exemplos) e através de organismos escavadores (e.g. vermes) que promovem não só, transporte de materiais, mas também maior penetração de CO_2 atmosférico, em decorrência de melhor aeração. Assim, as datações devem ser processadas em materiais separados de uma profundidade além destas influências.

Quanto ao material a ser estudado, o melhor é, indubitavelmente, carvão encontrado *in situ*, o que nem sempre é possível. A alternativa melhor é representada pela fração humina (Gouveia et al., op. cit.) separada quimicamente, que seria a fração orgânica mais resistente no solo. Neste mesmo trabalho, a validade é aferida com determinações efetuadas em carvões encontrados em diversas profundidades. Os dados obtidos na fração humina chegam a aproximar da esperada e inferida em carvões. Em contraste, determinações efetuadas em carbonatos de solos pedogênicos de regiões áridas parecem fornecer idades maiores do que obtidos por outros métodos ou materiais (Williams e Polach, 1969). As possíveis causas seriam devidas a evaporação de água subterrânea fóssil (Netterberg, 1978) e subsequente diagênese (Blumel, 1982).

Em relação a cuidados e técnica de coleta de solos, quantidade e separações de carbono ou frações orgânicas, recomendamos, adicionalmente, as dissertações de mestrado elaboradas por Valencia (1993) e Gomes (1995).

III.1.5 Espeleotemas

Espeleotemas, um nome genérico para estalagmites, estalactites e outras concreções calcárias constituem materiais datáveis pela técnica do radiocarbono. Vários estudos aparecem relacionados por Geyh (1990), enquanto aspectos teóricos relacionados à geoquímica isotópica de espeleotemas aparecem no trabalho de Hendy (1971).

Dentre os espeleotemas, as estalagmites fornecem em geral idades mais realistas, desde que sejam maiores do que 1.000 anos, devido a efeito de reservatório. Entretanto, as amostras devem ser coletadas ao longo do eixo de crescimento e não radialmente. As idades de estalactites são estimativas grosseiras, visto que podem crescer também horizontalmente.

Os cuidados adicionais nas amostras a serem analisadas geralmente prendem-se a possíveis recristalizações, trocas isotópicas e precipitação de carbonato mais moderno preenchendo poros e eventuais rachaduras. Estas causas explicariam as idades aparentes, bastante jovens, obtidos por Geyh e Hennig (1986) em espeleotemas pleistocênicos.

III.1.6 Outros materiais

Entre outros materiais datáveis pela metodologia radiocarbônica citaríamos aqueles associados a ambientes marinhos, ou seja, pertencentes ao campo da oceanografia, além de outros materiais não muito clássicos do âmbito da biologia, ecologia ou ciência ambiental onde enfim, exista CO₂ ou material carbonoso.

Na oceanografia, o método do radiocarbono é mais eficazmente utilizado como um traçador de processos oceânicos de médio prazo, como no estudo de cadeias alimentares, correntes marinhas, processos hidrodinâmicos etc. As datações em carbonatos de origem marinha, na maioria dos casos, têm fornecido resultados não confiáveis (Geyh, 1979) pelas mais diversas razões, entre as quais estariam silicificação, recristalização diagenética, variações na distribuição de ¹⁴C devidas à circulação oceânica, tempos de residência distintos entre os vários reservatórios geofísicos etc. A coleta de materiais na oceanografia, requer também cuidados específicos e, principalmente, navios oceanográficos adequadamente instalados para propósitos científicos, especialmente quando envolve coleta de materiais. Trata-se de missões custosas, envolvendo, em geral, mais de um país, assim como pesquisadores de várias especialidades. Dependendo do tipo de material a ser recolhido e da profundidade, os mesmos devem estar equipados com dispositivos, desde mais simples, como garrafas de Nansen, até equipamentos especiais de perfuração. Neste aspecto, citaremos alguns projetos governamentais, ou não, como aqueles empreendidos no século passado através da Expedição Challenger (1872-1876), e vários neste século, após o término da Segunda Guerra Mundial, estimulados por um projeto de envergadura internacional nos anos de 1957/1958, que se chamou Ano Geofísico Internacional. Mais de 50 países colaboraram no estudo do planeta, incluindo-se o oceano. A Comissão Oceanográfica Internacional continuou a estimular estudos e expedições conjuntas. Constam entre estas a Equalant (Estudo do Atlântico Tropical), a expedição do Oceano Índico, o estudo combinado no Mar Caribe e outros,

um pouco mais recentes e específicos, como Projeto Mohole e Deep Sea Drilling Project (DSDP).

Entre outros materiais destacaríamos ainda: colagênio de dentinas, caracóis terrestres (Tamers, 1970; Goodfriend & Hood, 1983), CO₂ como poluente em áreas industriais (Currie et al., 1983 e 1984; Otlet et al. 1983), metano e suas fontes, como poluentes (Lowe et al., 1987), pólenes (Mensing e Southon, 1999) etc.

III.2 Procedimentos estatísticos

O tratamento de dados adotado baseou-se em manuais técnicos de 1965 do Laboratório de Radiocarbono - ANU (Australian National University) elaborados por H. Pollach, S. Robertson e J. Golson. Uma certa adaptação foi necessária uma vez que os procedimentos se aplicam a dados gerados por espectrometria de cintilação líquida e os resultados obtidos neste trabalho foram provenientes de uma minicâmara proporcional de 80 mL. Os procedimentos descritos consistem em relacionar uma série de contagens acumuladas em intervalos específicos de tempo e sob determinadas condições à atividade relativa ao ¹⁴C (emissão β⁻) em termos percentuais (porcentagem moderna de radiocarbono - pMC) acompanhado de sua incerteza ou a um valor transformado correspondente à idade ¹⁴C (em anos a.p.) considerando-se uma cinética de 1ª ordem descrita pela equação do decaimento radioativo com a respectiva incerteza. Uma vez que, tanto a fração moderna de radiocarbono quanto as idades ¹⁴C dependem apenas da razão entre atividades, e não da taxa de desintegração individual, o qual requer uma estimativa precisa da eficiência de contagem do sistema contador, é necessário somente que A₀ (atividade inicial pressuposta da amostra: representada pelo padrão NBS) e A_s (atividade residual da amostra) sejam medidas em condições idênticas. Estas condições não precisam ser conhecidas com precisão, entretanto, a estabilidade do contador, bem como a figura de mérito, devem ser cheçadas. É preciso ainda determinar a contagem devido ao ruído de fundo do sistema contador para ser descontado das contagens brutas obtidas para amostra e padrão.

III.2.1 Estatística do processo de desintegração radioativa

Uma análise estatística fornece estimativas (m , média e s , desvio) da constante

verdadeira ou de parâmetros (μ , σ) associados a uma população infinitamente grande, a partir de uma série finita de medidas de variáveis ou atributos de objetos ou, ainda, indivíduos de uma dada amostra. Entende-se por população o conjunto de indivíduos ou objetos (e.g., quantidade de β^- a ser emitida pelos ^{14}C existentes em 1 g de carbono da amostra), que possuem pelo menos uma variável comum observável (emissão de raios β^-), por amostra de qualquer subconjunto dessa população (e.g., o número de radiações β^- contados por unidade de tempo – minuto - em 1g de carbono da amostra).

III.2.2 Natureza das variações

O tratamento estatístico pode indicar se a série de medidas obtidas apresenta características próprias de uma variação aleatória do material e se os desvios são de natureza estatística ou não.

Qualquer série de medidas correspondentes a uma certa variável, em uma dada amostra, pode estar sujeita a variações de tipo e natureza diversas. Quanto ao tipo, a variação pode ser controlada (sistemática) ou não controlada (aleatória) e, quanto à natureza, pode ser proveniente da própria amostra (material) ou do instrumento de medida.

Variações sistemáticas do material podem ser eliminadas após a definição dos critérios de seleção, para eliminar efeitos consideráveis, provocados por fontes de variação diferentes das consideradas aleatórias.

Variações sistemáticas de medidas ocasionadas por pressão atmosférica, temperatura ambiente, umidade etc., que influenciam instrumentos de medidas devem ser estudadas e corrigidas. Convém lembrar, ainda, que efetuar certas correções pode não ser vantajoso, se o efeito for pequeno quando comparado às demais fontes de variação, e que erros sistemáticos de medidas podem ser confundidos com variações aleatórias, à medida que a sua ordem de grandeza diminui.

Variações aleatórias de medidas, bem como o “ruído de fundo”, devem ser suficientemente precisas e bem menores do que a variação aleatória do material, pois somente assim esta última poderá ser estimada. Muitas vezes, porém, a tentativa de tornar o “ruído” menor do que a variação aleatória do material, por um fator de várias ordens de grandeza, constitui desperdício de tempo e de esforço.

III.3 Distribuições amostrais

A avaliação destas variações é efetuada através do estudo de freqüências dos resultados obtidos, sendo sua distribuição, ou curva, dependente do tamanho da amostra (por ex. $n < 30$ ou $n > 30$, onde n é o número de observações da série de medidas e 30 o número mínimo ou ideal para efetuar o tratamento estatístico) e do evento observado (variável contínua ou discreta), dentre outros fatores.

Dentre uma variedade de curvas ou distribuições amostrais de freqüência possíveis, a distribuição normal ou de Gauss é o conjunto de métodos estatísticos mais aplicado em ciências. Nos estudos estatísticos envolvendo distribuições assimétricas, por exemplo, é necessário considerar dados transformados de forma a obter uma distribuição mais próxima possível da normal.

III.3.1 Distribuição de Poisson

O processo de desintegração nuclear é um fenômeno aleatório caracterizado por núcleos instáveis de ^{14}C que em certos instantes se desintegram emitindo partículas β^- . A quantidade de emissões é fornecida em cpm (contagens por minuto), correspondendo a eventos discretos que ocorrem randomicamente e que se ordenam segundo uma distribuição de Poisson.

Esta distribuição é dependente do número ou quantidade de eventos observados (em cpm). Um dado núcleo instável de ^{14}C de uma amostra pode sofrer desintegração em um intervalo de observação de um minuto ou permanecer sem desintegrar-se durante bilhões de anos. Entretanto, um conjunto ou número muito grande de núcleos instáveis de ^{14}C apresentará sempre um certo número de desintegrações durante intervalos fixos de um minuto de observação. Se for efetuada uma série de observações de um minuto poderá ser observada uma pequena variabilidade nos resultados obtidos em virtude do ^{14}C apresentar uma meia vida muito longa (5.730 anos) em relação ao intervalo de observação (1 minuto).

O valor médio de uma série de contagens N_1, N_2, \dots, N_i observadas nas mesmas condições é dada por:

$$\bar{N} = \sum_{i=1}^n N_i / n \quad (3.2)$$

onde:

\bar{N} é o valor médio dos eventos/pulsos contados;
 n é o número de contagens efetuadas e
 $\sum N_i$ o número total de eventos contados.

Como o intervalo de 1 minuto de contagem nem sempre é suficiente para produzir dados que possam ser tratados estatisticamente (uma vez que depende do tamanho da amostra e de sua atividade), o valor médio de desintegrações por minuto também pode ser obtido aumentando-se o tempo T de contagem, sendo:

$$\bar{N} = N_T / T \quad (3.3)$$

onde:

N_T é o número total de pulsos contados durante o intervalo T (em minutos)

Uma nova contagem efetuada nas mesmas condições poderá diferir do valor médio da série de contagens. A probabilidade, ou não, de ocorrência desta nova contagem N pode ser estimada através da equação que representa o processo de desintegração conhecida como distribuição de POISSON conforme :

$$P(n) = (\bar{N}^n e^{-\bar{N}}) / n! \quad (3.4)$$

onde:

\bar{N} é a média dos pulsos contados;
 e é a base dos logaritmos naturais e
 n é o número total de pulsos contados.

O erro da contagem de uma desintegração radioativa é convenientemente expresso como desvio padrão, ou

$$\sigma_p = (\bar{N})^{1/2} \quad (3.5)$$

onde:

σ_p é definido como desvio estatístico padrão, ou designado, por muitos, também como erro estatístico.

Desta forma, observa-se que, quanto menor o número de contagens, maior o erro estatístico, conforme **tabela 3.1** abaixo, e mais assimétrica a distribuição, isto é, a probabilidade de se obter contagens igualmente distantes, tanto acima quanto abaixo da média, não será a mesma.

N	σ_p	erro estatístico
4	2	50%
10.000	100	1%

Tabela 3.1: Número de contagens e erro estatístico

Entretanto, se o número de eventos for elevado, a distribuição torna-se simétrica e a probabilidade de ocorrer contagens igualmente distantes (em algumas unidades, tanto acima quanto abaixo da média verdadeira) será a mesma. A distribuição se aproxima, portanto, da distribuição normal ou de Gauss:

$$G(N) = \frac{1}{(2\pi \bar{N})^{1/2}} \cdot e^{-\frac{(N - \bar{N})^2}{2\bar{N}}} \quad (3.6)$$

$$\sigma_G = [\sum(N_i - \bar{N})^2 / (n - 1)]^{1/2} \quad (3.7)$$

onde:

\bar{N} é o valor médio da série de pulsos contados;

N é uma dada taxa;

e é a base dos logaritmos naturais e

σ_G é o desvio padrão.

O Erro, a menos que seja estabelecido de outra forma, é representado por um desvio padrão (1σ). Se um número infinitamente grande de medidas for analisado para uma única amostra,

68 % das medidas devem estar no intervalo 1σ

95 % das medidas dentro de 2σ , e

99,7% das medidas dentro de 3σ

Nenhum alargamento nos limites poderá dar 100% de certeza e, portanto, uma única data histórica nunca poderá ser obtida independente do número de vezes e do número de amostras medidas. Em todos os casos, as datas estabelecidas somente inferem os limites de idades de um dado local, pois o que foi realmente determinado é a idade por radiocarbono do material orgânico da amostra.

Como na prática é impossível se obter um número infinitamente grande de medidas mas, em geral, somente 1 ou 2 e excepcionalmente 3 ou 4 qualitativamente é:

Pouco provável que o valor verdadeiro esteja dentro de 1σ ;

Provável que o valor verdadeiro esteja dentro de 2σ ;

Altamente provável que esteja dentro de 3σ

Nenhum refinamento de técnica ou equipamento afetará esta lei básica, podendo não ser contraditória a existência de um intervalo em uma série de medidas

que não se sobreponha aos outros.

III.3.2 Distribuição χ^2

A transformação da série de dados em termos de χ^2 onde:

$$\chi^2 = [\sum N_i^2 - (\sum N_i)^2/n] / \bar{N} \quad (3.8)$$

é conhecida como distribuição Chi-quadrado, que permite analisar a aleatoriedade dos dados obtidos. Valores muito alto de χ^2 sugerem a existência de ruídos aleatórios sendo contados. Valores muito baixos indicam a ocorrência de ruídos regulares sendo contados.

A distribuição χ^2 depende do grau de liberdade (tamanho da amostra, número de medidas); se o grau de liberdade, $dF = n - 1$ for maior do que 29, é possível uma aproximação para o nível de significância do χ^2 fornecido em tabelas. O valor deve estar próximo a 50%.

III.4 Erros na determinação da idade

Substituindo-se o número de átomos, na conhecida expressão do decaimento radioativo, por atividade da amostra, tem-se o seguinte (cf. eq.2.2):

$$A = A_0 e^{-\lambda t}$$

onde:

$$\lambda = \ln 2 / t_{1/2} \quad (3.9)$$

diferenciando-se (2.2):

$$dA = -A_0 \lambda \cdot e^{-\lambda t} dt \quad (3.10)$$

dividindo-se (3.10) por (2.2)

$$\frac{dA}{A} = -\lambda dt \quad (3.11)$$

$$\frac{dA}{A} = \frac{-\ln 2}{t_{1/2}} dt \quad (3.12)$$

$$\text{se } -dA \text{ for o desvio padrão } \sigma = N^{1/2} \quad (3.13)$$

então:

$$\frac{-dA}{A} = \frac{N^{1/2}}{N} \quad (3.14)$$

substituindo-se (3.14) em (3.12)

$$\frac{N^{1/2}}{N} = \frac{\ln 2}{t_{1/2}} dt \quad (3.15)$$

$$N^{1/2} = \frac{t_{1/2}}{\ln 2} \frac{N}{dt} \quad (3.16)$$

onde:

N = número total de eventos e

dt = erro na idade

Assim, considerando dt como erro na idade, conclui-se, pela equação (3.16), que a exatidão de uma contagem depende somente do número de desintegrações registrado (desconsiderando-se o erro da meia vida) e não da idade total da amostra ou da duração da medida.

Por razões de ordem técnica, tal fato nem sempre é verdadeiro. O contador não registra somente eventos oriundos da amostra radioativa, mas uma parte dos eventos registrados é devida à radiação cósmica, instabilidades elétricas, contaminação etc. denominados "ruídos", como descritos a seguir.

III.4.1 Erros na Determinação das Atividades A_0 e A_s .

Uma datação, ou idade convencional, implica no conhecimento de três valores, conforme vimos anteriormente:

1) A_0 (atividade inicial pressuposta da amostra) correspondente à taxa de contagem obtida através da decomposição do padrão moderno de referência, na forma de ácido oxálico, e multiplicado pelo fator 0,95. O valor A_0 deve ser uma média de inúmeras medidas, obtidas durante a padronização e checadas periodicamente;

2) A_s (atividade residual da amostra) correspondente à taxa de contagem da amostra, e

3) B_g (*background*) correspondente à taxa de contagem específica do sistema contador. Ele é conhecido com boa precisão, após uma série muito grande de medidas, quando o contador proporcional é preenchido com gás "morto", ou líquido "morto" (na contagem por cintilação) preparados, por exemplo, a partir da decomposição ácida de um mármore isento de ^{14}C .

Todas estas taxas estão sujeitas às flutuações estatísticas devidas à natureza aleatória do fenômeno de desintegração β^- , mudanças na pressão barométrica, intensidade dos raios cósmicos, na temperatura que afeta o contador, instabilidades e

ruídos no equipamento eletrônico, interferências elétricas e radioativas externas e contaminação do meio de contagem devida à presença de impurezas (estáveis ou radioativas).

A técnica clássica para se chegar à atividade líquida mais provável da amostra de interesse é a de subtrair o ruído ou Bg (*background*) medido nas mesmas condições. A introdução do Bg altera o tratamento estatístico, sendo o erro relativo dado por (2.15).

III.4.2 Erros (desvios) relacionados à meia-vida

Não é fácil estabelecer com precisão a meia vida de radioisótopos de vida relativamente longa. Estimativas preliminares para a meia vida do radiocarbono chegaram a variar de 4.000 a 20.000 anos. Determinações mais precisas começam com Libby (1955) que obteve um valor de 5.580 ± 40 anos. Entre outros valores deveremos destacar: o do laboratório do NBS (atual NIST) em Washington com 5.760 ± 50 anos; o do Instituto de Física da Universidade de Upsala, Suécia, de 5.568 ± 30 anos e o obtido por Olsson, de 5.685 ± 35 anos (Olsson & Kárlen, 1963). A determinação mais precisa, de $5.568 (\pm 30)$ anos, é a utilizada no cálculo de idades convencionais, apesar do fato de que 5.730 ± 40 anos seja reconhecido como o melhor valor obtido por medidas físicas (5ª Conferência sobre Datação por Radiocarbono, Cambridge, 1962). Esta diferença de 2,9% não é tão apreciável, quando comparado com aquela, devido à variação secular em A_0 , já abordada, e não invalidam de maneira alguma os resultados e as aplicações da datação por radiocarbono em estudos cronológicos.

III.4.3 Interpretação de erros nas idades

A incerteza estatística na determinação da idade convencional por radiocarbono é estimada tomando se ± 1 desvio padrão nas contagens efetuadas. A maneira aceita para publicar resultados ^{14}C é a de fornecer a idade calculada com respectivo erro em anos. A idade deve ser fornecida em anos antes do presente, a.p. = antes de 1950, ano de referência estabelecido para datação por radiocarbono.

O erro padrão é baseado no número de contagens acumulado para a amostra, ácido oxálico padrão e *background*, mais eventuais erros adicionais causados pela

imprecisão no volume, pressão, temperatura, diluição, espectrometria etc. que não devem ser maiores que 0,2% (Mann, 1983). No cálculo não se inclui a incerteza associada à meia-vida ou λ respectivo. Ele depende principalmente da atividade da amostra; quanto mais jovem uma amostra (atividade elevada em radiocarbono) maior será o erro associado ao resultado calculado, ainda que mais tempo de contagem seja gasto na sua determinação. Embora seja verdadeiro dizer que, para amostras de mesma atividade, o erro devido à variação das medidas pode ser menor, quanto maior o tempo de contagem, ele nunca poderá ser inteiramente eliminado. O limite do tempo de uma contagem é determinado quando se torna dispendioso contar por mais tempo. Normalmente, na datação por radiocarbono, este limite é de aproximadamente 3 ou 4 dias. Por exemplo, para o caso dos minicontadores descritos em Jelen e Geyh, (1986) com capacidade para 22 mg de C, um tempo de contagem de cerca de 3 semanas é normalmente suficiente para proporcionar datações com precisão de 1 a 2% em amostras do Holoceno (figura 3.1).

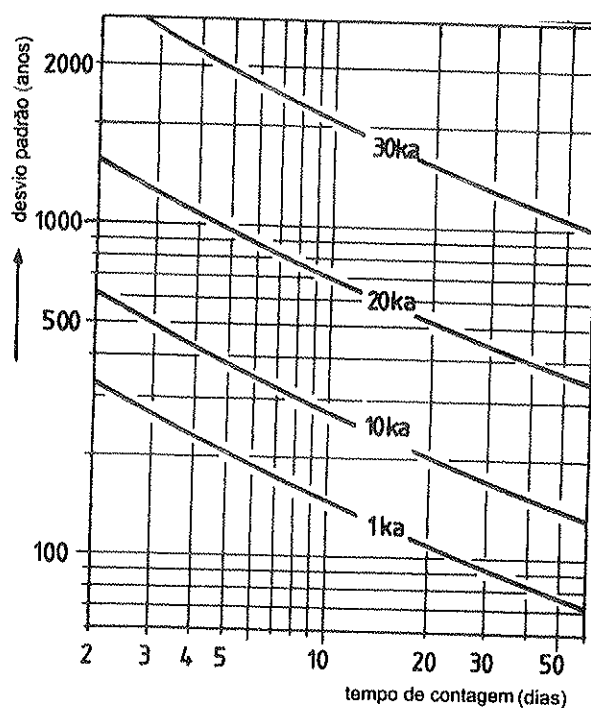


Figura 3.1: Aumento de precisão na datação como função do tempo de medida e idade da amostra. (Jelen e Geyh, 1986)

Uma redução adicional na taxa de contagem do *background* não melhora significativamente esta precisão, conforme pode ser concluído através da figura 3.2.

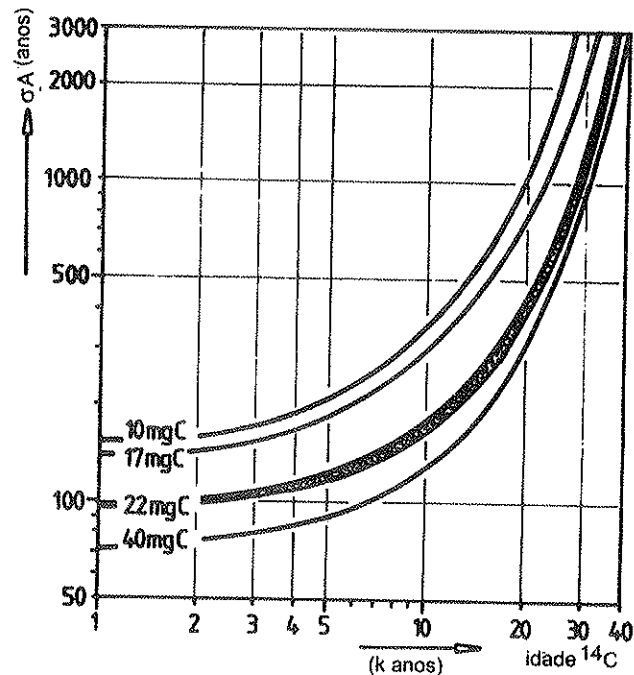


Figura 3.2: Precisão na datação em diferentes sistemas mini contadores para quantidades variadas de amostras. 10 e 40 mg são utilizados por Otlet et al. (1983) e Kaihola et al (1984), respectivamente. O contador de quartzo necessita 17 mg de C e o contador de cobre é preenchido com o CO_2 contendo 22 mg de C. A área pontilhada mostra uma melhoria se o *background* deste contador for reduzido 60% (Jelen e Geyh., 1986).

Uma avaliação estatística dos dados brutos obtidos pelo contador deve ser efetuada todos os dias para determinar se a amostra deve continuar a ser medida. Cálculos podem mostrar qual a extensão do tempo de contagem necessário para aumentar a precisão dos dados. Esta informação é útil quando amostras submetidas normalmente requerem a máxima precisão na datação, sem considerar aspectos econômicos. O tempo de contagem é estendido somente se o cálculo mostrar que o desvio padrão esperado diminui significativamente.

No erro padrão devem ser incluídos os erros da determinação da razão $^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$ que é utilizada para correções devidas a fracionamento isotópico. A contribuição para o erro padrão devido à incerteza nas razões $^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$ medidas é pequena, mas ela torna-se significativa em razões isotópicas estimadas. A extensão da variação das razões isotópicas e a influência nos erros padrões quando valores $\delta^{13}\text{C}$ são estimados, aparecem na figura 3.3. (Polach, 1976).

Quando a correção do $\delta^{13}\text{C}$ medido não é aplicada, uma correção na idade deve

ser adicionada (aritmeticamente) à determinação da idade não corrigida, sendo que o erro estimado para o valor de $\delta^{13}\text{C}$ médio (devido à sua dispersão na natureza) deve ser corretamente combinada com incertezas estatísticas na determinação da idade. A idade corrigida para fracionamento isotópico é, portanto, a soma da idade convencional e seu erro ($A \pm a$) com a parcela designada como correção de idade e seu erro ($B \pm b$). A idade corrigida será, $(A \pm a) + (B \pm b)$, o que (em termos numéricos, observada a lei de propagação de erros) deve ser igual a $(A + B) \pm (a^2 + b^2)^{1/2}$.

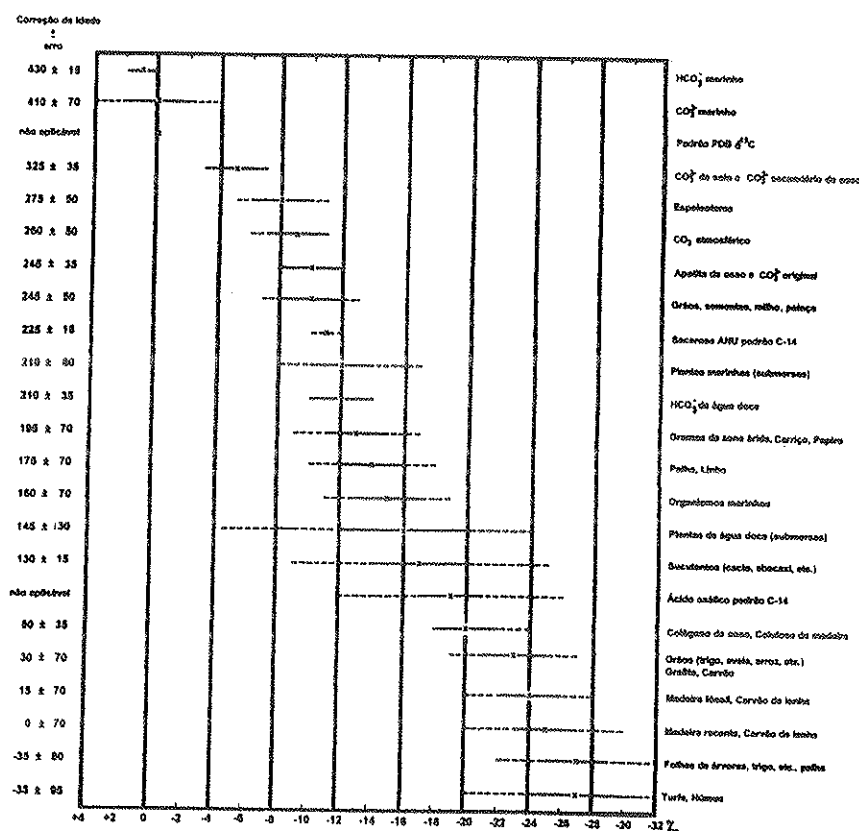


Figura 3.3: Variação do $\delta^{13}\text{C}$ na natureza. Valores médios sugeridos, para serem usados em estimativas $\delta^{13}\text{C}$ de amostras, são dados como (x) e o erro apropriado da estimativa sugerido (nunca menor do que $\pm 2\%$) é dado pelas linhas sólidas. Variações no ^{14}C padrão são atribuídos somente a fracionamentos no laboratório (Polach, 1976).

O método de datação por radiocarbono constitui uma ferramenta de aplicação universal na construção de uma seqüência cronológica confiável de eventos passados mas, não é capaz de localizar com precisão eventos em termos do calendário cristão.

A interpretação dos resultados publicados na forma idade \pm erro deve levar em conta não só o dado central mas o grau de incerteza. Para evitar problemas, é recomendável considerar os resultados sempre em termos da faixa de idade representada por dois desvios padrão (2σ). Desta forma, não somente uma probabilidade de 19 em 20 estará de acordo com a cronologia em discussão, mas incertezas extras devidas aos efeitos de Vries, etc., também deverão estar embutidos.

Ao converter idades do método, expressas em anos a.p. (antes de 1950) para idades históricas, deve-se considerar a possibilidade de uma incerteza de 180 anos, relativa à escala do calendário alterada por fracionamentos isotópicos, efeitos de Vries, Suess e pelas bombas atômicas e nucleares. Enquanto estas considerações constituem um erro sério em idades mais jovens, quanto mais velhas as idades, menos importantes elas se tornam. O erro de 2,9% ou mais, relativo à meia vida do ^{14}C correntemente utilizada, não deve ser considerado, conforme comentado inicialmente.

III.5 Apresentação dos resultados

Os dados obtidos de ^{14}C têm sido apresentados em termos de atividade medida ou idade convencional. As inúmeras correções devidas a efeitos diversos, já comentados, têm causado confusões que são debatidas em Conferências Internacionais pertinentes. Conforme Stuiver e Polach (1977), os resultados de ^{14}C devem ser publicados obedecendo as seguintes recomendações:

a) estudos envolvendo amostras geoquímicas, dendrocronológicas, equilíbrio de reservatório e modelos de difusão; os seguintes itens, com correções de idade baseadas na meia vida de 5.730 anos ($\lambda = 1/8267 \text{ anos}^{-1}$) são críticos e devem ser fornecidos:

- $\delta^{13}\text{C}$ medido ou estimado vs. PDB;
- pMC (se aplicável) ou
- $d^{14}\text{C}$ e $D^{14}\text{C}$ ou D, indicando se estes termos foram corrigidos para um designado ano ou não

b) estudos cronológicos, isto é, amostras geológicas, arqueológicas etc., onde medidas de idade constituem o aspecto mais importante; as quantidades baseadas na meia vida de 5.568 anos ($\lambda=1/8033 \text{ anos}^{-1}$) são críticas e devem ser descritas:

- $\delta^{13}\text{C}$ medido ou estimado vs. PDB;
- idade convencional por radiocarbono (a.p.) e seu erro expresso como ± 1 desvio padrão;
- correção estimada para "reservatório" quando a idade corrigida do reservatório é dada além da idade convencional por radiocarbono;
- $D^{14}\text{C}$ é um parâmetro opcional a ser fornecido.

As regras para o fornecimento das idades, ainda conforme Stuiver e Polach (1977), podem ser agrupadas de acordo com casos:

- a) próximos ao padrão moderno: amostras cronológicas são referidas como **moderna** quando corrigido o reservatório, a idade convencional de radiocarbono for menor que 200 anos a.p. (resultados maiores do que 97,5%M); **>moderna** quando A_{SN} for maior que $A_{0\text{N}}$. Nestes casos, além do valor $\delta^{13}\text{C}$, o valor $D^{14}\text{C}$ também deve ser informado.
- b) próximos ao *background*: se atividade da amostra A_{SN} for menor que $2\sigma_{\text{ASN}}$ deve-se descrever a idade resultante como "**>x**", onde a idade mínima x é a idade convencional ^{14}C calculada para atividade de amostra igual a $A_{\text{SN}} + 2\sigma$. (valores negativos de A_{SN} devem ser substituídos por 0). Se a atividade da amostra for menor do que $1\sigma_{\text{Bg}}$, informar que "a atividade da amostra não é distinta do Bg". Se a atividade da amostra medida estiver entre $1\sigma_{\text{Bg}}$ e $2\sigma_{\text{Bg}}$, fornecer como idade "aparente". Deve-se fornecer $D^{14}\text{C}$ em todos os casos pois seu erro ($\pm \sigma D^{14}\text{C}$) é distribuído normalmente ao redor do valor de $D^{14}\text{C}$, enquanto o \pm (erro da idade) é log-normalmente distribuído ao redor da idade a.p., tornando inadequado (Polach, 1969) o cálculo do erro ponderado (média de conjunto).
- c) na faixa entre os extremos **Bg** e **moderna**: se as diferenças entre σ_1 e σ_2 na (idade + σ_1) e (idade - σ_2) forem menores do que 300 anos o maior erro é arredondado para cima e fornecido. Caso contrário, os erros são arredondados e fornecidos individualmente. A magnitude do erro padrão determina o arredondamento da idade convencional. É prática comum dar um dígito a mais do que pode ser precisamente levado em conta. Ao informar o erro padrão, os dois primeiros dígitos devem ser retidos. Por exemplo, 8.234 ± 256 deve ser arredondado para 8.230 ± 260 . Quando o erro padrão for menor que 100 anos, recomenda-se arredondar para o múltiplo de 10 mais próximo entre 50 e 100 anos, abaixo de 50 anos arredonda-se para o múltiplo de

5 mais próximo.

A maneira de se chegar aos termos mencionados acima deve estar de acordo com os critérios definidos a seguir no que se refere às atividades.

III.5.1 Padrão: ajustes de A_{OX} para $\delta^{13}C$ convencional, A_0 e ano de referência (1950)

Muitos laboratórios, em seus cálculos para idade, obtêm o valor da atividade A_{ON} a partir da atividade líquida medida para o ácido oxálico, A_{OX} , após ajustes para o valor da madeira de referência (95% de A_{OX} para NBS SRM 4990 e 74,59% de A_{NOX} para NBS SRM 4990C) e normalização para o fracionamento $\delta^{13}C$ convencional conforme indicado na tabela 2.6.

Embora a atividade do ^{14}C do ácido oxálico padrão, A_{ON} , varie com o ano da medida, a atividade do padrão internacional conhecida como **Atividade Absoluta do Padrão Internacional (AISA)** (Olsson, 1970) não deve mudar. Assim, quando for necessário obter a atividade absoluta, deve-se corrigir A_{ON} para o decaimento entre 1950 e o ano (y) da contagem de acordo conforme segue:

$$A_{abs} = A_{ON} e^{\lambda(y-1950)} \quad (3.17)$$

onde

$$\lambda = 1/8267 \text{ ano}^{-1},$$

Por exemplo, A_{ON} medido hoje é cerca de 0,3% menor que A_{abs}

III.5.2 Amostras: ajustes de A_S para $\delta^{13}C$ (-25‰)

Por convenção, a atividade de qualquer amostra, independentemente do ambiente, costuma ser normalizada para o valor médio postulado para a madeira, como sendo de $\delta^{13}C = -25‰$, contra o padrão PDB. Esta atividade normalizada, A_{SN} da amostra para um certo valor medido de $\delta^{13}C$ vs. PDB, é calculada conforme a expressão abaixo:

$$A_{SN} = A_S [1 - 2 (25 + \delta^{13}C)/1000] \quad (3.18)$$

Esta equação é a aproximação usada a partir de uma mais precisa, elaborada por Stuiver e Robinson (1974):

$$A_{SN} = A_S 0,975^2 / (1 + \delta^{13}C/1000)^2 \quad (3.19)$$

Os parâmetros relativos à atividade da amostra (com ou sem correção para $\delta^{13}\text{C}$) comparada à atividade do padrão são normalmente definidos como:

$d^{14}\text{C}$ (sem correção $\delta^{13}\text{C}$), cuja expressão é:

$$d^{14}\text{C} = \left[\frac{A_s}{A_{ON}} - 1 \right] 1000\text{‰} \quad (3.20)$$

$D^{14}\text{C}$ (com correção $\delta^{13}\text{C}$) em que a expressão é similar, ou seja:

$$D^{14}\text{C} = \left[\frac{A_{SN}}{A_{ON}} - 1 \right] 1000\text{‰} \quad (3.21)$$

e a idade convencional usando a notação acima seria:

$$t = 8033 \ln \left(1 + \frac{D^{14}\text{C}}{1000} \right) \quad (3.22)$$

Em medidas muito precisas, quando se compara a atividade de uma amostra com o padrão ácido oxálico, torna-se necessária uma correção do ano de medida. Por exemplo, para o anel de crescimento de árvore do ano (x) e medida no ano (y), a atividade corrigida é $A_s e^{\lambda(y-x)}$. A correção para ano deve ser baseada na meia vida de 5.730 anos ($\lambda = 1/8.267 \text{ a}^{-1}$). Na primeira proposta para o uso de $\delta^{14}\text{C}$ e seu $\Delta^{14}\text{C}$ associado (Broecker e Olsson, 1959), foi levantada a necessidade de se aplicar uma correção para o ano de medida na atividade do padrão internacional antes deste ser relacionado com o valor da atividade da amostra. Como medidas de intercalibração madeira vs ácido oxálico foram feitas em 1958, Broecker e Olsson (1959) propuseram, numa primeira instância, que a atividade do ácido oxálico devesse ser corrigida para tal ano. Mas, por um consenso, desde então, tornou-se costume usar 1950, e não 1958, como o ano de referência para todas as medidas de radiocarbono (Godwin, 1962). As expressões usuais seriam:

$\delta^{14}\text{C}$ (sem correção $\delta^{13}\text{C}$ e com correção do ano)

$$\delta^{14}\text{C} = \left[\frac{A_s e^{\lambda(y-x)}}{A_{abs}} - 1 \right] 1000\text{‰} \quad (3.23)$$

onde:

y é o ano da medida

x é o ano do crescimento.

Δ (com correção $\delta^{13}\text{C}$ e com correção do ano)

$$\Delta = \left[\frac{A_{SN} e^{\lambda(y-x)}}{A_{abs}} - 1 \right] 1000\text{‰} = \left[\frac{A_{SN} e^{\lambda(1950-x)}}{A_{ON}} - 1 \right] 1000\text{‰} \quad (3.24)$$

Segundo a 8ª Conferência Internacional de Radiocarbono, Wellington, Nova Zelândia, o termo $\delta^{14}\text{C}$ (e seu Δ associado) deve ser usado somente quando as amostras foram corrigidas (Proc., 1972). Quando a correção para ano é impossível, pode-se usar $d^{14}\text{C}$ e $D^{14}\text{C}$, como foi definido anteriormente.

Uma certa imprecisão nos resultados pode ocorrer quando os parâmetros convencionados são utilizados de outra forma e não se indica claramente o seu significado. Por exemplo, para amostras no âmbito da oceanografia, onde correções para ano não são possíveis, valores $\delta^{14}\text{C}$, Δ e $\Delta^{14}\text{C}$ têm sido usados extensivamente como:

$$\delta^{14}\text{C}\text{‰} = (A_S/A_{abs} - 1) 1000 \quad (3.25)$$

Quando as datas (z) de coleta e (y) de medida não são idênticas, A_S deve ser corrigido para o decaimento que ocorreu entre o ano da coleta e o da medida segundo $A_S e^{\lambda(y-z)}$.

Após a normalização para $\delta^{13}\text{C}$, a diferença relativa entre a atividade da amostra $A_{SN} e^{\lambda(y-x)}$ (corrigida) e o padrão absoluto será como em (3.24).

Para amostras oceânicas deve ser:

$$\Delta^{14}\text{C} = [A_{SN}/A_{abs} - 1] 1000\text{‰} \quad (3.26)$$

$D^{14}\text{C}$ e $d^{14}\text{C}$, bem como $\Delta^{14}\text{C}$ e $\delta^{14}\text{C}$, podem ser convertidos entre si através da seguinte expressão:

$$D^{14}\text{C} = d^{14}\text{C} - 2(\delta^{13}\text{C} + 25)(1 + d^{14}\text{C} / 1000) \quad (3.27)$$

$$\Delta^{14}\text{C} = \delta^{14}\text{C} - 2(\delta^{13}\text{C} + 25)(1 + \delta^{14}\text{C} / 1000) \quad (3.28)$$

Estas são as expressões mais usadas para o cálculo de $D^{14}\text{C}$ e $\Delta^{14}\text{C}$. Trata-se apenas de aproximações, derivadas de uma combinação de equações já mencionadas, sendo a relação mais precisa aquela dada (Stuiver e Robinson, 1974) como:

$$\Delta^{14}\text{C} = 1000 \left[(1 + \delta^{14}\text{C}/1000) 0,975^2 / (1 + \delta^{13}\text{C}/1000)^2 - 1 \right] \quad (3.29)$$

Como tem sido habitual, é recomendado o uso das relações (3.27) e (3.28) em correções para o fracionamento isotópico.

III.5.3 Fração ou porcentagem moderna (pMC)

O termo Fração Moderna é muitas vezes usada em estudos cronológicos, porém, é mais recomendável fornecer $\delta^{13}\text{C}$ e idade convencional (em anos a.p.). A 8ª Conferência Internacional de Datação por Radiocarbono (Proceedings, 1972) aceitou substituir $D^{14}\text{C} \text{ ‰}$ para **porcentagem de carbono moderno (pMC)**, como sendo:

$$F = A_{SN}/A_{ON} \times 100\% \quad (3.30)$$

e o novo termo **porcentagem moderna absoluta (pM)** - muito útil em estudos geoquímicos e de equilíbrio do ^{14}C (distribuição de ^{14}C na natureza) - como sendo:

$$pM = \frac{A_{SN}}{A_{abs}} 100\% = \frac{A_{SN}}{A_{ON} e^{\lambda(y-1950)}} \times 100\%, \quad (3.31)$$

onde:

(y) é o ano da medida do ácido oxálico

$\lambda = 1/8267 \text{ a}^{-1}$ é baseada na meia vida de 5.730 anos.

Quando os anos (z) de coleta e (y) de medida não são idênticos, A_{SN} deve ser corrigido para o decaimento que ocorre entre o ano da coleta e o da medida, conforme visto anteriormente ($A_{SN} e^{\lambda(y-z)}$).

A atividade medida para o ácido oxálico e normalizada para $\delta^{13}\text{C}$ declina com o tempo. Se a atividade do reservatório permanece constante, a razão das atividades medidas A_{SN}/A_{ON} é dependente do ano da medida do ácido oxálico. Portanto, a **porcentagem moderna absoluta** torna esta razão constante e significativa para muitos estudos especializados.

A idade convencional está relacionada com a porcentagem moderna absoluta (pM) e com o ano (y) de medida conforme a seguinte expressão:

$$t + \frac{(y - 1950)}{1,03} = -8.033 \ln \frac{pM}{100} \quad (3.32)$$

III.5.4 Idade convencional

A idade convencional para atividade normalizada, em anos a.p., deve ser calculada de acordo com a seguinte equação:

$$t = -8.033 \ln \frac{A_{SN}(\text{em } 1950)}{A_{ON}(\text{em } 1950)} = -8.033 \ln \frac{A_{SN}}{A_{ON}} \quad (3.33)$$

e implica em:

- 1- usar a meia vida de 5.568 anos (vida média de 8.033 anos);
- 2- assumir a constância do conteúdo de ^{14}C atmosférico no passado;
- 3- usar direta ou indiretamente o ácido oxálico como padrão;
- 4- normalizar as atividades da amostra para $\delta^{13}\text{C} = -25\text{‰}$ (PDB); e
- 5- fornecer idades em anos a.p. - antes do presente - onde 1950 a.D. correspondente ao ano 0 a.p. é tido como o ano de referência.

Embora as medidas atuais de atividades para amostra e padrão sejam diferentes de 1950, a razão medida $A_{\text{SN}}/A_{\text{ON}}$ não muda com o tempo, permanecendo igual à de 1950 pois, tanto a amostra quanto o ácido oxálico perdem ^{14}C na mesma proporção. Dessa forma, a idade calculada dada por $t = -8.033 \ln A_{\text{SN}}/A_{\text{ON}}$, é um número fixo independente do ano da medida. Ela sempre implica em idade inferior a 1950 a.D. (isto é, 1950 a.D. = ano 0 a.p.).

Existe, ainda, um número de possíveis correções que podem ser feitas para a idade convencional de radiocarbono. Eles não constituem rotina obrigatória na datação por radiocarbono, mas, se forem efetuadas, devem ser explicitadas no resultado.

Nas tabelas 3.2 e 3.3 apresentamos de forma sintética os procedimentos convencionais para cálculos de idade por ^{14}C e dos diversos parâmetros geoquímicos introduzidos e comentados até aqui.

	AMOSTRA	ÁCIDO OXÁLICO
Atividade líquida (cpm), normalizada para vol. de contagem, dil., impurezas,...	A_s	A_{Ox}
Normalização para fracionamento isotópico ($\delta^{13}\text{C}$ relativo ao PDB)	$A_{\text{SN}} = A_s [1 - 2(25 + \delta^{13}\text{C})/1000]$	$A_{\text{ON}} = 0,95 A_{\text{Ox}} [1 - 2(19 + \delta^{13}\text{C})/1000]$
Atividade Absoluta do Padrão Internacional (ác. Oxálico) corrigida para o decaimento desde 1950.		$A_{\text{abs}} = A_{\text{ON}} e^{\lambda(y-1950)}$
$x = \text{ano de crescimento, } y = \text{ano da medida, } \lambda = 1/8267 \text{ a}^{-1}$		

Tabela 3.2 - Normalizações para $\delta^{13}\text{C}$ observados na amostra e no padrão antigo já esgotado (ácido oxálico SRM 4990) e ajustes para o ano y de medida. (Stuiver, M. & Polach, H.Á., 1977).

AMOSTRAS			
	Geocronológicas	Geoquímicas sem correção de idade	Geoquímicas com correção de idade
empobrecimento /enriquecim. ‰ relativo ao STD	$d^{14}\text{C} = [A_S/A_{ON} - 1] \times 1000\text{‰}$	$\delta^{14}\text{C} = [A_S/A_{ABS} - 1] \times 1000\text{‰}$	$\delta^{14}\text{C} = [A_{Se}^{\lambda(y-x)}/A_{ABS} - 1] \times 1000\text{‰}$
equação equivalente			$\delta^{14}\text{C} = [A_{Se}^{\lambda(1950-x)}/A_{ON} - 1] \times 1000\text{‰}$
empobrecimento /enriquecim. ‰ relativo ao STD normalizado p/ frac. isotópico	$D^{14}\text{C} = [A_{SN}/A_{ON} - 1] \times 1000\text{‰}$	$\Delta^{14}\text{C} = [A_{SN}/A_{ABS} - 1] \times 1000\text{‰}$	$\Delta = [A_{SNe}^{\lambda(y-x)}/A_{ABS} - 1] \times 1000\text{‰}$
equação equivalente			$\Delta = [A_{SNe}^{\lambda(1950-x)}/A_{ON} - 1] \times 1000\text{‰}$
Relação aproximada	$D^{14}\text{C} = d^{14}\text{C} - 2(\delta^{13}\text{C} + 25)(1 + d^{14}\text{C} / 1000)$	$\Delta^{14}\text{C} = \delta^{14}\text{C} - 2(\delta^{13}\text{C} + 25)(1 + \delta^{14}\text{C} / 1000)$	$\Delta = \delta^{14}\text{C} - 2(\delta^{13}\text{C} + 25)(1 + \delta^{14}\text{C} / 1000)$
Idade convencional ^{14}C (a.p.)	$t = -8033 \ln A_{SN}/A_{ON}$ $t_{1/2} = 5.569 \text{ a}$ $\lambda = 1/8033 \text{ a}^{-1}$		
descrever	$\delta^{13}\text{C}$, id. convenc.	$\Delta^{14}\text{C}$, $\delta^{14}\text{C}$ e $\delta^{13}\text{C}$	Δ , $\delta^{14}\text{C}$ e $\delta^{13}\text{C}$
opcional	$D^{14}\text{C}$ e $d^{14}\text{C}$	$^*pM = A_{SN}/A_{ABS} \text{ 100‰}$	

*Quando o ano z da coleta diferir do ano y de medida, então A_S ou A_{SN} devem ser substituídos respectivamente por $A_{Se}^{\lambda(y-z)}$ e $A_{SNe}^{\lambda(y-z)}$ ou A_S e A_{SN} manter inalterados e somente o ácido oxálico ser corrigido para o decaimento entre o ano da coleta e 1950. Este tratamento é aplicável somente quando estiver com asterisco.

Tabela 3.3: Definição dos diversos parâmetros geoquímicos, conforme destino das amostras (Stuiver, M. & Polach, H.Á., 1977).

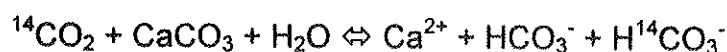
III.5.4.1 Idades corrigidas para efeito reservatório: Modelos de Tamers, Vogel e Pearson

A calibração do ácido oxálico padrão (em 1958) foi baseado na atividade ^{14}C obtida em anéis de árvore de 1890 d.C. em equilíbrio com o CO_2 atmosférico daquela época. Quando o reservatório difere do conteúdo específico de ^{14}C da atmosfera, é necessário um ajuste na idade (o padrão moderno deve ser efetivamente alterado). A idade convencional leva em conta o fracionamento do ^{13}C mas não as diferenças que surgem na atividade específica de ^{14}C , entre reservatórios, e de efeitos diversos aos do fracionamento isotópico. O procedimento recomendado para eliminar possíveis ambigüidades consiste em incluir sempre a correção para o $\delta^{13}\text{C}$ na idade convencional e explicitar, na descrição da amostra, a correção estimada para o reservatório. Um exemplo típico é a correção de -450 ± 35 anos que costuma ser efetuada pelo laboratório ANU para amostras oceânicas da Austrália oriental. É necessário fazer ajustes nos valores de DC^{14} ou dC^{14} a fim de combinar os erros corretamente. Outros

ambientes devem ter correções diferentes.

No caso de conchas marinhas de regiões não polares, correções para o fracionamento de ^{13}C e deficiências de ^{14}C no reservatório se cancelam mais ou menos mutuamente; por este motivo, muitos laboratórios não mencionam ou ignoram as 2 correções.

Amostras de madeira, tecido, conchas, talos de vegetais, carvão restante de fogueiras etc. são datadas usando-se diretamente a equação da idade convencional. Entretanto, para amostras de carbonato e bicarbonato obtidas em águas subterrâneas, nem sempre se aplica esta equação. No subsolo ocorrem reações de troca de carbono proveniente do CO_2 biogênico, com carbono de carbonatos do meio, conforme:



Os carbonatos do solo, geralmente muito antigos, estão praticamente isentos de ^{14}C e a reação acima produz um efeito de diluição do carbono biogênico com o carbono do meio, diminuindo sua atividade específica. Este fato faz com que a água aparente uma idade mais antiga do que a real e, por isso, a aplicação direta da equação da idade não é conveniente, sem uma correção. Alguns autores empregam modelos empíricos para contornar este fato. Podemos citar 3 modelos (*in*: Oikawa, 1978) que permitem obter idades mais exatas para águas subterrâneas, lembrando, ainda, que esses modelos não são gerais mas, restritos a certos ambientes e localidades, dentre outros fatores. O primeiro deles, conhecido como **Modelo de Tamers**, admite que metade dos bicarbonatos da água seja proveniente da dissolução dos carbonatos do meio. O CO_2 e mais a metade do bicarbonato dissolvido seriam de origem biogênica. As quantidades de CO_2 e bicarbonato são determinadas quimicamente.

A idade deste modelo é calculada através da expressão:

$$t = -8035 \ln \frac{A_S}{A_{ON}} + \frac{3}{4} 8035 \ln \frac{[C_t - \frac{1}{2} \text{HCO}_3^-]}{C_t} \pm \frac{1}{4} 8035 \ln \frac{[C_t - \frac{1}{2} \text{HCO}_3^-]}{C_t} \quad (3.34)$$

onde:

A_S = atividade específica da amostra de água;

A_{ON} = atividade específica do padrão moderno;

(C_t) = concentração total das espécies de carbono em mols/L;

$[\text{HCO}_3^-]$ = conc. em bicarbonato mols/L, obtida por titulação com H_2SO_4 ;

8035 = $T_{1/2} / \ln 2$ e $T_{1/2} = 5.568$ anos.

No segundo modelo, conhecido como de Vogel, a atividade específica das águas modernas é considerada como sendo de 80% a 90% da atividade específica do carbono moderno, desde que não contaminada por ^{14}C de testes nucleares.

Vogel encontrou experimentalmente o valor médio de $(85 \pm 5)\%$, através de análises de um grande número de amostras de águas.

A expressão que permite o cálculo de idade é dada por:

$$t = -8035 \ln \frac{1}{(0,85 \pm 0,05)} \frac{A_s}{A_{0N}} \quad (3.35)$$

No modelo preconizado e conhecido como Pearson, utiliza-se a relação dos isótopos estáveis $^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$ dos compostos de carbono (CO_2 , HCO_3^- e CO_3^{2-}) da água.

Considera-se que a maior parte do CO_2 dissolvido na água seja de origem biogênica, proveniente dos vegetais. A expressão que relaciona $^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$ do CO_2 biogênico com a de um padrão é a seguinte:

$$\delta^{13}\text{C} = \left[\frac{(^{13}\text{C}/^{12}\text{C})_{\text{amostra}} - (^{13}\text{C}/^{12}\text{C})_{\text{padrão}}}{(^{13}\text{C}/^{12}\text{C})_{\text{padrão}}} \right] \times 10^3 \quad (3.36)$$

onde:

valor médio para solo é $\delta^{13}\text{C}_{\text{solo}} = -25 \pm 2 \text{‰}$;

$\delta^{13}\text{C}$ para carbonatos do meio = 0‰ e

atividade específica do ^{14}C destes carbonatos também é nula.

A água ao dissolver os carbonatos do meio, diminui o valor $\delta^{13}\text{C}$ da amostra na mesma proporção em que se aumenta a concentração das espécies carbonatadas na água.

$$K = \frac{\delta^{13}\text{C}_{\text{amostra}}}{-(25 \pm 2)} = \frac{(C_{\text{inicial}})}{(C_{\text{final}})} \quad (3.37)$$

onde:

(C_{inicial}) = conc. de carbono biogênico dissolvido pela água durante sua infiltração;

(C_{final}) = conc. de carbono biogênico da amostra recolhida no aquífero.

A idade é dada finalmente por:

$$t = -8035 \ln \frac{A_s}{K A_{0N}} \quad (3.38)$$

Esse método proporciona bons resultados quando a maior parte do $^{14}\text{CO}_2$ dissolvido é de origem vegetal, mas, não pode ser aplicado em locais sem vegetação, como em zonas áridas.

III.5.5 Idade corrigida para a meia vida de 5.730 anos

Para converter a idade convencional de radiocarbono baseada na meia vida de 5.568 anos para idade de radiocarbono baseada na meia vida de 5.730 anos (considerada mais precisa) basta aplicar um fator de 1,03.

III.5.6 Determinações posteriores e resultado médio

Caso seja necessário mais do que uma determinação para se obter um único resultado, as expressões apropriadas para o cálculo da média, dada a série de resultados $A_i \pm a_i$, $i = 1$ até n , são:

$$\bar{A} = (\sum A_i / a_i^2) / (\sum 1 / a_i^2) \quad (3.39)$$

$$\bar{a} = (1 / (\sum 1 / a_i^2))^{1/2} \quad (3.40)$$

onde:

$\bar{A} \pm \bar{a}$ são valores médios de erros ponderados

Caso $n = 2$, estas expressões podem ser escritas como:

$$\bar{A} = (A_1 a_1^2 + A_2 a_2^2) / (a_1^2 + a_2^2) \quad (3.41)$$

$$\bar{a} = [(a_1^2 a_2^2) / (a_1^2 + a_2^2)]^{1/2} \quad (3.42)$$

Para calcular a média de grupos é mais fácil aplicar esta equação, repetidamente, do que usar a forma geral. Isto é, o grupo $A \pm a$ torna-se o novo $A_1 \pm a_1$ e o terceiro valor torna-se no novo $A_2 \pm a_2$ e assim por diante.

Estas equações devem ser aplicadas estritamente para termos lineares, tais como $d^{14}C$, $D^{14}C$, atividades etc., que são distribuídas normalmente, e não para valores de idade que são logaritmicamente relacionadas entre elas. Entretanto, para idades menores que 30.000 anos a.p. e erros pequenos, o uso de idades nestas equações produzem pequenas diferenças.

III.5.7 Comparação de idades por ^{14}C

Em situações em que é necessário verificar se dois ou mais resultados são significativamente diferentes ou não, aplica-se os testes a seguir, lembrando ainda que

duas amostras podem ter mesma idade ^{14}C e serem contemporâneas, isto é, não estarem relacionadas a um mesmo evento ou serem de uma mesma população. Para verificar a contemporaneidade de tais amostras são necessárias correções na idade e a inclusão dos erros destas correções no resultado final.

Os testes e as correções devem ser efetuados em variáveis "lineares" tais como $d^{14}\text{C}$, $D^{14}\text{C}$ ou pM. Se são utilizadas idades, a discrepância é aceitável, contanto que a idade seja menor que 30.000 anos e o erro seja pequeno.

Na análise de dois resultados apresentando erros comparáveis, num caso especial, onde o tempo da contagem é longo (graus de liberdade muito maior que 100), basta considerar que estes resultados apresentam uma distribuição normal e calcular o resultado de z:

$$z = (A_1 - A_2) / (a_1^2 + a_2^2)^{1/2} \quad (3.43)$$

que é uma medida do número de desvios padrões existentes na média entre A_1 , A_2 a partir da média. Como 95% dos resultados devem estar na faixa $\bar{A} \pm 1,96\sigma$, é possível rejeitar a hipótese, ao nível 0,05, de que os resultados sejam iguais se z exceder $1,96\sigma$ (sendo 1,96 o valor t de Students para ∞ graus de liberdade ao nível 0,05).

Para um caso mais geral com dois ou mais valores:

Calcula-se a média do conjunto e seu erro como já descrito.

Efetua-se o teste estatístico, calculando T

$$T = \sum (A_i - A)^2 / a_i^2 \quad (3.44)$$

onde:

A_i ($i = 1, 2, \dots$) são as idades a serem comparadas;

a_i são os respectivos erros e

A é a idade média do conjunto.

T deve ter uma distribuição χ^2 com $n - 1$ graus de liberdade. Se o valor de T for menor do que o valor χ^2 tabelado ao nível de significância escolhido, então aceita-se a hipótese de que os resultados são estatisticamente indistinguíveis e a média do grupo e seu desvio padrão podem ser aceitos como válidos. Por exemplo:

$$4.900 \pm 100; 4.700 \pm 90; 4.800 \pm 70; 5.100 \pm 200$$

$$I = 4.811$$

$$T = \frac{(4.900 - 4.811)^2}{100^2} + \frac{(4.700 - 4.811)^2}{90^2} + \frac{(4.800 - 4.811)^2}{70^2} + \frac{(5.100 - 4.811)^2}{200^2}$$

$$= 4,43$$

$$\chi^2_{0,05,3} = 7,82$$

Portanto, aceita-se a hipótese de que os resultados não sejam significativamente diferentes e calcula-se a média do conjunto.

$$I = 4.811 \pm 47$$

Capítulo IV

MINICÂMARA PROPORCIONAL DE 80 mL.

A medida da radioatividade no CO_2 no IG-USP é feito com a ajuda de um contador, cuja câmara proporcional é de 80 mL. Certos cuidados devem ser tomados durante a construção destas câmaras para determinação de atividades ao nível natural, como é o caso das determinações de ^{14}C . Cada laboratório possui experiência própria nesta área e inúmeros cientistas já descreveram a técnica empregada na construção de contadores para ^{14}C e os testes para seleção de materiais inativos, tanto os materiais para a confecção das câmaras quanto os materiais para a blindagem das mesmas, bem como a utilização de recursos eletrônicos para se chegar a um ruído de fundo o mais baixo possível (de Vries e Barendsen, 1953; Fergusson, 1955; de Vries, 1957; Houtermann e Oeschger, 1958; De Vries et al., 1959; Nydal, 1962; Gulliksen e Nydal, 1976; Povinec, 1993). Outros reduziram o volume dos contadores a fim de poder datar amostras cada vez menores (Oeschger et al., 1965, 1979; Curie et al., 1979; Harbottle et al., 1979; Otlet et al., 1983).

As câmaras proporcionais tradicionalmente empregadas para detecção do ^{14}C apresentam volumes entre 1 até 5 litros, requerendo apreciável quantidade de carbono (da ordem de gramas) para conversão em gases apropriados para contagem e, exigindo espaços maiores para abrigá-los. O volume relativamente grande é justificado pela necessidade de uma coroa de contadores Geigers envolvendo a câmara proporcional e por possibilitar a utilização da técnica de anti-coincidência. Os pequenos detectores, ou, mais precisamente, as minicâmaras proporcionais, cujo início data de 1965, têm volumes que variam entre 100 e 5 cm^3 . Entretanto, para se chegar a precisões aceitáveis de idade, é necessário efetuar medidas de muito longa duração - até 8 dias, em uma amostra arqueológica de 16 mg (Sayre et al, 1981) - o que é particularmente difícil, por causa da estabilidade eletrônica que isto implica para diferentes características de instalação. No entanto, devido ao volume menor das câmaras foi possível utilizar outros dispositivos, como cristais cintiladores de poço, no lugar dos tradicionais Geigers. Além disso, os pequenos detectores podem ser destinados para casos particulares, como: datação de foraminíferos em sedimentos

marinhos ou datação do gás carbônico ocluso no gelo e mesmo na "datação" de águas subterrâneas, casos em que as quantidades disponíveis de carbono são da ordem de mg. Como exemplo, a figura 4.1 ilustra o esquema do minicontador (Jelen & Geyh, 1986) com capacidade para 22 mg de carbono e tempo de contagem de 3 semanas.

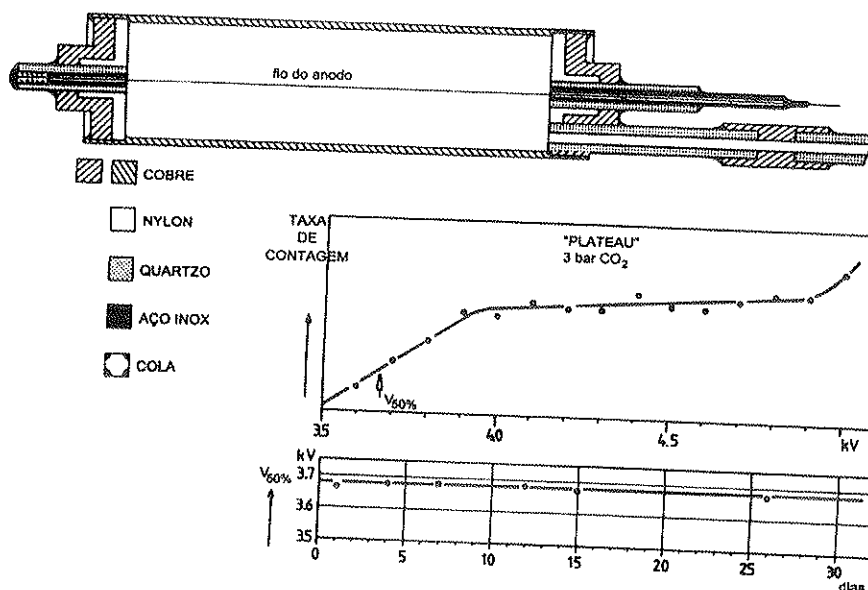


Figura 4.1: Mini-câmara proporcional de 20 mL de capacidade, o *plateau* e a constância de longa duração na voltagem $V_{50\%}$. Cf Jelen e Geyh (1986)

Dois contadores proporcionais utilizados para a detecção de pulsos β^- (^{14}C e ^3H) em anti-coincidência com pulsos de detectores externos - coroa de contadores para trítio e fotomultiplicadora com cristal de NaI (TI) de geometria especial para radiocarbono - foram doados ao IG/USP pela Fundação Volkswagen (Alemanha) através de um projeto em cooperação com o Niedersächsisches Landesamt für Bodenforschung (NLFB-Hannover-Alemanha). Descrevemos a seguir o minidetector utilizado neste trabalho.

O minidetector para radiocarbono foi projetado e testado em 1986 por Jelen e Geyh. Trata-se de uma metodologia posterior aos contadores de cintilação líquida, que apresenta algumas vantagens e ainda é utilizado por alguns laboratórios. Uma das vantagens citadas pelos autores é o seu baixo custo (US\$30.000 no total, para 10 mini-contadores, contra US\$150.000 de sistemas comerciais, com base em espectrômetros de cintilação líquida), além da fácil manutenção e do fato de não requerer um *staff* técnico especializado. Uma outra vantagem fundamental é a necessidade de pequenas quantidades de amostras (80mg de C, ou menos, dependendo do volume da mini-câmara), quando comparadas aos sistemas comerciais de cintilação líquida, em que se requer maiores quantidades de amostras (acima de 250 mg). Uma desvantagem é que

o aparelho analisa uma amostra de cada vez (contagens de 2 a 3 dias), enquanto os comerciais analisam, no período de 1 semana, cerca de 10 amostras (incluindo 2 *background* e 1 padrão para controle), em turnos cíclicos de 20 minutos de contagem, até totalizar 1.000 minutos para cada amostra.

A minicâmara utilizada para as medidas de ^{14}C consiste em um cilindro de 30 mm de diâmetro por cerca de 100 mm de comprimento em cobre eletrolítico, tendo as duas extremidades vedadas com materiais isolantes, como quartzo e Nylon (Polypenco, Cologne, FRG), unidos por uma cola especial (UHU hart 300, FRG) que permite a passagem da extremidade do eletrodo central, um fio de aço inoxidável de 25 μm , e assegura o seu isolamento. O volume da pequena câmara é de 80 mL, sendo preenchido usualmente com 2 bar de CO_2 , o que eqüivale a cerca de 80 mg de C

A câmara proporcional maior que se acha instalada no mesmo sistema de blindagem em ferro (ver figura 4.2) tem um volume de 5,0 litros. Tal volume é justificado para aumentar o nível de detecção para trítio que se caracteriza por nível de atividade bem menor que radiocarbono, além de ter uma energia β^- máxima e meia-vida também muito menores cerca de 60 Kev e 12,1 anos, respectivamente. Para a minimização do ruído de fundo, a câmara principal é circundada externamente pela clássica coroa de contadores Geigers, sendo todo este conjunto instalado ainda no interior de uma blindagem de chumbo especial com cerca de 3 centímetros de espessura. O gás de contagem adotado é o etano (C_2H_6).

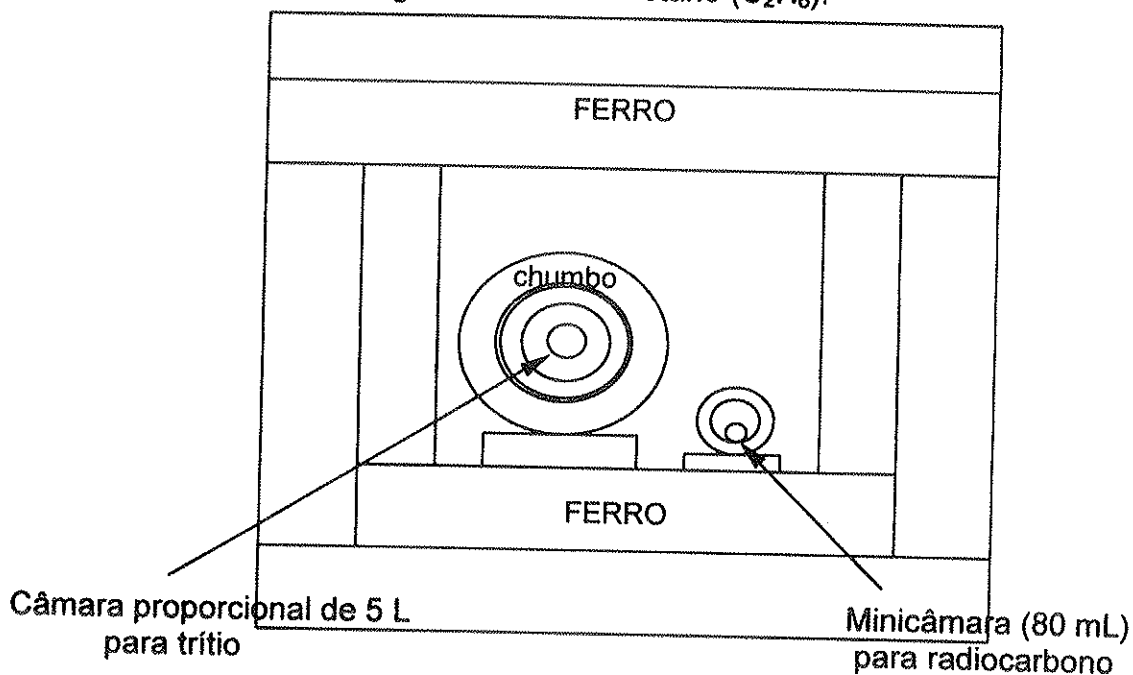


Figura 4.2: Desenho esquemático, sem escala, das blindagens que abrigam a

minicâmara de 80 mL e a câmara proporcional de 5 litros utilizada para determinações de ^{14}C e ^3H , respectivamente.

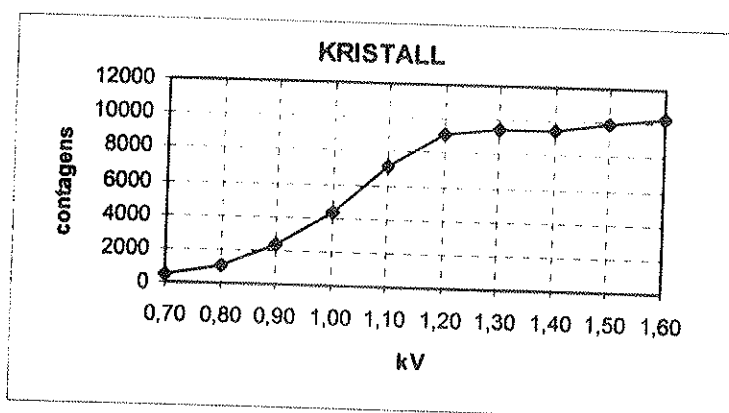
IV.1 Patamar da minicâmara

O patamar da minicâmara proporcional deve ser determinado toda vez que se introduz o gás e antes de se iniciar a série de contagens. A voltagem de trabalho a ser ajustada deve estar próxima à metade do patamar. Deve ser um valor, em kV, onde o contador proporcional apresenta-se estável para detectar as desintegrações β^- do ^{14}C . Para uma determinação mais rápida e eficiente, aumenta-se o número de contagens por unidade de tempo, utilizando-se uma fonte radioativa externa de ^{137}Cs ou ^{60}Co e posicionada bem à frente da minicâmara. O patamar é estabelecido de forma bastante cuidadosa, aumentando-se em etapas (*steps*) a tensão e registrando contagens em um tempo pré-fixado. O aumento faz crescer o coeficiente de multiplicação de íons e, em seguida, a amplitude dos pulsos. Até um certo limiar, na curva de variação da taxa de contagem, deve ser observado um patamar relativamente extenso em termos de voltagem, em que essas taxas são relativamente constantes. A posição da tensão neste patamar, sua extensão e sua inclinação dependem da pureza do gás. Para um "bom preenchimento", a tensão de funcionamento deve ser da ordem de 4.500V, o patamar deve ter 500 a 700 V de intervalo e um declive inferior a 3% para 100 V. Caso estas características não forem observadas, o CO_2 deve ser repurificado.

DETERMINAÇÃO DA TENSÃO DE TRABALHO (kV)

Contador	contagem	fonte	Blindagem
KRISTALL	1 minuto	rad.externa	porta aberta
radiocarbono	2 minutos	Co-60 e/ou Cs-137	porta fechada

Contador externo



Minicontador

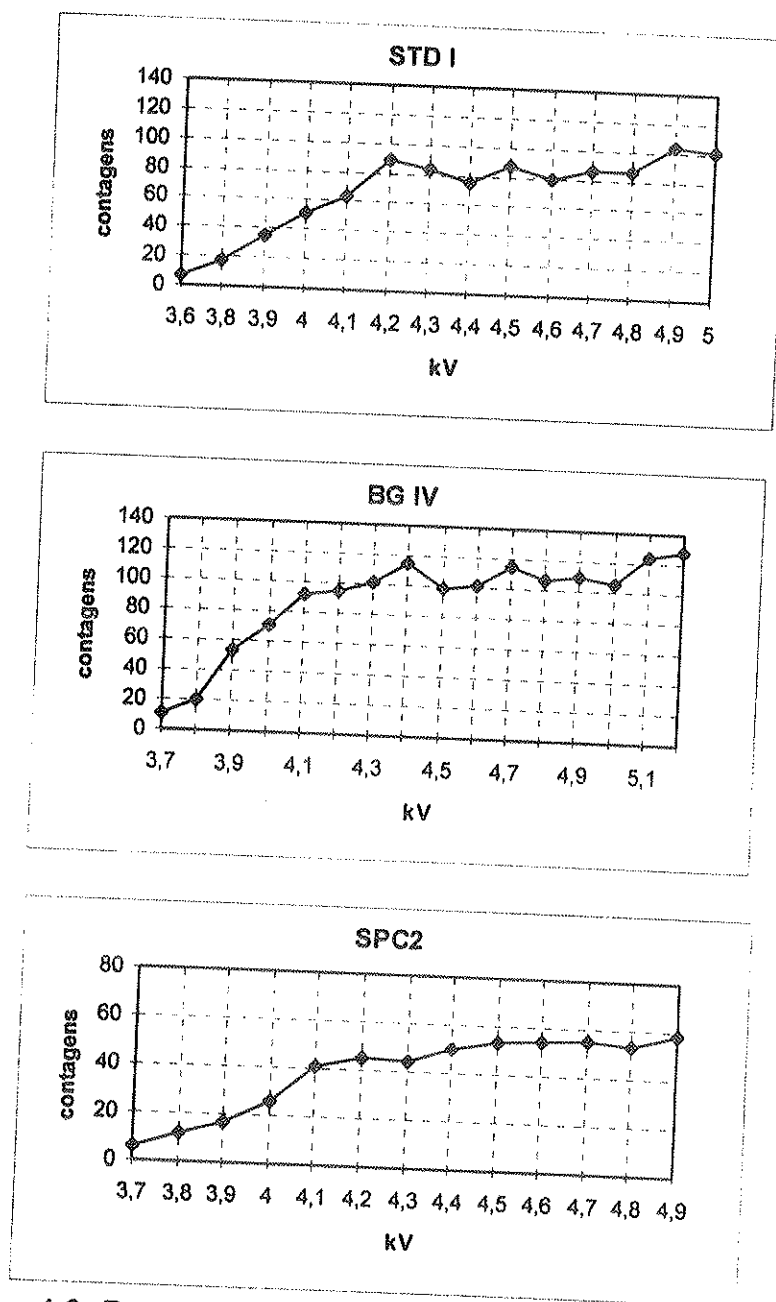


Figura 4.3: Determinação do "plateau" para o contador Guard (Kristall NaI) e para a minicâmara proporcional de ^{14}C preenchido com as amostras BG (mármore Carrara), STD (ácido oxálico NBS SRM 4990) e C2 (carbonato).

CONDIÇÕES DE CONTAGEM

amostra	P(bar)	T($^{\circ}\text{C}$)	data	V(AC)	V(Guard)
BG	1,98	22,0	28/05/97	4,5 V	1,3 V
STD	2,04	20,5	30/06-04/07	4,5 V	1,3 V
C2	1,99	22,0	15/05-19/05	4,6 V	1,3 V

V(Guard): tensão de trabalho utilizada para o contador Kristall (NaI)

V(AC): tensão de trabalho utilizada para a minicâmara proporcional de ^{14}C

IV.2 Sistema contador e estratégia de contagem para radiocarbono

O minidetector para ^{14}C foi instalado no interior de um detector de cintilação comum, tipo poço, contendo dois cristais de NaI (TI) (HARSHAW Chemie GmbH, Wermelskirchen, FRG), que, juntamente com uma fotomultiplicadora de 5 polegadas de comprimento (modelo EMI 97918) com proteção magnética, foram utilizados como contador *guard*. Os dois cristais em disposição tubular ou em forma de poço, tem um diâmetro da ordem de 6,1 cm e 12 cm de profundidade e espessura ativa de 4,5 cm. Ambos são protegidos por um invólucro especial de alumínio, da mesma forma que a fotomultiplicadora EMI que se encontra na extremidade do poço.

Quando, por exemplo, um méson cósmico atravessa um ou outro cristal, ou ambos, ele emite uma luz ou cintilação, que é imediatamente detetada pela fotomultiplicadora. O impulso produzido é transmitido a um circuito em anticoincidência que bloqueia a entrada de pulsos do contador proporcional. Desta forma a contribuição cósmica e radiações acusadas pelo sistema conhecido como *guard* são praticamente eliminados, ou seja, não são acusados pelo contador, acoplado à minicâmara. Além disso, o conjunto de detetores é instalado no interior de uma blindagem de ferro comum, com 30 cm de espessura, para barrar de forma considerável as radiações γ do ambiente. O que ainda for acusado após todas estas medidas, constitui-se no ruído de fundo do contador. Seu valor é determinado utilizando-se, como gás de preenchimento, CO_2 proveniente da decomposição ácida de um mármore de Carrara. Trata-se de cerca de 0,2 impulsos por minuto, para o melhor canal de contagem, conforme veremos mais adiante.

O *hardware* e o *software* para microcomputador Apple foram elaborados por Sato et al. (1993). Os mesmos foram desenvolvidos após um breve estágio do autor principal nos laboratórios do NLFb.

A operação do sistema de contadores pode ser resumida conforme se segue:

1- os pulsos captados pelo detetor interno (minicâmara proporcional) e externo são pré-amplificados;

2- os sinais pré-amplificados podem ser qualificados em GUARD, COINCIDENTE ou ANTI COINCIDENTE e contados em nove canais independentes, onde:

a) GUARD - corresponde aos sinais acusados pelo contador externo e devidos à

radiação externa ou ambiental;

b) COI - corresponde aos sinais captados simultaneamente pelos detetores interno (minicontador proporcional) e externo (cristal de NaI + fotomultiplicadora) e discriminados em dois níveis distintos de energia:

pulsos detectados	COI (coincidente)	OV.COI. (sobre coincid.)
rad.externa	>4mV e <40mV	>45 mV

c) AC - corresponde aos sinais captados somente pelo detetor interno e em anti-coincidência com o detetor externo; discriminados em seis níveis de energia:

pulsos detectados	AC #1	AC #2	AC #3	AC #4	AC #5	OV.AC
$\beta^- (^{14}\text{C})$	>4mV	>5mV	>10mV	>25mV	>45mV	>50mV

obs: OV.AC. (over anti coincident)

IV.2.1 Estratégia e critérios de medida

Numa técnica de contagem com *background* baixo é comum o equipamento eletrônico trabalhar 24 horas por dia, 7 dias por semana e 365 dias por ano. A taxa de contagem é determinada geralmente por uma série de períodos de cerca de 1.000-2.000 minutos (de preferência das 16:00 às 9:00, muitas vezes o período de menor interferência por atividades em outros laboratórios). No caso específico do minicontador proporcional de CO_2 utilizado neste trabalho, seria razoável propor um programa para 4 semanas como descrito abaixo:

semana 1	A ₁	A ₁	A ₂	A ₂	M	M	M
semana 2	A ₃	A ₃	A ₄	A ₄	A ₅	A ₅	A ₅
semana 3	A ₁	A ₁	A ₂	A ₂	B	B	B
semana 4	A ₃	A ₃	A ₄	A ₄	A ₅	A ₅	A ₅

onde:

B = determinação da taxa de contagem do *background*;

A = determinação da taxa de contagem da amostra desconhecida;

M = determinação da taxa de contagem do padrão moderno.

Observa-se que em 28 dias é possível efetuar a contagem de 4 a 5 amostras desconhecidas (2 determinações independentes de cerca de 1.800 minutos em intervalos de 1 a 2 semanas), 1 *background* e 1 padrão. A taxa de contagem é registrada a cada intervalo de cerca de 60 minutos e analisada para o desvio da média,

enquanto os períodos de contagem inválidos estatisticamente (além de 2σ , para soma de canais, ou além de 3σ , para canais independentes) são rejeitados. As amostras para determinações do *background* devem ser preparadas regularmente para controle de contaminação, devido ao manuseio da amostra, combustão, purificação e técnicas de manuseio do gás, enquanto os padrões devem ser preparados para controle do fracionamento isotópico durante os procedimentos.

Neste trabalho, foi fixado em 60 minutos o intervalo de leitura das contagens e em pelo menos $n = 30$, o número da série de leituras a fim de se obter número de contagens suficientes para aplicação dos testes estatísticos.

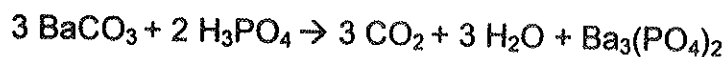
Apesar de uma contagem de 1.800 minutos e 30 contagens de 60 minutos serem equivalentes matematica e estatisticamente, este último procedimento foi adotado por duas razões principais:

1. a presença de fatores externos afetando a taxa de contagem pode ser identificada pela observação da distribuição das contagens de 60 minutos. Estes fatores tipicamente incluem ruídos eletrônicos esporádicos, cargas estáticas, presença momentânea de fontes radioativas externas, contaminação por radônio da amostra ou perda da amostra (vazamento) em taxas inaceitáveis.

2. se alguns dados forem suspeitos, como descrito no tópico acima, as séries de contagens poderão ser descartadas em unidades de 60 minutos ao invés de 1.800 minutos, resultando em perda de apenas partes da contagem e não do intervalo total.

IV.2.2 Normalização das condições de contagem

Alguns gramas ou até menos - 100 a 200 mg de carbonato de bário (da amostragem de águas subterrâneas) - devem ser convertidos em CO_2 , por reação com ácido fosfórico comercial (H_3PO_4 85% - Merck) a fim de preencher um contador de 80 mL com uma pressão de 2 bar.



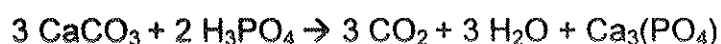
O processo de preparação da amostra, que envolve extração e purificação do gás, é simples e rápido, quando comparado com o processo de extração e síntese benzênica. Se a amostra for insuficiente para fornecer a quantidade especificada acima, é efetuada uma mistura por diluição quantitativa do CO_2 da amostra com um CO_2 isento de radiocarbono.

Todas as medidas do *background*, amostra e padrão moderno são realizadas

com uma pressão no contador tão próxima quanto possível de 2,00 bar. A temperatura durante o seu preenchimento deve ser controlada. Uma tolerância de $\pm 0,05$ bar é aceita, mas todos os valores de atividade da amostra são referidos como taxas de contagens (cpm), normalizadas para 2 bar de CO₂ à 25°C (cpm/2,00bar).

IV.3 Ruído de fundo (*background*)

O *background* ou ruído de fundo deve ser determinado em uma amostra isenta de ¹⁴C e preparada da mesma forma que as demais amostras. A amostra escolhida para determinação do ruído de fundo associado a todo o sistema (contadores, blindagem e sistema eletrônico) foi o mármore de Carrara, Itália, previamente moído. O gás CO₂ foi obtido mediante reação com ácido fosfórico:



Diversos fatores interferentes durante o processo de contagem podem contribuir para que eventos radioativos sejam perdidos ou adicionados; portanto, deve-se tomar cuidado para que o valor obtido (idealmente igual a zero) não ultrapasse os limites estatísticos. Caso o ruído medido seja muito elevado, deve-se tentar eliminar, ou diminuir, a sua causa. O valor utilizado, normalmente, é o resultado médio (com ponderação do tempo, se necessário) de pelo menos 30 determinações, cujos intervalos sejam de 60 ou 100 minutos e normalizadas para 2,00 bar de CO₂ (25°C). Nos cálculos preliminares, utilizou-se o erro para 1.800 minutos de contagem, que corresponde a:

$$\sigma_{Bg} = [B_g / 1800]^{1/2}$$

Na tabela 4.1 (Anexo 3) aparecem 100 determinações de *background* tomadas de forma contínua e com intervalos de 60 minutos cada. Os pulsos anti-coincidentes, de interesse, foram contados em 5 canais de energias e faixas (janelas) distintas (em termos de mV para os pulsos detectados), conforme aparecem especificados no alto da tabela. Os canais e as respectivas faixas foram estabelecidos após exaustivos testes, que demandaram pelo menos 8 meses. Entre os critérios principais podemos citar:

- a- faixa de maior eficiência de contagem ;
- b- estabilidade a médio prazo, nos pulsos contados;
- c- melhor relação amostra-padrão /ruído de fundo; e,
- d- critérios estatísticos.

Obviamente, a janela de maior eficiência de contagem deve estar restrita ao

valor correspondente à energia máxima de 156 keV dos β^- do ^{14}C , o que corresponderia a algo em torno de 50 mV para o pulso amplificado. A eficiência maior, tendo se em conta o espectro β^- contínuo, seria uma janela ou faixa, desde 0 até os 50 mV ou além. Na prática, contudo, deve-se evitar os ruídos de natureza térmica e de baixa energia, bem como os de energia superior aos 156 keV do radiocarbono. Os testes preliminares indicaram como razoável, uma janela acima dos 4 mV de pulso.

No tocante à estabilidade, uma simples inspeção visual permite avaliar como aceitável todas as contagens, pelo menos durante todo o tempo de contagem envolvido, ou seja 100 horas. Para todo o período, apenas 4 contagens, a 31^a, 53^a, 75^a e 99^a, estariam fora (v. também valores respectivos de χ^2) dos limites dos erros estatísticos da ordem de 3σ . Uma reavaliação dos dados, rejeitando estes valores, aparece no **Anexo 3**. Em princípio, estas 4 medidas em 100 não seriam inválidas, pois não há nenhuma evidência de alguma perturbação aleatória e externa durante estas contagens, o que pode ser inferido através de outras contagens que são: *guard*, coincidência e sobre coincidência. Todas as contagens respectivas estão ao menos dentro do nível de confiança de 3σ .

Quanto à relação sinal (padrão)/ruído, trata-se de um parâmetro bastante importante, que define, não só a qualidade dos resultados, mas também o alcance do método, conforme abordaremos mais adiante.

Sob o aspecto estatístico, os erros avaliados segundo a estatística gaussiana ou poissoniana são praticamente concordantes, dada a estratégia adotada que consiste em efetuar uma grande série de contagens, embora *per si*, cada contagem envolva um número muito pequeno de pulsos. Na **figura A.2** aparecem ilustradas as 200 contagens registradas para a mesma amostra (mármore Carrara) para uma melhor avaliação do *background*. Embora o tempo envolvido tenha sido dobrado, a precisão, ou os erros obtidos, não mostraram uma melhora significativa à primeira vista, conforme dados resumidos que se acham junto à figura. Os três primeiros canais obtiveram erros visivelmente menores, mas, os dois restantes, de energias maiores, apresentaram erros também maiores, cujas causas não podem ser diagnosticadas *a priori*. A longo prazo, as flutuações ou eventuais perturbações poderiam ter sido maiores para estas janelas.

Ademais, pode ser indiretamente avaliada a eficiência da blindagem em ferro utilizada, assim como a de filtragem dos sinais ou pulsos e interferências através dos

diversos cabos de alimentação. Estas interferências, de natureza inesperada e aleatória, constituíram-se, durante a maior parte dos testes, no maior tormento para prosseguimento dos testes com padrões e amostras reais. Embora um aterramento, considerado adequado, tenha sido executado, não podemos estar imunes a correntes de natureza telúrica local. Eficiência e supressão de ruídos podem, talvez, ainda ser melhorados utilizando-se um suprimento ininterrupto de energia, ou os clássicos UPS. De qualquer forma, independentemente de possíveis aperfeiçoamentos, o teste do χ^2 efetuado para um nível de significância de 5% está indicando pela aceitação de H_0 , ou seja, indica que a distribuição dos dados é uniforme, i.e. sem perturbações que sejam estatísticas do processo em tela.

IV.4 Padrão Moderno NBS (SRM 4990-OX)

A atividade do padrão moderno primário utilizado, denominado 0,95 OX, corresponde a 0,95 da taxa de contagem do ácido oxálico (SRM 4990) fornecido pelo NBS - National Bureau of Standards. Além da normalização da contagem obtida para 2,00 bar de CO_2 (25°C), a medida da atividade líquida da amostra procedente deste ácido oxálico deve, conforme acordo internacional, ser normalizada para $\delta^{13}\text{C} = -19,0$ ‰ (PDB) devido ao efeito do fracionamento isotópico de acordo com a seguinte equação:

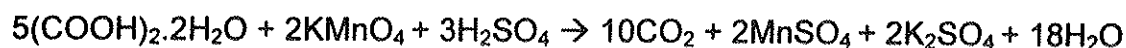
$$A_{0N} = 0,95 \text{ OX} = 0,95 A_{\text{ox}} \{ 1 - [2(\delta^{13}\text{C} + 19)]/1000 \}$$

onde:

A_{ox} é a atividade medida do ácido oxálico NBS e

$\delta^{13}\text{C}$ é a medida do fracionamento do ^{13}C em relação ao padrão PDB.

O procedimento normal para a obtenção de CO_2 a partir do ácido oxálico consiste em misturar cerca de 20g de padrão com 200 ml de H_2SO_4 1,5N (ácido sulfúrico), colocando-se essa mistura no balão de reação. A liberação de CO_2 é feita adicionando-se gota a gota, uma solução de KMnO_4 10% (permanganato de potássio).



Neste trabalho, cerca de 5 gramas do ácido oxálico NBS foram convertidos em CO_2 , purificados e introduzido a pressão de 2,0 bar na minicâmara de 80 mL. Na **tabela 4.2** acham compiladas 160 determinações acumuladas a cada 60 minutos, nos diversos canais, cujas condições foram exatamente as mesmas para as medidas do

T2971

ruído de fundo. As respectivas medidas foram efetuadas em um período em que perturbações ou sinais espúrios ainda apareciam. Por exemplo, as contagens de nº 15, 85 e 127 apresentam um número anômalo de pulsos em sobre-coincidência (*over coincidence*), ou seja, acima de 50 mV, acontecendo o mesmo nos canais em anticoincidência durante a 15ª contagem, mas sem aparente vinculação. Numa análise estatística mais acurada e global, pode-se perceber que os dados de canais em anti-coincidência demonstram menos desvios espúrios. Apenas uma contagem, que corresponde a 28ª foge ao critério pré-fixado de 3σ . Os novos resultados, decorrentes desta filtragem, ou rejeição, são praticamente coincidentes, conforme pode ser visto na síntese final. O teste χ^2 evidencia valores muito mais uniformes, no geral, menores do que 1,0 nos diversos canais e, obviamente, pela rejeição da hipótese H_1 .

IV.5 Figura de mérito e idade máxima ($T_{Máx}$)

A figura de mérito, já definida em (2.12) expressa de certa forma as qualidades de um sistema contador para baixas atividades. Depende fundamentalmente da eficiência de contagem e do *background*. A eficiência pode ser avaliada através de medidas em um dos padrões internacionais ao passo que o Bg através de determinações em um "carbono morto" que no caso foi CO₂ gerado a partir de mármore de Carrara (Itália). Conforme dados dos Anexos 3 e 4 teremos :

$$FM = (Ef. \text{ de cont})^2 / Bg = (0,76)^2 / 0,21 = 2,8$$

O valor encontra-se dentro do esperado, segundo Geyh (Inf. verbal).

Para $T_{Máx}$, obteremos conforme fórmula 2.16:

$$T_{Máx} = 8033 \ln 13,53 / A_{min} = 36.550 \text{ anos}$$

onde:

$A_{min} = 1/E (8Bg/T)^{1/2}$ foi obtida admitindo-se $E=0,76$, $Bg = 2,67 \text{ cpm/gC}$ e $T = 1.800$ minutos de contagem.

IV.6 Amostra C2

Com respeito às determinações radiocarbônicas, comentaremos, à guisa de exemplo, os dados obtidos no carbonato incrustado em uma das tubulações do poço T-100 de Lins, que foi designado como C2. Na listagem anexa (Anexo 5) aparecem 185 contagens acumuladas a cada 60 minutos, equivalendo a um total de 11.100 minutos

ou 7,7 dias de contagem. Estas contagens, efetuadas durante o mês de maio de 1997, já demonstram que praticamente havíamos superado o problema de disparo momentâneo de pulsos. Durante estes quase 8 dias de contagem, registrou-se um único disparo: durante a 46ª hora de contagem, evidenciável no canal *over-coincidence* mas, sem aparente reflexo nos canais anti-coincidentes de interesse. Todos os erros finais nestes canais, seja sob a estatística gaussiana ou Poisson, estão, sem exceção, dentro dos erros estatísticos ($N^{1/2}$) respectivos. O teste χ^2 efetuado (v. também anexo 4), mostrando rejeição pela hipótese H_1 , é confirmada pela inexistência de um único *outlier*, ou um resultado que esteja fora dos limites de 3 desvios padrões (3 dp) segundo a estatística de Poisson. Conforme o quadro de distribuição dos dados segundo Poisson, os valores dentro de 1 dp estão ao redor de 65%, o que seria o esperado.

A média final de 27,70 contagens/60', observada no canal >4mV, equivalente a 0,249 cpm (líquida) corresponde a cerca de 1/3 da atividade do padrão contemporâneo (0,852 cpm), ou, mais precisamente, 4,04 dpm/gC, conferindo-lhe uma idade teórica de cerca de 9.704 anos. A nossa idéia é de que as composições isotópicas deste calcário depositado nas paredes da tubulação reflitam mais ou menos a composição, em cada época, do CO₂ dissolvido na água que circulou pela mesma. Em outras palavras, espera-se que as composições sejam mais ou menos homogêneas em toda a extensão, assim como na seção que alcança mais de 5 cm de espessura. Trata-se de uma hipótese de trabalho que deveremos testar.

Capítulo V

CONCLUSÕES

Todos os métodos radiométricos, principalmente o do ^{14}C , têm vivenciado um considerável avanço nas técnicas de medida. No caso do método do radiocarbono, o principal avanço tecnológico observado tem sido no aumento da sensibilidade nas medidas deste radionuclídeo cosmogênico. Formas de detecção, recursos eletrônicos, aliados à tradicional blindagem reduziram gradualmente a quantidade de carbono necessária para a determinação das atividades residuais. De várias gramas, dependendo do tamanho das câmaras proporcionais e de estratégias ou sistemas adotados no método da cintilação líquida, as quantidades necessárias podem ser reduzidas a até cerca de 10 miligramas. O último salto em qualidade neste aspecto é representado pela técnica bastante sofisticada conhecida abreviadamente como AMS, em que o conteúdo de ^{14}C é medido diretamente como íons, utilizando-se para isto um acelerador de partículas e sistema de espectrometria de massa de alta resolução, em arranjo tandem (série). Esta nova técnica, cujo desenvolvimento foi iniciado ainda na década passada, tem permitido análises diminutas de amostras, até da ordem de 50 microgramas.

Um outro avanço verificado desde a sua introdução, nos anos 50 por Francis Libby, é a correção das idades radiocarbônicas de até cerca de 11.000 anos a.p., propiciada pelas calibrações com a dendrocronologia. Idades absolutas, *strictu sensu*, podem ser precisadas com erros menores que 50 anos.

A utilidade do método não pode ser vista como uma pura ferramenta radiométrica. Trabalhos visando a seu aperfeiçoamento levaram ao melhor conhecimento dos fenômenos geofísicos e geoquímicos, notadamente na atmosfera e nos oceanos, funcionando nestes exemplos como traçadores.

A par disto, como geocronômetro tem desvendado e comprovado aspectos climáticos do passado recente da Terra e tem sido considerado como o melhor traçador natural para estudos em águas subterrâneas, na glaciologia e no estudo de solos superficiais.

No aspecto técnico, a despeito de os métodos convencionais terem sido

bastante aperfeiçoados e diminuída a quantidade de material necessário, que passou de gramas para dezenas de miligramas, somos forçados a concluir que a técnica por AMS deverá prevalecer gradualmente. Os benefícios propiciados pela utilização de diminutas quantidades de carbono, menores do que 1 mg, superarão o óbice do custo. Pesquisas anteriormente inviáveis estão se tornando uma realidade.

No nosso País, a única alternativa para os casos em que a quantidade de carbono é da ordem de 100 miligramas e a idade é no máximo de 36.000 anos, é a de utilizar câmaras proporcionais de 80 mL, cujas características estão aqui descritas.

CAPÍTULO VI.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- Anderson, E.C.; Libby, W.F. (1951) World-wide distribution of natural radiocarbon, *Phys. Rev.*, 81 (1): 64-69.
- Andree, M.; Moor, E.; Beer, J.; Oeschger, H.; Stauffer, B.; Bonani, G.; Hoffmann, H.J.; Morenzoni, E.; Nessi, M.; Suter, M.; Wölfli, W. (1984). ^{14}C dating of polar ice. *Nucl. Instrum. Methods*, 233 (B5): 385 - 88
- Arnold Libby, F.S. (1949). Age determinations by radiocarbon content: checks with samples of known age. *Science* 110:678-680.
- Arnold, J.R.; Honda, M.; Lal, D. (1961). Record of Cosmic-Ray Intensity. *Journal of Geophys. Res.* 66:3519-3529.
- Barber, H. (1953) Large-scale proportion of acetylene from organic material. *Nature*, 172:361-62.
- Bard, E.; Arnold, M.; Fairbanks, R.G.; Hamelin, B. (1993) ^{230}Th - ^{234}U and ^{14}C ages obtained by mass spectrometry on corals. *Radiocarbon* 35:191-199.
- Bard, E.; Hamelin, B.; Fairbanks, R.G.; Zindler, A.; Mathieu, G.; Arnold, M. (1990b) U-Th and ^{14}C ages of corals from Barbados and their use for calibrating the ^{14}C time scale beyond 9000 year B.P. *Nuclear Instr. Meth. in Phys. Res. B* 52:461-468.
- Bard, E.; Hamelin, B.; Fairbanks, R.G.; Zindler, A. (1990a) Calibration of the ^{14}C time scale over the past 30.000 years using mass spectrometric U-Th ages from Barbado corals. *Nature* 345:405-410.
- Bender, M.H. (1971) Variations in the $^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$ ratios of plants in relation to the pathway of photosynthetic carbon dioxide fixation. *Photochemistry*, v.10:1239-1244.
- Bien, G.S.; Rakestraw, N.W.; Suess, H.E. (1963) Radiocarbon dating of deep water of the Pacific and Indian Ocean. *Bull. Inst. Oceanog. Mônaco*, 61:1278-1286.
- Blumel, W.D. (1982). Calcretes in Namibia and SE-Spain relations to substratum, soil formation and geomorphic factors. *CATENA Suppl.* 1: 67 - 82
- Broecker, W.; Gérard, R.; Ewing, M.; Heezen, B.C. (1960). Natural radiocarbon in the Atlantic Ocean. *J. Geophys. Res.* 65(9):2903-2931.

- Bruns, M.; Rhein, M.; Linick, T.W.; Suess, H.E. (1983). The atmospheric ^{14}C level in the 7th millenium B.C. *Physical and Chemical Techn. In: Archaeology (PACT)8*: 511-516.
- Campbell, D.A.; Paul, E.A.; Rennie, O.A.; McCallum, K.J. (1967). Factors affecting the accuracy of the carbon dating method in soil humus studies. *Soil Sci.* 104: 81 - 85
- Chapelle, F.H.; Morris, J.T.; McMahon, P.B.; Zelibor Jr., J.L. (1988). Bacterial metabolism and the $\delta^{13}\text{C}$ composition of groundwater, Floridan aquifer system, South Carolina. *Geology*, 16: 117-121
- Chen, J.H.; Edwards, R.L.; Wasserburg, G.J. (1986). ^{238}U , ^{234}U , and ^{232}Th in seawater. *Earth Plan. Sci. Lett.*, 80: 241- 251.
- Craig, H. (1954). Carbon -13 in plants and the relationships between carbon -13 and carbon -14 variations in nature. *J. Geol.* 62:115-149.
- Craig, H. (1961). Standard for reporting concentrations of deuterium and oxygen 18 in natural water. *Science*, 133:1833-1834.
- Craig, H. (1957a). The natural distribution of Radiocarbon and the exchange time of Carbon Dioxide between atmosphere and sea, *Tellus* 9 1
- Craig, R. (1957b). Isotopic standards for carbon and oxygen and correction factors for mass spectrometric analysis of carbon dioxide. *Geochim. Cosmoch. Acta*, 12:133-149
- Currie, L.A.; Klouda, G.A.; Continetti, R.E.; Kaplan, I.R.; Wong, W.W.; Dzubay, T.G.; Stevens, R.K. (1983). On the origin of the carbonaceous particles in American cities: results of radiocarbon "dating" and chemical characterization. *Radiocarbon*, 25
- Currie, L.A.; Klouda, G.A.; Cooper, J.A. (1979). Miniature signals and miniature counters: accurate assurance via microprocessors and multiparameter control techniques. *Proc .Int. Radioc. Conf.-Bern*: 553-564.
- Currie, L.A.; Klouda, G.A.; Voorhees, K.J. (1984). Atmospheric carbon: the importance of accelerator mass spectrometry. *Nucl. Instrum. Methods*, 233 (B5): 371 - 379
- Damon, P.E.; Long, A.; Wallick, E.I. (1972). Dendrochronologic calibration of the carbon 14 time scale. *In: Rafter T.A. & Grant-Taylor T. (Eds.) Proc. 8th Int. Radioc. Dating Conf.-Wellington, Royal Soc. New Zealand*: 44-59.
- Damon, P.E.; Long, A.; Wallick, E.I. (1973). On the magnitude of the 11 years radiocarbon cycle. *Earth and Planet. Sci. Lett.* 20: 300-306.
- Dansgaard, W. (1964). Stable isotopes in precipitation. *Tellus*, 16(4): 436.

- de Vries, H.L. (1957). Further analysis of neutron component of the background of counters used for ^{14}C age measurements. *Nuclear Physics*, 3: 78-82.
- de Vries, H.L. (1958). Variation in concentration of radiocarbon with time and location on earth. *Proc. Kon. Ned. Akad. Wet. Proc. Ser. B* 61:94-102.
- de Vries, H.L. (1959). Measurement and use of natural radiocarbon. *In: Abelson, P.H. (Ed.) Research in Geochemistry*, J. Wiley and Sons, Inc. London, 150p.
- de Vries, H.L.; Barendsen, G.W. (1953). Radiocarbon dating by a proportional counter filled with carbon dioxide. *Physica* 19:987-1003.
- De Vries, H.L.; Stuiver, M.; Olsson, I.U. (1959). A proportional counter for low level counting with high efficiency. *Nuclear Instr. and Methods*, 5:111-114.
- Délibrias, G. (1966). Formation calcaires lacustres du Quaternaire supérieur dans le massif central saharien (Hoggar) et datation absolues. *C.R. Acad. Sci. Paris*, 262:55-8.
- Délibrias, G. (1985). Le carbone 14. *In: Methodes de Datation par les phénomènes nucléaires naturels: applications*. Coll. C.E.A. Masson, Chap. XV: 423-455.
- Dickin, A.P. (1995). *Radiogenic Isotopes in Geology*. Cambridge University Press, 496p.
- Duplessy, J.C.; Arnold, M. (1985). La Mesure du Carbone 14 en Spectrométrie de Masse par Accélérateur: Premières Applications. *In: Méthodes de Datation par les Phénomènes Nucléaires Naturels: Applications*. Coll. C.E.A., Masson, Chap. XVI: 461-473.
- Edwards, R.L.; Chen J.H.; Wasserburg, G.J. (1987). ^{238}U - ^{234}U - ^{230}Th - ^{232}Th systematics and precise measurements of time over the past 500,000 years. *Earth Plan. Sci. Lett.*, 91: 175 -192.
- Edwards, R.L.; Beck, J.W.; Burr, G.S.; Donahue, D.J.; Chappell, A.L.; Bloon, A.L.; Druffel, E.R.; Taylor, F.W. (1993). A large drop in atmospheric $^{14}\text{C}/^{12}\text{C}$ and reduced melting in the Younger Dryas documented with ^{230}Th ages of corals. *Science*, 260: 962-968.
- Egboka, B.C.E. (1985). Appropriate monitoring techniques using bomb tritium and other geochemical parameters in hydrogeological investigations. *Hydrol. Sci. J.*, 30: 207 - 224
- Elsasser, W.E.; Ney, P.; Winckler, J.R. (1956). Cosmic ray intensity and geomagnetism. *Nature* 178 pp.1226-1227
- Fairhall, A.W.; Shell, W.R.; Takashima, Y. (1961). Apparatus for methane synthesis for radiocarbon dating. *The Review of Scient. Inst.* 32:323-325.
- Fergusson, G.J. (1955). Radiocarbon dating system. *Nucleonics*, 13:18-23.

- Fergusson, C.W. (1970). Dendrochronology of bristlecon pine, *Pinus aristata*: establishment of a 7.484 year chronology in the White Mountains of eastern central California. *In*: Olsson, I.U. (Ed.): Radiocarbon variations and absolute chronology. Nobel Symposium.
- Fonselius, S.; Ostlund, G. (1959). Natural radiocarbon measurement of surface water from the North Atlantic and the Arctic sea *Särtryck-ur*. *Tellus*, 1:77-82
- Fontes, J.C.; Garnier, J.M. (1979). Determination of the initial ^{14}C activity of the total dissolved carbon: A review of the existing models and a new approach. *Water Resources Res.* 15:399-413.
- Gallo (1977). Utilization complementaire de l'Hydrochimie et de la Geochimie Isotopique en Hydrogeologie. Application aux eaux souterraines de la Region de Ribeirão Preto, Etat de São Paulo, Bresil. Tese de doutorado, Un. Claude Bernard - Lyon, França, 206 p.
- Geyh, M.A. (1972). Basic studies in hydrology and ^{14}C and ^3H measurements. *Proc. 24th Int. Geol. Cong.* 11: 227 - 234
- Geyh, M.A. (1979). ^{14}C routine dating of marine sediments. *In*: Berger, R. & Sues, H.E. (eds.), *Radiocarbon Dating*. Univ. Calif. Press, Los Angeles, 470 - 491
- Geyh, M.A.; Benzler, J.H.; Roeschmann, G. (1971). Problems of dating Pleistocene and Holocene soils by radiometric methods. *In*: Yaalon, D.H. (ed) *Nature, Origin and Dating of Palaeosols*. Israel Un. Pres, Jerusalem: 63-75.
- Geyh, M.A.; Hennig, G.J. (1986). Multiple dating of a flowstone profile. *Radiocarbon*, 28(2A): 503 - 509
- Geyh, M.A.; Schleicher, H. (1990). *Absolute Age Determination*. Berlin, Springer-Verlag, 503 p.
- Godwin, H. (1962). Half-life of radiocarbon. *Nature*: 195-198.
- Gomes, B.M. (1995). Estudo Paleoambiental no Estado de Rondônia Utilizando Datação por ^{14}C e Razão $^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$ da Matéria Orgânica do Solo. Dissertação de Mestrado CENA/ESALQ USP.
- Gouveia, S.E.M.; Pessenda, L.C.R.; Aravena, R. (1998). Datação da Fração Humina da Matéria Orgânica do Solo e sua comparação com Idades ^{14}C de Carvões Fósseis. *Química Nova* (no prelo).
- Goodfriend, G.A.; Hood, D.J. (1983). Carbon isotope analysis of land snail shells: implications for carbon sources and radiocarbon dating. *Radiocarbon*, 25(3): 810-830.

- Gulliksen, S.; Nydal, R. (1976). Further Improvement of counter background and shielding. 9th Int. Radiocarbon Conference, Univ. of California, Los Angeles and San Diego, June:20-26.
- Hammer, C.U.; Clausem, H.B.; Dansgaard, W.; Gundestrup, N.; Jihnsen, S.J.; Reeh, N. (1978). Dating of Greenland ice cores by flow models, isotopes, volcanic debris, and continental dust. *J. Geol.*, 20: 3-26.
- Hammer, C.U.; Clausen, H.B.; Tauber, H. (1986). Ice-core dating of the Pleistocene/Holocene boundary applied to a calibration of the ¹⁴C time scale. *Radiocarbon* 28 (2A):284-291.
- Harbottle, G.; Sayre, E.V.; Stoenner, R.W. (1979). Carbon-14 Dating of Small Samples by Proportional Counting. *Science*, 206: 683-685.
- Hedges, R.E.M. (1991). AMS Dating: Present Status and Potential Applications. *Quaternary Proceedings* N. 1:5-10.
- Hedges, R.E.M.; Lee-Thorp, J. A.; Tuross, N.C. (1996). Is tooth enamel carbonate a suitable material for radiocarbon dating? *Radiocarbon* 37:285-290.
- Hendy, C.H. (1971). The isotope chemistry of speleothems. I. *Geochim. Cosmoch. Acta*, 35: 801-824.
- Hoefs, J. (1980). *Stable Isotope Geochemistry*. Springer Verlag, 245p.
- Houtermans, F.J.; Oeschger, H. (1958). Proportionalzählrohr zur messung schwacher aktivitäten weicher Strahlung, *Helv. Phys. Acta*, 31(2):117-126.
- Houtermans, J. (1966). On the quantitative relationships between geophysical parameters and the natural ¹⁴C inventory. *Zeitschr. Phys.*, 193:1-12.
- Houtermans, J.; Suess, H.E.; Munk, W. (1967). Effect of industrial fuel combustion on the Carbon-14 level of atmospheric CO₂. *Monaco Symposium Proceeding, IAEA, Viena*.
- Jelen, K.; Geyh, M.A. (1986). A low cost miniature counter system for radiocarbon dating. *Radiocarbon*, 28 (2 A) :578-585.
- Johnsen, S.J.; Dansgaard, W.; Clause, H.B.; Langway Jr., C.C. (1972). Oxygen isotope profiles through the Antarctic and Greenland ice sheets. *Nature (London)*, 235: 429-434
- Junge, C.E. (1962). Note on the exchange rate between the northern and southern atmosphere. *Tellus* 14 :22-42..
- Karlen, I.; Olsson, I.U.; Kalberg, P.; Kellici, C. (1966). Absolute determination of the activity of two ¹⁴C dating standards. *Arkiv Geofysik* 6: 465-471.

- Kilian, M.R.; van der Plicht, J.; van Geel, B. (1995). Dating raised bogs: new aspects of AMS ^{14}C wiggle matching, a reservoir and climatic change. *Quaternary Science Review* 14:959-966.
- Kigoshi, K.; Hasegawa, H. (1966) Secular variations of atmospheric Radiocarbon concentration and its dependence on geomagnetism. *J. Geophys Res.* 71: 1065-1072.
- Kimmelmann e Silva, A.A.; Rebouças, A.C. ; Santiago, M.M.F. (1989). ^{14}C Analyses of Groundwater from the Botucatu Aquifer System in Brazil. *Radiocarbon*, 31(3):926-933.
- Kitagawa, H.; Masuzawa, T.; Nakamura, T.; Matsumoto, E. (1993). A batch preparation method for graphite targets with low background for AMS ^{14}C measurements. *Radiocarbon* 35(2):295-300
- Korff, S. A.; Mundell, R.B. (1980). Variations in radiocarbon production in the earth's atmosphere. *Radiocarbon* 22(2): 159-165.
- Kromer, B.; Pfellender, C.; Schlosser, P.; Levin, I.; Munick, K.O.; Bonani, G.; Suter, M.; Wölfli, W. (1987). AMS ^{14}C measurement of small volume oceanic water samples: experimental procedure and comparison with low-level counting. *Nucl. Instr. Methods Phys. Res.* B29:302-305.
- Kromer, B.; Becker, B. (1993). German Oak and Pine ^{14}C calibration, 7200-9439 BC. *Radiocarbon* 35 (1):137-189.
- Lal, D.; Rama, V. (1966). Characteristics of Global Tropospheric mixing based on man-made ^{14}C , ^3H and ^{90}Sr , *J. Geophys. Res.* 71 (12): 2865-2869.
- Libby, W.F. (1955). *Radiocarbon Dating*, 2nd ed. Univ. of Chicago Press, 125 p.
- Libby, W.F. (1967). *History of Radiocarbon Dating*. Monaco Symposium Proceeding, IAEA, Viena.
- Libby, F.W. (1970). Ruminations on radiocarbon dating. *In*: Olsson, I.U. (Ed.) *Radiocarbon Variations and Absolute Chronology*. 12th Proceedings, Nobel Symposium, N. York, John Wiley and Sons: 629-640.
- Lingenfelter, R.E. (1963). Production of Carbon-14 by cosmic-ray neutrons. *Reviews of Geophysics* 1 :35-55.
- Lingenfelter, R.E.; Ramaty, R. (1970). Astrophysical and geophysical variations in ^{14}C production. *In*: Olsson, I. U. (Ed.) *Radiocarbon Variations and Absolute Chronology*, Nobel Symposium, 12th Proc. N. York, John Wiley and Sons: 513-537.
- Lowe, D.C.; Wallace, G.; Sparks, R.J. (1987). Applications of AMS in atmospheric and oceanographic sciences. *Nucl. Instrum. Methods. Phys. Res. B* 29:291-296

- Mann, W.B. (1983). New Contemporary Radiocarbon Dating Standards. Proceedings of the 11th International Radiocarbon Dating Conference. *In*: Stuiver, M. & Kra, R. (Eds.), *Radiocarbon*, 25, (2): 519-527.
- Matthews, J.A. (1985). Radiocarbon dating of surface and burial soils: Principles, problems and prospects. *In*: Richards, K.S.; Arnett, R.R.; Ellis, S. (Eds.). *Geomorphology and Soils*. Allen & Unwin, London, 269-288
- Mazaud, A. ; Laj, C.; Bard, E.; Arnold, M. ; Tric, E. (1991). Geomagnetic field control of ¹⁴C production over the last 80 kyr: implications for the radiocarbon time-scale. *Geophys. Res. Lett.* 18:1885-1888.
- McKay, C.P.; Long, A.; Friedman, E.I. (1986). Radiocarbon dating of open systems with bomb effect. *J. Geophys. Res.*, 91 (B3): 3836-3840.
- Mook, W.G. (1986). Business meeting: Recommendations/resolutions adopted by the twelfth Int. Radiocarbon Conference. *Radiocarbon* 28, 799.
- Mook, W.G.; Streurman, H.J. (1983). Physical and Chemical aspects of radiocarbon dating. *Physical and Chemical Techniques in Archaeology (P.A.C.T.)* 8:31-55.
- Münnich, K.O. (1957). Messung des ¹⁴C-Gehaltes von harten Grundwasser. *Naturwissenschaften*, 34:32-33
- Münnich, K.O. (1968). Isotopen-Datierung von Grundwasser. *Naturwissenschaften*, 55:158-163
- Netterberg, F. (1978). Dating and correlation of calcretes and other pedocretes. *Trans. Geol. Soc. S. Afr.*, 81:379-391.
- Nydal, R. (1962). Proportional counting technique for radiocarbon measurements. *The ev. Of Sci. Instr.* 33 (12) : 1313-1320.
- Oeschger, H.; Alder, B.; Loosli, H.H.; Moell, M.; Neftel, A. ; Schutterer, U.; Zumbunn, R. (1979). Recent progress in low counting and other isotope detection methods. *Radiocarbon Dating*, University of California Press, Berkeley, 147 p.
- Oeschger, H.; Stauffer, B.; Bucher, P.; Loosli, H.H. (1977). Extraction of gases and dissolved and particulate matter from ice in deep boreholes. *In* Rodda, J.C. (Ed.) *Isotopes and impurities in snow and ice*. JAHS PUBL. N°. 118, Grenoble Symp., 307-311
- Oikawa, H (1978). Estudo das Características de um Sistema para Datação por ¹⁴C. *Dissertação de Mestrado, I.E.A.-CNEN*, 85p.

- Olsson, I.U. (1970). The use of oxalic acid as a standard. *In*: Olsson, I.U. (Ed.) Radiocarbon variations and absolute chronology, Nobel Symposium, 12th Proc: New York, John Wiley & Sons, p.17. (Stuiver & Polach, 1977)
- Olsson, I.U.; Kárlen, I. (1963). The half-life of ^{14}C and the problems which are encountered in absolute measurements on β decaying gas. *In*: International Atomic Energy Agency, Viena. Radiocarbon dating: Proceedings of a Symposium of ... held in Athens, 1
- Otlet, R.L.; Huxtable, G.; Evans, G.V.; Humpreys, D.C.; Short, T.D.; Conchie, S.D.J. (1983). Development and operation of the Harwell small counter facility for the measurement of ^{14}C in very small samples. *Radiocarbon*, 25 (2): 565-576
- Pearson Jr., F.J.; Hanshaw, B.B. (1970). Sources of dissolved carbonate species in groundwater and their effects on carbon-14 dating. *In*: International Atomic Energy Agency, Vienna. Isotopes in hydrology: Proceedings of a Symposium of ... held in Vienna.
- Pearson, G.W.; Stuiver, M. (1986). High precision calibration of the radiocarbon time scale, 5000-2500 BC. *Radiocarbon* 28, 839-862.
- Pearson, G.W.; Pilcher, J. R.; Baillie, M.G.L.; Corbett, D.M. ; Qua, F. (1986). High precision ^{14}C measurement of irish oaks to show the natural ^{14}C variations from AD 1840-5210BC. *Radiocarbon* 30: 911-934.
- Pearson, G.W.; Stuiver, M. (1993). High-precision Bidecadal Calibration of the Radiocarbon Time Scale, 500-2500 BC . *Radiocarbon* 35(1): 25-34.
- Pearson, G.W.; Becker, B.; Qua, F. (1993). High-Precision ^{14}C Measurement of German and Irish Oaks to Show the Natural ^{14}C Variations from 7890 to 5000 BC. *Radiocarbon* 35(1):93-104
- Pilcher , J.R. (1991). Radiocarbon Dating for the Quaternary Scientist. *Quaternary Proceedings* N. 1: 27-34
- Polach, H. A. (1974). Application of liquid scintillation spectrometers to radiocarbon dating. *In*: Stanley, P. E. & Scoggins, B. .A. (Eds.) Liquid scintillation counting, recent developments. Proceedings of the international symposium on... held in Sydney.
- Pollach, H. A. (1976). Radiocarbon dating as a research tool in archaeology-hopes and limitations. *In*: B. Noel (Ed.) Proc. Natl. Univ. Dept. Far. Eastern History Publ.
- Pollach, H. A.; Robertson, S. (1965). Data Reduction and Age Cage Calculyzations at the ANU Radiocarbon Dating. Research Laboratory Manual N°. LM-7,28p.
- Povinec, P. (1993). ^{14}C gas counting: is there still a fiuture? *Radiocarbon* 34(3): 496-413.

- Rafter, T.A.; Fergusson, G.J. (1959). Atmospheric Radiocarbon as a tracer in geophysical circulation problems. Proc. 2nd UN Int. Conf. PUAE: 21-28.
- Ralph, E.K.; Michael, H.W. (1970). MAS radiocarbon dates for sequoia and bristlecone pine samples. In: Olsson, I.U. (Ed.): Radiocarbon variations and absolute chronology. Nobel symposium, 12th Proc. New York, John Wiley & Sons, 619-624
- Ralph, E.K. (1959). University of Pennsylvania radiocarbon dates, 3, Am. J. Sci., Radiocarbon Suppl. I, 45-58.
- Revelle, R.; Suess, H.E. (1957). Carbon dioxide exchange between atmosphere and ocean and the question of an increase of atmospheric CO₂ during past decades, Tellus 9 :1-18.
- Salomons, W.; Mook, W.G. (1976). Isotope geochemistry of carbonate dissolution and reprecipitation in soils. Soil Sci., 122:15-24
- Sato, K.; Geyh, M.A.; Kawashita, K. (1993). Controle e aquisição conjugada de dados de espectrômetro β^- para radiocarbono e trítio do IG/USP. I Workshop de informática do IG/USP. Boletim IG-USP, Publicação Especial N°. 16:41-44.
- Sayre, E.V.; Harbottle, G.; Stoenner, R.W.; Oplet R.L. (1981). Small gas proportional counters for the ¹⁴C measurement of very small samples. I.A.E.A. Proceedings on Methods of Low Level Counting and Spectrometry, Viena, 393-407.
- Scott, E.M.; Harkness, D.D.; Cook, G.T.; Aitchison T.C.; Baxter, M.S. (1991). Future Quality Assurance in ¹⁴C Dating. In: Lowe, J.J. (Ed.). Radiocarbon Dating: Recent Applications and Future Potential. Quaternary Proceedings N°. 1, John Wiley & Sons Ltd.
- Scott, E.M.; Long, A.; Kra, R. (Eds). (1990). Proceedings of the International Workshop on Intercomparison of Radiocarbon Laboratories. Radiocarbon, 32(3): 253-397.
- Simpson, J. A. (1951). Neutrons produced in the atmosphere by cosmic radiations. Phys. Rev. 83:1175-1188.
- Stuiver, M. (1966) Variations in Radiocarbon Concentration and Sunspot Activity. J. Geophys. Res. 66: 273-276.
- Stuiver, M. (1967). Origin and extent of atmospheric ¹⁴C variation during the past 10.000 years. Monaco Symposium Proceeding, IAEA, Viena.
- Stuiver, M. (1982). A high-precision calibration of the AD radiocarbon time scale. Radiocarbon 24(1):1-26.

- Stuiver, M.; Braziunas, T.F (1993). Modeling Atmospheric ^{14}C influences and ^{14}C ages of Marine Samples to 10.000BC. *Radiocarbon* 35(1): 137-189.
- Stuiver, M.; Pearson, G.W. (1993). High-precision Bidecadal Calibration of the Radiocarbon Time Scale AD 1950-500 BC and 2500- 6000 BC. *Radiocarbon* 35(1): 1-24.
- Suess, H.E. (1954). Natural radiocarbon and the rate of exchange of carbon dioxide between the atmosphere and the sea. *Proc. Williams Bay Conf. Set, 1953, NAS, NSF Publ. 52.*
- Suess, H.E. (1965). Secular variations of the cosmic-ray produced Carbon-14 in the atmosphere and their interpretation. *J. Geophys. Res.* 70, :5937-5962.
- Suess, H.E.; Sharpenseel, H.W. (1970). Sequential sample of radiocarbon in Groundwater. *In: International Atomic Energy Agency, Vienna. Isotopes in hydrology: proceedings of a symposium of ... held in Vienna, 9-13 March 1970. Vienna, 241-257.*
- Suess, H.E.; Strahm, C. (1970). The Neolithic of Auvener, Switzerland. *Antiquity* 44, 91-99.
- Suess, H.E. (1986). Secular Variations of Cosmogenic ^{14}C on Earth: Their Discovery and Interpretation. *Radiocarbon* 28 (2a): 259-265.
- Tamers, M.A. (1965). Routine carbon-14 dating using liquid scintillation technique. *Acta Cientifica Venezuelana*, 16: 156-162
- Tamers, M.A. (1970). Validity of radiocarbon dates on terrestrial snail shells. *Am. Antq.*, 35:94-100.
- Tamers, M.A. (1970). The Scandinavian varve chronology and ^{14}C dating. *In: Olsson, I.U. (Ed.) Radiocarbon variations and Absolute Chronology. Proc. 12th Nobel Symposium, Wiley: 173-196.*
- Tamers, M.A. (1975). Validity of radiocarbon dates of groundwater. *Geophys. Surv.* 2: 217-239.
- Valencia, E.P.E. (1993). Datação por ^{14}C e razão $^{14}\text{C} / ^{12}\text{C}$ de Solos sob Climas Tropical e Subtropical do Brasil. *Dissertação de Mestrado. CENA/ESALQ USP*
- Van Der Straaten, C.M.; Mook, W.G. (1983). Stable Isotopic Composition of Precipitation and Climatic Variability. *Palaeoclimates and Palaeowaters: A Collection of environmental isotope studies, IAEA, 53-64.*
- Vogel, J.C. (1967). Investigation of Groundwater flow with radiocarbon. *In: International Atomic Energy Agency. Isotopes in hydrology: Proceedings of a Symposium of ... held in Vienna, 14-18 November 1966. Vienna. pp355-369. (Proceedings series)*

- Vogel, J.C. (1970). Carbon-14 dating of Groundwater. *In*: International Atomic Energy Agency. Isotopes in hydrology: Proceedings of a Symposium of ... held in Vienna, 9-13 March 1970. Vienna:225-257.
- Waterbolk, H.T. (1983). Ten guidelines for the archaeological interpretation of radiocarbon dates. *Proc. ^{14}C and Archaeology, Groningen, 1981. Pact 8, 57-71. Scott. Quaternary Proc.*
- Waterbolk, H.T. (1983). Ten guidelines for the archaeological interpretation of radiocarbon dates. *In*: Mook, W.G. & Waterbolk, H.T. (Eds.). ^{14}C and Archaeology. PACT, 8:57-70
- Weijian, Z.; Head, M.J.; Kaikola, L. (1994). Small Sample Dating in China. *Radiocarbon* 3691: 46-49
- Wendt, I.; Stahl, W.; Geyh, M.A.; Fault, F. (1967). Model experiments for ^{14}C water -age determinations. *In*: Isotopes in Hydrology, IAEA, Vienna: 321-337
- Williams, G.E.; Polach, H.A. (1969). The evaluation of ^{14}C ages of soil carbonates from the arid zone. *Earth Plan. Sci. Lett.*, 7:240-242
- Willkomm, H. (1983). The reliability of archaeological interpretation of ^{14}C dates. *Radiocarbon* 25:645-646.
- Wilson, A.T.; Donahue, D.J. (1992). AMS Radiocarbon Dating of Ice: Validity of Technique and the Problem of Cosmogenic In-Situ Production in Polar Ice Cores. *Proc. 14th Int. Radiocarbon Conference. Tucson, Arizona, 1991:431-435.*

Anexo 1

AMOSTRAGEM DE ÁGUAS SUBTERRÂNEAS

Laboratório de ^{14}C & ^3H
Nieders. Landesamt für Bodenforschung
Postfach 51 01 53
3000 Hannover 51 / Germany

GUIA DE AMOSTRAGEM PARA ANÁLISES ISOTÓPICAS EM ÁGUAS SUBTERRÂNEAS

1. Introdução

Idades de águas subterrâneas de até 45.000 anos podem ser determinadas por meio do decaimento do isótopo radioativo ^{14}C . O radiocarbono está contido no bicarbonato e no CO_2 livre de águas subterrâneas jovens. Amostras para análises de ^{14}C devem conter pelo menos 0,5 g de C, o qual é extraído por precipitação na forma de BaCO_3 . Análises suplementares de trítio permite a determinação da idade da água até 150 anos. É necessário cerca de 30 mL de água engarrafada em frascos de vidro muito bem vedado. A mesma quantidade deve ser submetida ao laboratório para medida dos isótopos estáveis de deutério e oxigênio-18, o qual fornecerá informações sobre a origem e a história da água subterrânea, ou sobre a localização da área de captação.

2. Seleção do sítio de amostragem

Amostras de água devem ser tomadas de fontes ou poços que estejam sendo continuamente bombeados. Caso contrário, um volume igual a 3 vezes a coluna de revestimento do poço deve ser bombeada e desprezada antes da amostragem. Poços escavados devem ser amostrados após ou durante o bombeamento. Se a água é lamacenta, o sedimento deve ser testado para uma possível presença de carbonato com uma gota de ácido. Amostras para análises de radiocarbono não têm valor se carbonatos estiverem presentes.

3. Testes hidroquímicos no campo

3.1. Equipamentos

- 2 buretas automáticas de 5 ou 10 mL para n/10 HCl (Merck 9973) e n/20 NaOH (Merck 9959);
- 2 pipetas de 100 mL;
- 3 béquers plásticos de 200, 400 e 1000 mL;
- 1 pHmetro na faixa de 3 a 9, com precisão de $\pm 0,02$;
- 1 termômetro na faixa de 0-50 °C, com precisão de $\pm 0,2^{\circ}\text{C}$;
- 2 frascos conta-gotas com indicador misto 5 (Merck 6130) ou alaranjado de metila e fenolftaleína (Merck 7227);
- 1 tubo de papel indicador de sulfato (Merck 10019) na faixa acima de 1000 ppm.

3.2. Temperatura

Medir em água corrente, com precisão de pelo menos $\pm 0,2^{\circ}\text{C}$.

3.3. Medida do pH

Medir em água fresca, com precisão de $\pm 0,02$. Se o valor varia com o tempo, anotar o valor inicial ou, no máximo, até 3 minutos. Observar se é atingido um estado estacionário.

3.4. Conteúdo de sulfato

Estimar o conteúdo com o papel indicador.

3.5. Conteúdo de bicarbonato

Adicionar algumas gotas do indicador misto ou do alaranjado de metila a 100 mL de água. Titular gota a gota com n/10 HCl. A mudança de cor ocorre do verde para o violeta, no indicador misto, ou do laranja para vermelho, no alaranjado de metila. Cada mL do n/10 HCl corresponde a 61 mg de HCO_3/L ou 12 mg de C/L.

3.6. Conteúdo de CO₂

Adicionar algumas gotas de fenolftaleína à 200 mL de água. Titular gota a gota com n/20 NaOH até a cor permanecer ligeiramente rósea. Cada mL do n/20 NaOH corresponde a 11 mg CO₂/L ou 3 mg de C/L.

3.7. Estimativa do tamanho da amostra

Amostras para C14 são extraídas a partir de 50, 100 ou 150 L de água. Calcular a quantidade de água que contém pelo menos 500 mg de C a partir do conteúdo medido para HCO₃ e CO₂. Calcular a quantidade de BaCl₂ para ser misturada (100 ppm de SO₄²⁻ corresponde a 20g de BaCl₂).

4. Amostragem para análise de radiocarbono

4.1. Equipamentos para 6 extrações diárias durante 4 dias

- 1 galão plástico de 30 ou 60 L com uma torneira no fundo para solução de Ba(OH)₂;
- 6 galões plásticos com torneira no fundo;
- 7 tubos de CaCl₂ preenchidos com ascarite (asbesto de sódio Merck 1567) vedados nos extremos com algodão e inseridos nas rolhas de borracha utilizadas para tampar o bocal dos galões de 60L;
- n x 6 garrafas plásticas de 3L (com bocal central e no topo);
- n x 6 garrafas de vidro de 50 ou 100 mL com tampas vedantes;
- 500g de BaO ou 1000g de Ba(OH)₂ x 8 H₂O (grau técnico) para o preparo de 30L de solução saturada de Ba(OH)₂ suficiente para 15 amostras;
- alguns kg de BaCl₂ (grau técnico);
- 250 g de asbesto de sódio (ascarite);
- 3 m de tubo de borracha com diâmetro suficiente para conexão entre torneiras dos galões;
- 1 rolha de borracha para fechar o galão de 60L com um furo que encaixe o pescoço das garrafas de 3L.

4.2. Preparação da solução saturada, livre de carbonato $Ba(OH)_2$

- Dissolver 500g BaO ou 1000g $Ba(OH)_2$ em 30L de água destilada ou subterrânea com baixo teor de HCO_3 e armazenar a solução em um recipiente plástico.
- Deixar o recipiente num nível elevado e em repouso durante a noite.
- Conectar os galões através das torneiras, substituir a tampa com tubo de asbesto de sódio e transferir a solução de $Ba(OH)_2$ para o outro galão. Se contiver partículas brancas, repetir a transferência no dia seguinte. O galão final para armazenagem da solução deve estar graduada em litros.
- Descartar a solução residual de $Ba(OH)_2$ e o sedimento não dissolvido no esgoto. Soluções de bário são tóxicas.

4.3. Amostragem (ca. de 20 minutos)

- Lavar o galão de 60L cuidadosamente com a água a ser amostrada.
- Dissolver a quantidade estimada de $BaCl_2$ (seção 3.7.) em 1 L da amostra de água.
- Preencher o galão de 60L com amostra de água até cerca de 5L abaixo do pescoço e adicionar a solução de $BaCl_2$.
- Adicionar 2L da solução saturada, livre de carbonato $Ba(OH)_2$ através do tubo de borracha. Fechar o final do tubo. O tubo de cloreto de cálcio preenchido com asbesto de sódio no topo do galão da solução de $Ba(OH)_2$ absorve a água e o CO_2 do ar que entra no galão enquanto a solução é transferida.
- Transportar o galão de amostra para o próximo local de amostragem ou deixar em algum local inclinado e seguro durante a noite onde a solução possa ser retirada no dia seguinte
- Decantar a solução na manhã seguinte (50L necessita cerca de 1 hora) após substituição da tampa do galão por um tubo de asbesto de sódio. Não deixar a solução descartada contaminar uma água potável (para animais ou pessoas).
- Após a solução atingir o nível da torneira, fechá-la e substituir o tubo de asbesto de sódio pela tampa. Agitar vigorosamente. Então substituir a tampa por uma rolha de borracha a qual está fixo uma garrafa de 3L. Inverter o galão para baixo de modo que a solução, juntamente com o precipitado, seja transferida para a garrafa de 3L.

• Deixar o precipitado acomodar-se novamente; decantar a água e transferir o precipitado da mesma maneira para garrafas de 500 mL (se for necessário o transporte aéreo da amostra).

• Não se esquecer de coletar 100 mL de água num frasco de vidro, para medidas de trítio e de isótopos estáveis.

5. Informação do local da amostragem

As seguintes informações podem ajudar na interpretação de dados isotópicos:

- análises químicas da água;
- idade do poço, taxa média de bombeamento;
- nível de água antes e durante o bombeamento;
- perfil geológico do poço e detalhes da construção.

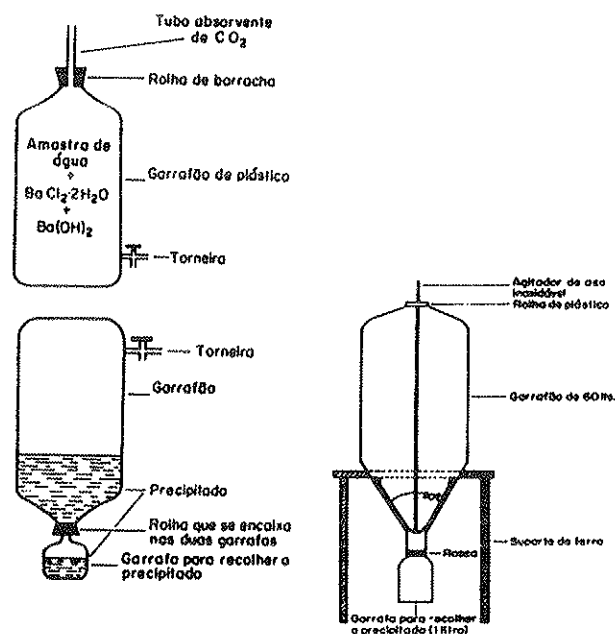


Figura A1: Amostradores utilizados para coletar ^{14}C de águas subterrâneas.

Anexo 2

PREPARAÇÃO DE AMOSTRAS

Para efetuar uma extração do CO_2 a partir de amostras de carbonato são necessários **frascos adequados de reação e de coleta**, adaptados em extremidades opostas de uma **linha de vidro**, conectada às **bombas mecânica (pré-vácuo)** e de **difusão (alto-vácuo)** para eliminação completa (P até $2 \cdot 10^{-3}$ mBar) do ar atmosférico no sistema, que contenha **traps de vidro** (T1, T2, T3 e T4) para retenção de impurezas gasosas, $\text{H}_2\text{O}_{(v)}$ e CO_2 provenientes do frasco de reação, além de um **manômetro de mercúrio** para determinar a pressão (conteúdo) do gás extraído e um **medidor de vácuo Pirani**.

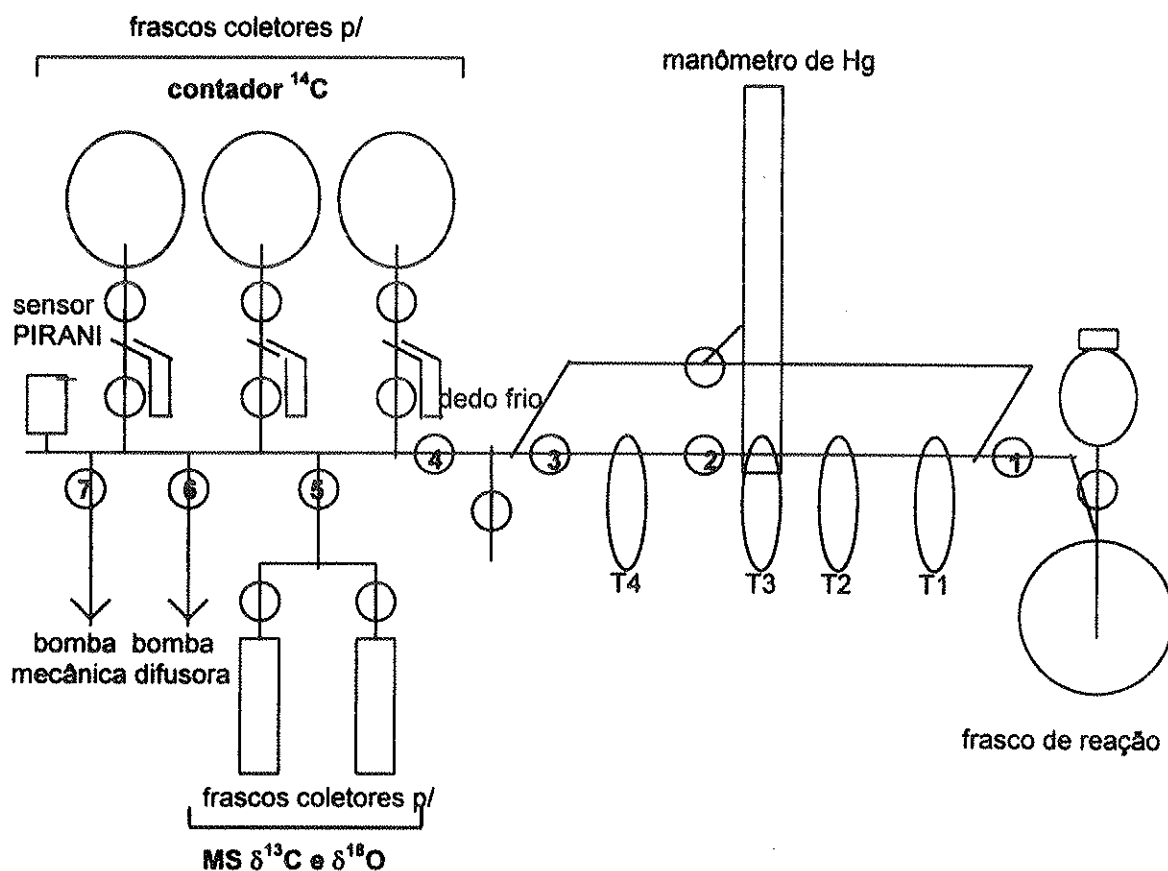


Figura A2: Esquema simplificado da linha de extração do CO_2 .

A retenção seletiva de $H_2O_{(v)}$ ou CO_2 depende do tipo de mistura refrigerante utilizada, isto é, para reter água utiliza-se *traps* em contato com uma mistura de etanol com gelo seco; para reter o CO_2 utiliza-se diretamente nitrogênio líquido.

CONDIÇÕES DE REAÇÃO E EXTRAÇÃO:

NO FRASCO DE REAÇÃO:

As etapas a serem seguidas no preparo do frasco de reação são:

- 1) A amostra (carbonato) deve ser colocada cuidadosamente no balão inferior;
- 2) O reagente (no caso, o ácido fosfórico) deve ser adicionado no frasco superior, cuja torneira deve estar bem vedada;
- 3) O ar contido no balão, contendo a amostra, deve ser eliminado utilizando-se a bomba mecânica; para isso, é preciso conectar o balão de reação à linha e, a seguir, abrir lentamente #1, #2, #3, #4, #7;
- 4) O frasco de reação é então isolado do restante da linha para prepará-la a obter alto vácuo (cf. segue).

NA LINHA:

- 1) Para receber o CO_2 extraído da amostra proveniente do frasco de reação (à direita da linha), seguintes elementos (após um pré-vácuo) devem ser conectados à bomba difusora (#7 fechada e #6 aberta) até a obtenção de alto-vácuo constante de $2 \cdot 10^{-3}$ mBar: linha (abrir #2, #3, #4 e #5); frascos coletores (à esquerda da linha); 1 + 3 traps e manômetro de mercúrio. A direção do CO_2 deve ocorrer em etapas (p/ retenção seletiva de água e CO_2) da direita para a esquerda;
- 2) Os 3 *traps* próximos ao frasco de reação (T1, T2, T3; à direita) devem ser envolvidos por copos Dewar contendo mistura refrigerante etanol/gelo seco (p/ reter água);
- 3) Estes *traps* para retenção de água devem ser isolados da bomba de difusão (à esquerda), fechando-se a torneira imediatamente após o 3º trap (fechar #2); o resto da linha pode continuar conectado à bomba difusora (#6);
- 4) A válvula do frasco de reação à direita (#1) é aberta e a reação iniciada, gotejando-se lentamente o ácido sobre o carbonato (a pressão do CO_2 liberado deve ser controlada através do manômetro de mercúrio);

5) O 4º e último *trap* à esquerda deve ser envolvido em Dewar contendo nitrogênio líquido (para reter o CO₂) e isolado da bomba de difusão, fechando-se a torneira imediatamente à sua esquerda (fechar #3);

6) Após o término da reação, o CO₂ liberado mantém o nível de mercúrio estabilizado; os 3 *traps* (T1, T2, T3) que retêm água devem ser conectados ao *trap* (T4) que irá reter o CO₂, abrindo-se a torneira entre eles (abrir #2); deixar equilibrar;

7) Observar o manômetro de mercúrio; caso acuse a presença de gás residual (não retido em nenhum dos *traps*), eliminar o gás através da bomba difusora (abrir #3 e #4);

8) Para eliminar a presença de água, possivelmente atraída por arraste ao *trap* do CO₂, deve-se retornar o CO₂ novamente para a direita da linha, trocando as misturas refrigerantes entre os *traps* da extremidade (T1, T4), isto é, retira-se primeiro o Dewar (T1) da extremidade direita, espera-se atingir a temperatura ambiente - a água existente neste *trap* vai para o *trap* imediatamente à sua esquerda (T2) - e então faz-se a troca de misturas refrigerantes, isto é, o Dewar com gelo seco/etanol (T1) é colocado no lugar do Dewar (T4) contendo nitrogênio líquido da extremidade esquerda e vice-versa (desta forma, o CO₂ é repassado lentamente entre os *traps* que retêm água);

9) A linha toda é, finalmente, isolada da bomba de difusão (fechar #6); os frascos coletores apropriados (à esquerda) são conectados aos 4 *traps* (abrir #3) e o CO₂ é lentamente liberado para a linha toda, após a retirada do Dewar (T1) que retém o CO₂ (extremidade direita);

10) Para concentrar o gás todo no frasco coletor, mergulhar o dedo frio (frasco coletor para radiocarbono) ou o próprio frasco coletor (para $\delta^{13}\text{C}$ e $\delta^{18}\text{O}$) num Dewar com nitrogênio líquido e observar a pressão diminuir no medidor Pirani; caso exista algum gás residual que não tenha sido retido no coletor, mergulhado no nitrogênio líquido, conectar a linha à bomba de difusão (abrir #6); esperar um pouco e então fechar o frasco coletor.

CONDIÇÕES DE PURIFICAÇÃO DO CO₂:

O procedimento para a purificação do CO₂ é o mesmo descrito por Jelen, K & Geyh, M A (1986). Para a purificação, o CO₂ (à pressão de 0,5 a 1 bar em uma linha de convecção de 0,08L – figura A3 - contendo *trap* para água) é primeiro circulado num tubo preenchido com CuO e asbesto de platina de 650 a 700°C por 2 horas, para oxidar

qualquer hidrocarboneto remanescente. É usado CuO ao invés de se adicionar O₂ ao CO₂ durante a purificação (Srdoc & Sliepcevic, 1963) o que torna possível um procedimento semi-automático. Após 2 horas, o gás é circulado por mais 2 horas, através de um tubo preenchido com Cu e Ag aquecidos a 700°C. Nesta etapa, óxidos de nitrogênio são reduzidos a nitrogênio e halogênios e óxidos de enxofre são absorvidos. Não ocorre nenhuma perda de CO₂. Após condensação do CO₂ num *trap* a -120°C, traços de oxigênio, nitrogênio e outros gases não condensáveis, a esta temperatura (que poderiam ainda estar presentes neste estágio da preparação) são eliminados do sistema por bombeamento. No máximo 20 minutos de trabalho ativo são necessários para a preparação de uma amostra. A pureza do gás é testada pela medida do *plateau*, com um contador.

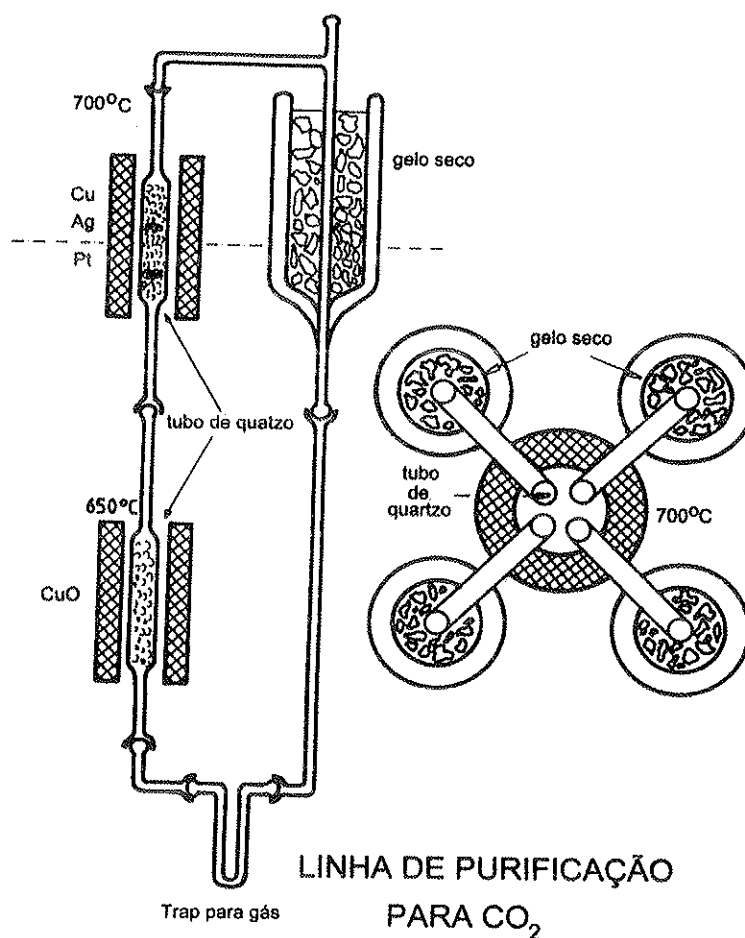


Figura A3: Linha de purificação do CO₂.

Após 30 purificações, o Cu é regenerado com hidrogênio, a 600°C, por 15 minutos. O CO₂ purificado é armazenado por um mês em balões de vidro, antes da medida. Ele não deve ser utilizado imediatamente para contagens, pois pode conter, em quantidade variável, radônio proveniente do urânio, quase sempre presente em solos e sedimentos, de onde as amostras costumam ser retiradas. Felizmente, o período do radônio é curto (3,8 dias); se o gás for estocado um mês (ca. de 7 períodos), sua atividade se reduz à menos de 1% e o decaimento radioativo torna-se negligenciável. Trata-se do meio mais seguro de se eliminar o radônio.

Anexo 3

TABELA 4.1: CONTAGENS DO FUNDO (Bg-C3)

ATIVIDADE PARA BG-C3 60 MIN. DE CONTAGEM									
DATA:	28/05/97	P:	1,98 bar	V(AC):	4,5 KV	B.G.:	#2,3,4,5	0,549	
AMOSTRA:	mármore	T:	22	V(Guard)	1,3 KV	NBS:	#3,4,5	0,3485	
SPC:	74	a/b:				T(total):	6000	#4,5	0,1782
N	COI.	OV.COI.	AC>4	AC>5	AC>10	AC>25	AC>40	OV.AC.	guard
1	1451	118	12	10	7	3	3	4	49335
2	1413	141	13	13	8	4	1	2	49541
3	1403	125	16	14	12	5	3	5	49290
4	1382	140	19	18	15	9	8	5	49382
5	1375	123	12	10	9	4	3	5	49271
6	1376	127	10	10	8	4	0	2	49582
7	1387	133	10	10	9	3	1	4	49780
8	1369	128	13	13	12	9	6	8	49742
9	1333	119	15	14	12	6	5	1	49109
10	1393	115	9	9	6	3	2	0	49221
11	1392	108	14	14	13	8	3	2	49665
12	1390	111	11	12	10	4	4	4	49276
13	1418	136	12	10	8	4	3	3	49654
14	1405	124	15	15	12	6	4	6	49336
15	1373	138	12	11	10	5	4	1	49453
16	1343	132	17	17	17	9	3	6	49180
17	1403	124	13	13	12	7	4	6	49276
18	1362	129	13	13	13	9	5	5	49334
19	1417	144	21	20	18	8	7	2	48993
20	1403	124	18	18	14	7	5	5	49668
21	1451	147	18	18	17	11	9	3	49532
22	1382	129	10	10	8	3	0	3	49504
23	1417	126	21	21	19	11	8	4	49667
24	1392	123	17	17	15	9	6	4	49816
25	1378	136	14	14	11	5	4	3	49672
26	1420	154	18	17	12	7	4	2	49617
27	1355	106	12	11	11	4	4	1	49218
28	1421	124	12	12	12	6	3	1	49251
29	1416	148	10	10	9	5	2	1	49206
30	1414	134	16	15	12	7	4	3	49047
31	1420	134	24	23	23	14	6	2	49076
32	1413	134	15	15	12	5	5	2	49235
33	1461	129	13	13	8	6	3	2	49216
34	1419	137	13	13	11	5	4	3	49187
35	1428	147	15	14	10	6	4	5	49151
36	1458	113	16	14	13	6	2	7	49225
37	1429	131	10	10	8	4	3	4	49187
38	1351	146	12	12	10	7	5	3	48727
39	1425	131	12	11	10	7	4	2	49331
40	1394	131	11	11	6	5	2	6	48913
41	1423	143	9	8	5	5	2	4	49174
42	1429	118	14	12	9	8	4	2	49255
43	1374	119	6	5	5	1	0	7	48825
44	1405	143	11	11	9	9	5	1	49382
45	1429	169	14	13	9	4	2	4	49160
46	1348	142	12	11	8	5	2	2	49413
47	1429	155	14	14	12	8	5	6	49349
48	1411	138	19	16	11	9	5	2	49632
49	1350	145	13	11	6	3	1	1	49645
50	1416	129	10	10	7	6	5	3	49164
51	1476	133	9	8	8	5	4	2	49320
52	1410	135	11	9	8	6	4	6	49520
53	1359	142	15	14	14	13	11	2	49278
54	1393	152	14	12	10	6	2	3	49472
55	1460	134	11	10	9	8	6	3	49820
56	1438	143	11	11	11	9	5	3	49542
57	1437	150	15	15	13	7	5	5	49310

58	1397	133	8	8	8	7	3	4	49139
59	1428	140	11	11	9	6	5	3	49209
60	1468	156	15	15	14	11	8	5	49427
61	1436	155	13	12	11	9	8	4	49461
62	1433	139	9	8	7	7	5	3	49093
63	1428	163	13	11	9	7	5	0	49216
64	1468	143	16	16	15	12	6	2	48948
65	1444	134	10	10	8	8	6	5	49730
66	1431	135	9	9	9	5	5	3	48828
67	1409	154	12	12	8	4	2	3	49223
68	1339	148	11	10	9	5	4	3	49375
69	1424	164	7	7	7	4	4	2	49460
70	1383	141	8	7	6	5	1	7	49666
71	1466	160	8	8	6	5	4	4	49922
72	1431	140	8	8	5	4	4	7	49521
73	1449	145	8	7	6	4	4	4	49275
74	1372	188	9	9	8	7	5	8	49299
75	1503	158	20	19	18	14	8	8	49489
76	1427	132	13	13	9	5	3	2	49276
77	1437	154	12	12	8	6	5	6	49626
78	1360	159	9	9	7	3	1	5	49475
79	1484	151	12	12	12	6	3	4	49417
80	1417	161	16	14	14	11	7	2	49398
81	1434	157	5	4	3	1	1	2	49945
82	1466	152	15	14	11	7	3	1	49428
83	1364	148	8	8	8	5	2	8	49159
84	1448	166	10	10	9	6	4	7	49530
85	1461	183	15	15	14	7	6	7	49582
86	1461	173	14	13	9	7	4	3	49547
87	1407	160	12	12	10	9	7	4	49597
88	1412	151	14	13	10	6	6	1	49328
89	1396	143	17	14	11	9	8	4	49226
90	1428	172	14	13	12	7	3	5	49647
91	1391	156	10	10	8	6	3	3	49152
92	1480	159	8	8	6	5	1	6	49576
93	1374	139	12	12	9	8	7	7	49567
94	1397	156	15	15	15	7	4	5	49141
95	1419	171	8	9	8	7	5	7	49531
96	1454	139	6	6	6	5	4	6	48797
97	1457	169	10	10	8	5	3	1	49399
98	1528	154	12	12	12	7	3	1	49351
99	1418	166	19	18	18	17	10	1	49424
100	1405	166	7	7	6	5	2	1	49275
N	1415	142	12,60	12,05	10,22	6,53	4,16	4	49368
Gauss	37	17	3,61	3,46	3,50	2,70	2,16	2	244
Poisson			3,55	3,47	3,20	2,56	2,04		
Gauss/Poisson			1,017	0,997	1,094	1,057	1,059		

DISTRIBUIÇÃO DE DADOS (SIGMA DE POISSON)

	AC>4	AC>5	AC>10	AC>25	AC>40
1 (d.p.)	69,0%	72,0%	67,0%	72,0%	69,0%
1-2 (d.p.)	26,0%	23,0%	25,0%	23,0%	22,0%
2-3 (d.p.)	4,0%	4,0%	7,0%	2,0%	7,0%
> 3 (d.p.)	1,0%	1,0%	1,0%	3,0%	2,0%

TESTE QUI-QUADRADO

HIPÓTESES:

H0: a distribuição dos valores observados é uniforme (discreta)

H1: a distribuição dos valores observados não é uniforme

N	AC>4	AC>5	AC>10	AC>25	AC>40
1	0,0286	0,3488	1,0145	1,9083	0,3235
2	0,0127	0,0749	0,4822	0,9802	2,4004
3	0,9175	0,3156	0,31	0,3585	0,3235
4	3,2508	2,938	2,2357	0,9343	3,5446
5	0,0286	0,3488	0,1456	0,9802	0,3235
6	0,5365	0,3488	0,4822	0,9802	4,16

7	0,5365	0,3488	0,1456	1,9083	2,4004
8	0,0127	0,0749	0,31	0,9343	0,8138
9	0,4571	0,3156	0,31	0,043	0,1696
10	1,0286	0,772	1,7425	1,9083	1,1215
11	0,1556	0,3156	0,7562	0,3309	0,3235
12	0,2032	0,0002	0,0047	0,9802	0,0062
13	0,0286	0,3488	0,4822	0,9802	0,3235
14	0,4571	0,7222	0,31	0,043	0,0062
15	0,0286	0,0915	0,0047	0,3585	0,0062
16	1,5365	2,0334	4,4979	0,9343	0,3235
17	0,0127	0,0749	0,31	0,0338	0,0062
18	0,0127	0,0749	0,7562	0,9343	0,1696
19	5,6	5,245	5,9225	0,3309	1,9388
20	2,3143	2,938	1,3981	0,0338	0,1696
21	2,3143	2,938	4,4979	3,0599	5,6312
22	0,5365	0,3488	0,4822	1,9083	4,16
23	5,6	6,6475	7,5429	3,0599	3,5446
24	1,5365	2,0334	2,2357	0,9343	0,8138
25	0,1556	0,3156	0,0595	0,3585	0,0062
26	2,3143	2,0334	0,31	0,0338	0,0062
27	0,0286	0,0915	0,0595	0,9802	0,0062
28	0,0286	0,0002	0,31	0,043	0,3235
29	0,5365	0,3488	0,1456	0,3585	1,1215
30	0,9175	0,7222	0,31	0,0338	0,0062
31	10,314	9,9504	15,981	8,5453	0,8138
32	0,4571	0,7222	0,31	0,3585	0,1696
33	0,0127	0,0749	0,4822	0,043	0,3235
34	0,0127	0,0749	0,0595	0,3585	0,0062
35	0,4571	0,3156	0,0047	0,043	0,0062
36	0,9175	0,3156	0,7562	0,043	1,1215
37	0,5365	0,3488	0,4822	0,9802	0,3235
38	0,0286	0,0002	0,0047	0,0338	0,1696
39	0,0286	0,0915	0,0047	0,0338	0,0062
40	0,2032	0,0915	1,7425	0,3585	1,1215
41	1,0286	1,3612	2,6662	0,3585	1,1215
42	0,1556	0,0002	0,1456	0,3309	0,0062
43	3,4571	4,1247	2,6662	4,6831	4,16
44	0,2032	0,0915	0,1456	0,9343	0,1696
45	0,1556	0,0749	0,1456	0,9802	1,1215
46	0,0286	0,0915	0,4822	0,3585	1,1215
47	0,1556	0,3156	0,31	0,3309	0,1696
48	3,2508	1,2948	0,0595	0,9343	0,1696
49	0,0127	0,0915	1,7425	1,9083	2,4004
50	0,5365	0,3488	1,0145	0,043	0,1696
51	1,0286	1,3612	0,4822	0,3585	0,0062
52	0,2032	0,772	0,4822	0,043	0,0062
53	0,4571	0,3156	1,3981	6,4106	11,247
54	0,1556	0,0002	0,0047	0,043	1,1215
55	0,2032	0,3488	0,1456	0,3309	0,8138
56	0,2032	0,0915	0,0595	0,9343	0,1696
57	0,4571	0,7222	0,7562	0,0338	0,1696
58	1,6794	1,3612	0,4822	0,0338	0,3235
59	0,2032	0,0915	0,1456	0,043	0,1696
60	0,4571	0,7222	1,3981	3,0599	3,5446
61	0,0127	0,0002	0,0595	0,9343	3,5446
62	1,0286	1,3612	1,0145	0,0338	0,1696
63	0,0127	0,0915	0,1456	0,0338	0,1696
64	0,9175	1,2948	2,2357	4,5821	0,8138
65	0,5365	0,3488	0,4822	0,3309	0,8138
66	1,0286	0,772	0,1456	0,3585	0,1696
67	0,0286	0,0002	0,4822	0,9802	1,1215
68	0,2032	0,3488	0,1456	0,3585	0,0062
69	2,4889	2,1164	1,0145	0,9802	0,0062
70	1,6794	2,1164	1,7425	0,3585	2,4004
71	1,6794	1,3612	1,7425	0,3585	0,0062
72	1,6794	1,3612	2,6662	0,9802	0,0062
73	1,6794	2,1164	1,7425	0,9802	0,0062
74	1,0286	0,772	0,4822	0,0338	0,1696
75	4,346	4,0085	5,9225	8,5453	3,5446
76	0,0127	0,0749	0,1456	0,3585	0,3235

77	0,0286	0,0002	0,4822	0,043	0,1696
78	1,0286	0,772	1,0145	1,9083	2,4004
79	0,0286	0,0002	0,31	0,043	0,3235
80	0,9175	0,3156	1,3981	3,0599	1,9388
81	4,5841	5,3778	5,1006	4,6831	2,4004
82	0,4571	0,3156	0,0595	0,0338	0,3235
83	1,6794	1,3612	0,4822	0,3585	1,1215
84	0,5365	0,3488	0,1456	0,043	0,0062
85	0,4571	0,7222	1,3981	0,0338	0,8138
86	0,1556	0,0749	0,1456	0,0338	0,0062
87	0,0286	0,0002	0,0047	0,043	0,8138
88	1,5365	0,0749	0,0047	0,9343	1,9388
89	1,5365	0,3156	0,0595	3,5446	3,5446
90	0,1556	0,0749	0,31	0,0338	0,3235
91	0,5365	0,3488	0,4822	0,043	0,3235
92	1,6794	1,3612	1,7425	0,3585	2,4004
93	0,0286	0,0002	0,1456	0,3309	1,9388
94	0,4571	0,7222	2,2357	0,0338	0,0062
95	1,6794	0,772	0,4822	0,0338	0,1696
96	3,4571	3,0376	1,7425	0,3585	0,0062
97	0,5365	0,3488	0,4822	0,3585	0,3235
98	0,0286	0,0002	0,31	0,0338	0,3235
99	3,2508	2,938	5,9225	16,787	8,1985
100	2,4889	2,1164	1,7425	0,3585	1,1215
QUI obs	102,38	98,32	118,51	110,71	110,92
gl (N-1)	99	99	99	99	99
sign.	5,0%	5,0%	5,0%	5,0%	5,0%
QUI critico	123,23	123,23	123,23	123,23	123,23
P(%)	38,8%	50,0%	8,8%	19,8%	19,4%
conclusão: aceitar hipótese 0					

SELEÇÃO DOS DADOS

Filtro avançado:

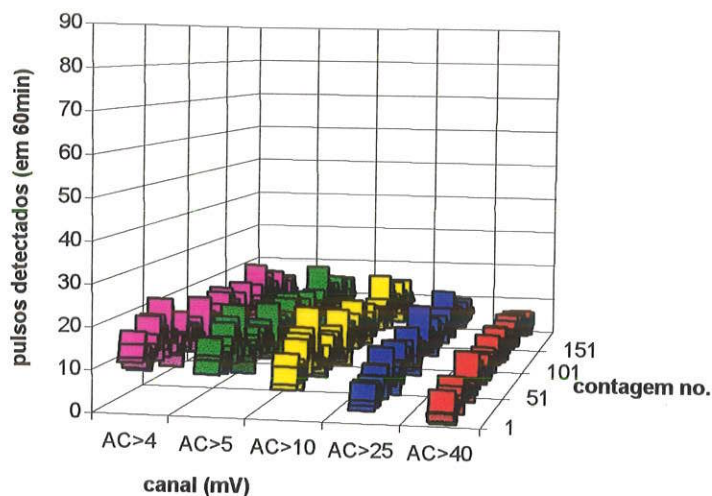
AC>4	AC>5	AC>10	AC>5	AC>40	AC>4	AC>5	AC>10	AC>25	AC>40
>2	>2	>1	>1	>2	<23	<22	<20	<14	<10

N	AC>4	AC>5	AC>10	AC>25	AC>40
1	12	10	7	3	3
2	13	13	8	4	1
3	16	14	12	5	3
4	19	18	15	9	8
5	12	10	9	4	3
6	10	10	8	4	0
7	10	10	9	3	1
8	13	13	12	6	5
9	15	14	12	6	5
10	9	9	6	3	2
11	14	14	13	8	3
12	11	12	10	4	4
13	12	10	8	4	4
14	12	15	12	6	3
15	12	11	12	5	4
16	17	17	17	9	4
17	13	13	12	7	3
18	13	13	13	9	4
19	21	20	18	8	5
20	18	18	14	7	7
21	18	18	14	8	5
22	10	10	8	3	9
23	21	21	19	11	0
24	17	17	15	9	8
25	14	14	11	5	6
26	18	17	12	7	4
27	12	11	11	4	4
28	12	12	12	6	4
29	10	10	9	5	3

30	16	15	12	7	4
31	15	15	12	5	5
32	13	13	8	6	3
33	13	13	11	5	4
34	15	14	10	6	4
35	16	14	13	6	2
36	10	10	8	4	3
37	12	12	10	7	5
38	12	11	10	7	4
39	11	11	6	5	2
40	9	8	5	5	2
41	14	12	9	8	4
42	6	5	5	1	0
43	11	11	9	9	5
44	14	13	9	4	2
45	12	11	8	5	2
46	14	14	12	8	5
47	19	16	11	9	5
48	13	11	6	3	1
49	10	10	7	6	5
50	9	8	8	5	4
51	11	9	8	6	4
52	14	12	10	6	4
53	11	10	9	8	2
54	11	11	11	8	6
55	15	15	13	9	6
56	8	8	13	7	5
57	11	11	8	7	5
58	15	15	9	7	3
59	13	12	14	6	5
60	9	8	11	11	3
61	13	11	7	7	5
62	16	16	9	7	5
63	10	10	15	7	5
64	9	9	8	12	6
65	12	12	8	8	6
66	11	10	9	5	5
67	7	7	7	4	2
68	8	7	7	4	4
69	8	8	6	5	1
70	8	8	5	4	4
71	8	7	6	4	4
72	9	9	8	4	4
73	13	13	8	7	5
74	12	12	8	5	3
75	9	9	7	6	3
76	12	12	12	3	1
77	16	14	14	6	3
78	5	4	11	11	7
79	15	14	3	1	1
80	8	8	8	7	3
81	10	10	8	5	2
82	15	15	9	6	4
83	14	13	14	7	4
84	12	12	9	7	6
85	14	13	10	7	4
86	17	14	10	6	7
87	14	13	12	9	6
88	10	10	8	7	3
89	8	8	6	5	3
90	12	12	9	6	1
91	15	15	15	8	7
92	8	9	8	7	4
93	6	6	8	5	5
94	10	10	6	5	4
95	12	12	8	5	3
96	7	7	12	7	3
N	12,31	11,78	6	5	2
G	3,33	3,20	9,89	6,20	3,97
P	3,51	3,43	3,08	2,17	1,94
			3,14	2,49	1,99

G/P	0.948	0.931	0.980	0.873	0.976
conclusão: G/P mais distante de 1, não descartar dados					

1. SÉRIE DE CONTAGENS PARA O BACKGROUND (N=200, t=60 min)



2. CONTAGEM MÉDIA PARA 60 MINUTOS

canal:	AC>4mV	AC>5mV	AC>10mV	AC>25mV	AC>40mV
N	12,32	11,78	10,09	6,69	4,34

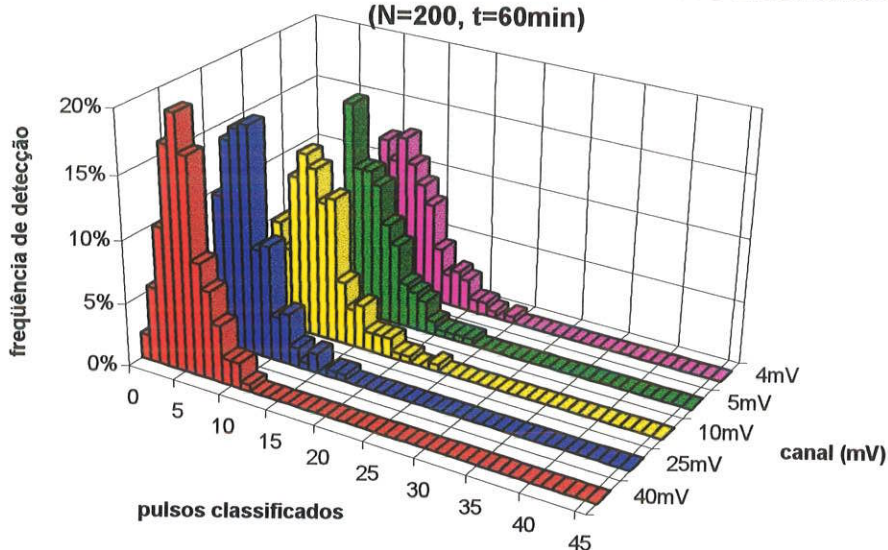
3. DESVIO PADRÃO (GAUSS e POISSON)

d(Gauss)	3,42	3,28	3,22	2,59	2,17
d(Poisson)	3,51	3,43	3,18	2,59	2,08
G/P	0,975	0,955	1,013	1,003	1,044

4. DISTRIBUIÇÃO QUI-QUADRADO

P(X ²)	68,1%	80,8%	38,5%	46,0%	18,4%
--------------------	-------	-------	-------	-------	-------

5. DISTRIBUIÇÃO DA SÉRIE DE CONTAGENS PARA O BACKGROUND (N=200, t=60min)



distribuição (P)

canal:	AC>4mV	AC>5mV	AC>10mV	AC>25mV	AC>40mV
1 (d.p.)	69,5%	73,0%	68,0%	69,5%	65,0%
1-2 (d.p.)	26,5%	23,0%	26,0%	26,0%	30,5%
2-3 (d.p.)	3,5%	3,5%	5,5%	3,5%	4,5%
> 3 (d.p.)	0,5%	0,5%	0,5%	1,0%	0,0%

Anexo 4

TABELA 4.2: CONTAGENS DO PADRÃO NBS (SRM 4990-OX)

ATIVIDADE PARA NBS 60 MINUTOS DE CONTAGEM									
DATA:	30/6e4/7	P:	2,04bar	V(AC):	4,5KV	B.G.:	#2,3,4,5	2,821	
AMOSTRA:	NBS	T:	20,5	V(Guard)	1,3KV	NBS:	#3,4,5	1,7600	
SPC:	81 e 82	a/b:				T(total):	9600	#4,5	0,8689
N	COI.	OV.COI.	AC>4	AC>5	AC>10	AC>25	AC>40	OV.AC.	guard
1	1468	84	76	73	62	31	12	5	48869
2	1382	57	71	72	55	36	22	6	48964
3	1473	78	59	58	50	33	20	9	49212
4	1475	68	62	59	51	29	18	3	49344
5	1481	60	70	70	60	30	18	7	49122
6	1480	80	78	74	63	40	21	4	49468
7	1435	70	72	67	52	33	21	2	49237
8	1458	78	76	71	58	35	19	2	49184
9	1448	75	60	58	54	34	17	5	49092
10	1445	84	84	82	68	38	21	6	49182
11	1404	75	71	63	56	37	24	4	49535
12	1484	69	81	78	69	38	20	3	49589
13	1519	76	72	71	58	41	25	5	48999
14	1485	76	55	54	46	29	19	4	49075
15	1469	e65367	82	81	69	37	26	8	49101
16	1398	70	76	72	57	31	18	5	49265
17	1470	83	71	70	56	41	23	6	49274
18	1502	73	70	67	62	33	18	3	49125
19	1424	80	62	59	49	29	17	5	49149
20	1492	66	64	61	46	31	18	3	49039
21	1521	80	69	66	53	35	22	6	49851
22	1449	88	62	59	52	36	27	11	49036
23	1435	88	66	62	51	29	16	5	49434
24	1533	75	53	50	39	24	13	7	49419
25	1485	69	60	53	47	27	14	4	49491
26	1552	87	59	54	45	31	17	7	49206
27	1419	68	55	53	47	29	16	8	49286
28	1485	80	90	88	74	52	30	6	49305
29	1497	82	72	70	60	35	19	9	49467
30	1489	81	67	64	52	35	19	6	48973
31	1507	78	70	69	56	37	19	9	49375
32	1487	81	61	57	49	28	15	5	49659
33	1507	83	71	70	62	36	25	7	49317
34	1408	81	64	58	48	28	15	6	49616
35	1448	84	71	68	58	31	15	10	49699
36	1403	88	69	68	59	36	16	7	49698
37	1564	87	60	55	46	25	11	7	49784
38	1555	89	71	67	62	43	24	2	49593
39	1463	67	62	59	51	27	17	8	49557
40	1467	72	66	64	53	32	17	8	49965
41	1477	92	72	67	59	34	20	7	49665
42	1523	86	68	69	56	44	25	7	49573
43	1500	72	78	75	60	39	23	13	49622
44	1507	85	71	70	54	40	20	8	49791
45	1559	84	64	62	48	32	23	14	49899
46	1500	74	75	70	64	46	28	4	49791
47	1468	76	58	57	49	26	16	6	49378
48	1428	98	69	65	53	35	23	9	49309
49	1585	79	57	53	43	27	19	8	49621
50	1525	97	57	57	49	30	21	4	49701
51	1545	97	56	55	50	38	18	3	49324
52	1506	92	66	64	60	36	20	2	49450
53	1547	84	49	49	40	21	13	2	49735
54	1501	84	69	64	48	32	19	16	49267
55	1580	110	68	66	54	27	11	5	49545
56	1509	91	72	67	53	30	19	4	49569

57	1631	96	65	61	52	29	15	5	49849
58	1551	87	74	70	55	34	18	8	49873
59	1525	85	60	59	49	25	13	3	49718
60	1534	101	54	53	39	24	17	5	49818
61	1555	90	58	56	42	30	18	7	49507
62	1596	85	71	68	57	37	17	5	50042
63	1526	92	47	46	40	24	15	9	49831
64	1509	99	78	72	62	37	31	6	49989
65	1583	83	68	68	57	28	18	6	49831
66	1551	90	58	55	43	21	9	9	49535
67	1558	88	61	59	52	31	19	9	50005
68	1512	95	67	67	57	35	22	6	50143
69	1633	100	76	75	67	44	24	9	49977
70	1535	84	65	63	51	28	19	7	49549
71	1560	101	77	75	60	36	22	7	49805
72	1494	84	76	73	61	45	30	5	50028
73	1472	90	61	59	47	28	17	12	49282
74	1510	102	59	57	44	27	14	5	49419
75	1542	114	67	67	53	37	26	10	49613
76	1531	89	58	57	46	29	17	8	49354
77	1499	92	75	74	62	34	20	6	49228
78	1530	105	67	65	54	35	24	9	49180
79	1529	102	72	71	64	36	21	13	49468
80	1520	90	59	56	48	24	14	10	50089
81	1493	91	76	72	66	38	22	5	49083
82	1615	103	64	64	54	33	15	9	49768
83	1483	94	68	65	54	31	20	6	49462
84	1546	109	66	66	59	32	23	4	49451
85	1527	665371	63	61	51	31	24	8	49057
86	1566	101	62	57	52	33	20	9	49224
87	1461	106	62	61	50	35	20	3	49541
88	1526	106	74	71	63	32	13	5	50025
89	1546	101	66	61	51	34	24	4	49589
90	1565	98	56	55	47	34	21	11	49579
91	1441	101	58	56	37	21	12	6	49652
92	1489	96	60	58	52	33	27	10	49501
93	1468	97	53	51	47	27	15	5	49307
94	1438	97	69	66	55	33	21	7	49235
95	1449	103	58	54	42	26	17	7	49156
96	1417	104	74	72	62	36	20	10	48981
97	1488	90	71	70	56	33	21	9	48541
98	1500	108	66	65	52	29	19	7	48933
99	1445	108	60	61	51	32	19	14	49100
100	1514	103	79	74	67	41	29	5	49196
101	1534	109	82	80	65	34	16	5	49541
102	1502	100	59	55	48	31	17	6	49337
103	1475	91	73	70	57	34	18	10	49000
104	1528	88	79	77	60	37	21	6	49323
105	1478	93	80	76	65	39	21	5	49062
106	1456	102	65	64	53	36	18	10	48897
107	1495	112	70	67	64	35	27	9	48984
108	1408	91	49	48	44	32	15	5	49078
109	1412	79	66	59	49	30	17	4	49141
110	1482	121	60	61	50	31	18	6	49273
111	1529	92	70	68	61	30	15	7	49375
112	1487	108	56	54	37	20	10	6	49042
113	1414	110	59	54	47	25	13	6	49453
114	1478	107	68	65	51	36	21	8	49547
115	1496	115	77	74	66	44	30	8	49180
116	1488	98	69	66	59	44	24	3	49143
117	1460	100	66	63	53	31	19	7	49271
118	1407	102	74	72	60	32	20	10	49184
119	1452	107	73	69	59	36	20	7	48841
120	1488	91	72	67	59	38	27	4	49021
121	1430	110	69	66	51	26	15	9	48838
122	1461	84	55	55	43	27	17	5	49113
123	1534	120	50	47	44	30	18	5	48888
124	1476	117	61	56	47	25	19	2	48645
125	1495	108	74	71	56	31	20	7	49211
126	1421	134	75	73	67	40	25	4	49294

127	1523	e62327	56	53	44	28	16	13	49027
128	1483	117	62	58	49	24	15	8	49442
129	1490	102	57	57	49	27	17	5	49315
130	1456	116	60	60	51	28	15	7	49109
131	1574	100	58	57	43	28	14	8	49669
132	1431	115	67	65	57	33	21	12	49269
133	1538	100	77	71	58	36	20	6	49325
134	1444	127	65	63	53	35	21	12	49300
135	1506	106	68	68	54	31	21	9	49353
136	1468	115	52	52	40	24	13	7	49435
137	1456	109	64	62	52	32	19	7	49575
138	1393	105	56	53	43	27	15	9	49403
139	1398	100	63	62	53	36	20	8	49113
140	1505	98	62	60	47	27	13	9	49291
141	1497	114	62	62	57	38	22	5	49381
142	1498	122	72	66	60	41	19	8	49748
143	1448	107	63	57	47	31	20	15	49341
144	1455	102	57	55	50	36	22	12	49331
145	1449	119	56	56	45	27	14	16	49346
146	1511	105	59	56	48	30	19	11	49266
147	1451	120	67	66	59	37	27	8	49392
148	1463	122	73	71	62	34	21	7	49245
149	1416	128	68	64	57	40	24	6	48888
150	1560	115	76	75	63	35	22	14	49400
151	1419	115	63	60	51	32	20	11	49184
152	1397	124	54	52	43	22	14	10	49545
153	1493	96	68	66	53	31	23	10	49697
154	1475	113	69	69	56	32	18	9	49423
155	1506	98	75	71	62	35	25	9	49472
156	1484	105	62	59	50	36	26	8	49629
157	1475	133	66	64	54	38	29	17	49721
158	1486	138	68	68	53	33	26	4	49213
159	1494	120	65	63	56	38	29	13	49398
160	1465	121	57	57	46	26	13	8	49562
N	1490	95	66,09	63,66	53,47	32,64	19,49	7	49393
Gauss	49	16	7,91	7,71	7,31	5,50	4,46	3	306
Poisson			8,13	7,98	7,31	5,71	4,41		
Gauss/Poisson			0,973	0,966	1,000	0,963	1,011		

DISTRIBUIÇÃO DE DADOS (SIGMA DE POISSON)

	AC>4	AC>5	AC>10	AC>25	AC>40
1 (d.p.)	66,9%	68,8%	69,4%	71,9%	68,8%
1-2 (d.p.)	28,8%	27,5%	26,9%	23,1%	25,0%
2-3 (d.p.)	3,8%	3,1%	3,8%	4,4%	6,3%
> 3 (d.p.)	0,6%	0,6%	0,0%	0,6%	0,0%

TESTE QUI-QUADRADO

HIPÓTESES:

H0: a distribuição dos valores observados é uniforme (discreta)

H1: a distribuição dos valores observados não é uniforme

N	AC>4	AC>5	AC>10	AC>25	AC>40
1	1,4848	1,3715	1,3612	0,0828	2,8769
2	0,3642	1,0937	0,0439	0,3451	0,3239
3	0,7614	0,5026	0,225	0,0039	0,0135
4	0,2536	0,3406	0,114	0,4067	0,1135
5	0,2309	0,6322	0,7978	0,2141	0,1135
6	2,1448	1,6808	1,699	1,6577	0,1174
7	0,5278	0,1756	0,0403	0,0039	0,1174
8	1,4848	0,8472	0,384	0,1701	0,0122
9	0,5618	0,5026	0,0053	0,0563	0,3175
10	4,8512	5,2861	3,9492	0,8789	0,1174
11	0,3642	0,0068	0,1198	0,5813	1,0449
12	3,3618	3,2321	4,5114	0,8789	0,0135
13	0,5278	0,8472	0,384	2,1391	1,5593
14	1,8621	1,4648	1,0433	0,4067	0,0122
15	3,828	4,7255	4,5114	0,5813	2,1764

16	1,4848	1,0937	0,2332	0,0828	0,1135
17	0,3642	0,6322	0,1198	2,1391	0,6331
18	0,2309	0,1756	1,3612	0,0039	0,1135
19	0,2536	0,3406	0,3735	0,4067	0,3175
20	0,0663	0,1108	1,0433	0,0828	0,1135
21	0,1278	0,0863	0,0041	0,1701	0,3239
22	0,2536	0,3406	0,0403	0,3451	2,8961
23	0,0001	0,0431	0,114	0,4067	0,6241
24	2,594	2,9297	3,9153	2,2888	2,1597
25	0,5618	1,7839	0,7826	0,9757	1,5452
26	0,7614	1,4648	1,3413	0,0828	0,3175
27	1,8621	1,7839	0,7826	0,4067	0,6241
28	8,6469	9,3097	7,8837	11,477	5,671
29	0,5278	0,6322	0,7978	0,1701	0,0122
30	0,0124	0,0019	0,0403	0,1701	0,0122
31	0,2309	0,4486	0,1198	0,5813	0,0122
32	0,3926	0,696	0,3735	0,6606	1,0334
33	0,3642	0,6322	1,3612	0,3451	1,5593
34	0,0663	0,5026	0,5593	0,6606	1,0334
35	0,3642	0,2964	0,384	0,0828	1,0334
36	0,1278	0,2964	0,5722	0,3451	0,6241
37	0,5618	1,1771	1,0433	1,7898	3,6966
38	0,3642	0,1756	1,3612	3,2855	1,0449
39	0,2536	0,3406	0,114	0,9757	0,3175
40	0,0001	0,0019	0,0041	0,0127	0,3175
41	0,5278	0,1756	0,5722	0,0563	0,0135
42	0,055	0,4486	0,1198	3,9507	1,5593
43	2,1448	2,0215	0,7978	1,2377	0,6331
44	0,3642	0,6322	0,0053	1,6577	0,0135
45	0,0663	0,0431	0,5593	0,0127	0,6331
46	1,2001	0,6322	2,0742	5,4647	3,7184
47	0,9911	0,696	0,3735	1,3522	0,6241
48	0,1278	0,0284	0,0041	0,1701	0,6331
49	1,2512	1,7839	2,0497	0,9757	0,0122
50	1,2512	0,696	0,3735	0,2141	0,1174
51	1,5415	1,1771	0,225	0,8789	0,1135
52	0,0001	0,0019	0,7978	0,3451	0,0135
53	4,4209	3,3745	3,3928	4,1532	2,1597
54	0,1278	0,0019	0,5593	0,0127	0,0122
55	0,055	0,0863	0,0053	0,9757	3,6966
56	0,5278	0,1756	0,0041	0,2141	0,0122
57	0,0181	0,1108	0,0403	0,4067	1,0334
58	0,9458	0,6322	0,0439	0,0563	0,1135
59	0,5618	0,3406	0,3735	1,7898	2,1597
60	2,2129	1,7839	3,9153	2,2888	0,3175
61	0,9911	0,9209	2,46	0,2141	0,1135
62	0,3642	0,2964	0,2332	0,5813	0,3175
63	5,516	4,8973	3,3928	2,2888	1,0334
64	2,1448	1,0937	1,3612	0,5813	6,8012
65	0,055	0,2964	0,2332	0,6606	0,1135
66	0,9911	1,1771	2,0497	4,1532	5,644
67	0,3926	0,3406	0,0403	0,0828	0,0122
68	0,0124	0,1756	0,2332	0,1701	0,3239
69	1,4848	2,0215	3,4243	3,9507	1,0449
70	0,0181	0,0068	0,114	0,6606	0,0122
71	1,7997	2,0215	0,7978	0,3451	0,3239
72	1,4848	1,3715	1,0608	4,6771	5,671
73	0,3926	0,3406	0,7826	0,6606	0,3175
74	0,7614	0,696	1,6768	0,9757	1,5452
75	0,0124	0,1756	0,0041	0,5813	2,1764
76	0,9911	0,696	1,0433	0,4067	0,3175
77	1,2001	1,6808	1,3612	0,0563	0,0135
78	0,0124	0,0284	0,0053	0,1701	1,0449
79	0,5278	0,8472	2,0742	0,3451	0,1174
80	0,7614	0,9209	0,5593	2,2888	1,5452
81	1,4848	1,0937	2,9369	0,8789	0,3239
82	0,0663	0,0019	0,0053	0,0039	1,0334
83	0,055	0,0284	0,0053	0,0828	0,0135
84	0,0001	0,0863	0,5722	0,0127	0,6331
85	0,1448	0,1108	0,114	0,0828	1,0449

86	0,2536	0,696	0,0403	0,0039	0,0135
87	0,2536	0,1108	0,225	0,1701	0,0135
88	0,9458	0,8472	1,699	0,0127	2,1597
89	0,0001	0,1108	0,114	0,0563	1,0449
90	1,5415	1,1771	0,7826	0,0563	0,1174
91	0,9911	0,9209	5,0725	4,1532	2,8769
92	0,5618	0,5026	0,0403	0,0039	2,8961
93	2,594	2,5163	0,7826	0,9757	1,0334
94	0,1278	0,0863	0,0439	0,0039	0,1174
95	0,9911	1,4648	2,46	1,3522	0,3175
96	0,9458	1,0937	1,3612	0,3451	0,0135
97	0,3642	0,6322	0,1198	0,0039	0,1174
98	0,0001	0,0284	0,0403	0,4067	0,0122
99	0,5618	0,1108	0,114	0,0127	0,0122
100	2,5202	1,6808	3,4243	2,1391	4,6434
101	3,828	4,1963	2,4869	0,0563	0,6241
102	0,7614	1,1771	0,5593	0,0828	0,3175
103	0,7216	0,6322	0,2332	0,0563	0,1135
104	2,5202	2,7971	0,7978	0,5813	0,1174
105	2,9259	2,3936	2,4869	1,2377	0,1174
106	0,0181	0,0019	0,0041	0,3451	0,1135
107	0,2309	0,1756	2,0742	0,1701	2,8961
108	4,4209	3,8507	1,6768	0,0127	1,0334
109	0,0001	0,3406	0,3735	0,2141	0,3175
110	0,5618	0,1108	0,225	0,0828	0,1135
111	0,2309	0,2964	1,0608	0,2141	1,0334
112	1,5415	1,4648	5,0725	4,8972	4,619
113	0,7614	1,4648	0,7826	1,7898	2,1597
114	0,055	0,0284	0,114	0,3451	0,1174
115	1,7997	1,6808	2,9369	3,9507	5,671
116	0,1278	0,0863	0,5722	3,9507	1,0449
117	0,0001	0,0068	0,0041	0,0828	0,0122
118	0,9458	1,0937	0,7978	0,0127	0,0135
119	0,7216	0,4486	0,5722	0,3451	0,0135
120	0,5278	0,1756	0,5722	0,8789	2,8961
121	0,1278	0,0863	0,114	1,3522	1,0334
122	1,8621	1,1771	2,0497	0,9757	0,3175
123	3,9188	4,3583	1,6768	0,2141	0,1135
124	0,3926	0,9209	0,7826	1,7898	0,0122
125	0,9458	0,8472	0,1198	0,0828	0,0135
126	1,2001	1,3715	3,4243	1,6577	1,5593
127	1,5415	1,7839	1,6768	0,6606	0,6241
128	0,2536	0,5026	0,3735	2,2888	1,0334
129	1,2512	0,696	0,3735	0,9757	0,3175
130	0,5618	0,21	0,114	0,6606	1,0334
131	0,9911	0,696	2,0497	0,6606	1,5452
132	0,0124	0,0284	0,2332	0,0039	0,1174
133	1,7997	0,8472	0,384	0,3451	0,0135
134	0,0181	0,0068	0,0041	0,1701	0,1174
135	0,055	0,2964	0,0053	0,0828	0,1174
136	3,0053	2,1344	3,3928	2,2888	2,1597
137	0,0663	0,0431	0,0403	0,0127	0,0122
138	1,5415	1,7839	2,0497	0,9757	1,0334
139	0,1448	0,0431	0,0041	0,3451	0,0135
140	0,2536	0,21	0,7826	0,9757	2,1597
141	0,2536	0,0431	0,2332	0,8789	0,3239
142	0,5278	0,0863	0,7978	2,1391	0,0122
143	0,1448	0,696	0,7826	0,0828	0,0135
144	1,2512	1,1771	0,225	0,3451	0,3239
145	1,5415	0,9209	1,3413	0,9757	1,5452
146	0,7614	0,9209	0,5593	0,2141	0,0122
147	0,0124	0,0863	0,5722	0,5813	2,8961
148	0,7216	0,8472	1,3612	0,0563	0,1174
149	0,055	0,0019	0,2332	1,6577	1,0449
150	1,4848	2,0215	1,699	0,1701	0,3239
151	0,1448	0,21	0,114	0,0127	0,0135
152	2,2129	2,1344	2,0497	3,4705	1,5452
153	0,055	0,0863	0,0041	0,0828	0,6331
154	0,1278	0,4486	0,1198	0,0127	0,1135
155	1,2001	0,8472	1,3612	0,1701	1,5593

156	0,2536	0,3406	0,225	0,3451	2,1764
157	0,0001	0,0019	0,0053	0,8789	4,6434
158	0,055	0,2964	0,0041	0,0039	2,1764
159	0,0181	0,0068	0,1198	0,8789	4,6434
160	1,2512	0,696	1,0433	1,3522	2,1597
QUI obs	150,51	148,49	158,97	147,31	162,56
gl (N-1)	159	159	159	159	159
nível	5,0%	5,0%	5,0%	5,0%	5,0%
sign.					
QUI crítico	189,42	189,42	189,42	189,42	189,42
P(%)	67,3%	71,4%	48,6%	73,7%	40,7%
conclusão: aceitar hipótese 0					

SELEÇÃO DOS DADOS

Filtro avançado:

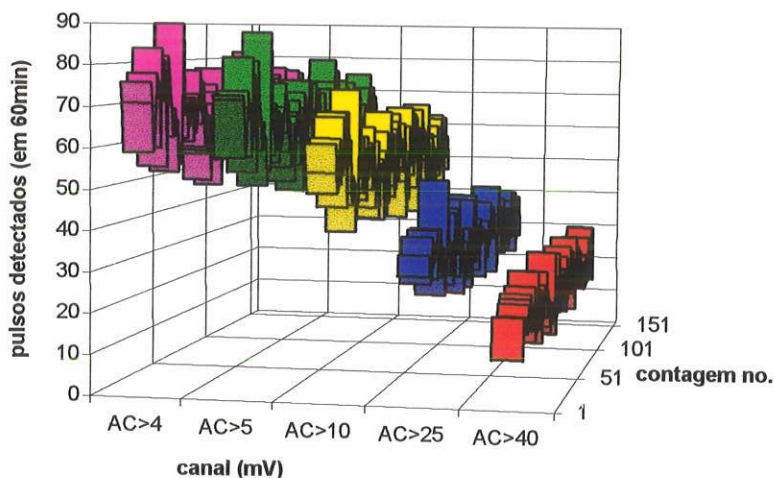
AC>4	AC>5	AC>10	AC>25	AC>40	AC>4	AC>5	AC>10	AC>25	AC>40
>42	>40	>32	>16	>6	<90	<88	<75	<50	<33

N	AC>4	AC>5	AC>10	AC>25	AC>40
1	76	73	62	31	12
2	71	72	55	36	22
3	59	58	50	33	20
4	62	59	51	29	18
5	70	70	60	30	18
6	78	74	63	40	21
7	72	67	52	33	21
8	76	71	58	35	19
9	60	58	54	34	17
10	84	82	68	38	21
11	71	63	56	37	24
12	81	78	69	38	20
13	72	71	58	41	25
14	55	54	46	29	19
15	82	81	69	37	26
16	76	72	57	31	18
17	71	70	56	41	23
18	70	67	62	33	18
19	62	59	49	29	17
20	64	61	46	31	18
21	69	66	53	35	22
22	62	59	52	36	27
23	66	62	51	29	16
24	53	50	39	24	13
25	60	53	47	27	14
26	59	54	45	31	17
27	55	53	47	29	16
28	72	70	60	35	19
29	67	64	52	35	19
30	70	69	56	37	19
31	61	57	49	28	15
32	71	70	62	36	25
33	64	58	48	28	15
34	71	68	58	31	15
35	69	68	59	36	16
36	60	55	46	25	11
37	71	67	62	43	24
38	62	59	51	27	17
39	66	64	53	32	17
40	72	67	59	34	20
41	68	69	56	44	25
42	78	75	60	39	23
43	71	70	54	40	20
44	64	62	48	32	23
45	75	70	64	46	28
46	58	57	49	26	16
47	69	65	53	35	23
48	57	43	27	19	19

49	50	57	57	49	30	21
51	66	55	84	50	38	18
52	49	64	49	60	36	20
53	69	64	64	40	21	13
54	68	66	66	48	32	19
55	72	67	67	54	27	11
56	65	61	61	53	30	19
57	74	70	70	52	29	15
58	60	59	59	55	34	18
59	54	53	53	49	25	13
60	58	56	56	42	24	17
61	71	68	68	57	30	18
62	47	46	46	57	37	17
63	78	72	72	40	24	15
64	68	68	68	62	37	31
65	58	55	55	57	28	18
66	61	59	59	43	21	9
67	67	67	67	52	21	19
68	76	75	75	57	35	22
69	65	63	63	57	44	24
70	77	75	75	51	28	19
71	76	73	73	60	36	22
72	61	59	59	61	45	30
73	59	57	57	47	28	17
74	67	67	67	44	27	14
75	58	57	57	53	37	26
76	75	74	74	46	29	17
77	67	65	65	62	34	20
78	72	71	71	54	35	20
79	59	56	56	72	36	24
80	76	72	72	64	24	21
81	64	64	64	66	38	22
82	68	65	65	54	33	15
83	66	66	66	54	31	20
84	63	61	61	59	32	23
85	62	57	57	51	31	24
86	62	61	61	52	33	20
87	74	71	71	50	35	20
88	66	61	61	63	32	13
89	56	55	55	51	34	24
90	58	56	56	47	34	21
91	60	58	58	52	21	12
92	53	51	51	37	33	27
93	69	66	66	47	27	15
94	58	54	54	55	33	21
95	74	72	72	42	26	17
96	71	70	70	62	36	20
97	66	65	65	56	36	21
98	60	61	61	52	29	19
99	79	74	74	51	32	19
100	82	80	80	67	41	29
101	59	55	55	65	34	16
102	73	70	70	48	31	17
103	79	77	77	57	34	18
104	80	76	76	60	37	21
105	65	64	64	65	39	21
106	70	67	67	53	36	18
107	49	48	48	64	35	27
108	66	59	59	44	32	15
109	60	61	61	49	30	17
110	70	68	68	50	31	18
111	56	54	54	61	30	15
112	59	54	54	37	20	10
113	68	65	65	47	25	13
114	77	74	74	51	36	21
115	69	66	66	66	44	30
116	66	63	63	59	44	24
117	74	72	72	53	31	19
118	73	69	69	60	32	20
		59	59		38	20

119	72	67	59	38	27
120	69	66	51	26	15
121	55	55	43	27	17
122	50	47	44	30	18
123	61	56	47	25	19
124	74	71	56	31	20
125	75	73	67	40	25
126	56	53	44	28	16
127	62	58	49	24	15
128	57	57	49	27	17
129	60	60	51	28	15
130	58	57	43	28	14
131	67	65	57	33	21
132	77	71	58	36	20
133	65	63	53	35	21
134	68	68	54	31	21
135	52	52	40	24	13
136	64	62	52	32	19
137	56	53	43	27	15
138	63	62	53	36	20
139	62	60	47	27	13
140	62	62	57	38	22
141	72	66	60	41	19
142	63	57	47	31	20
143	57	55	50	36	22
144	56	56	45	27	14
145	59	56	48	30	19
146	67	66	59	37	27
147	73	71	62	34	21
148	68	64	57	40	24
149	76	75	63	35	22
150	63	60	51	32	20
151	54	52	43	22	14
152	68	66	53	31	23
153	69	69	56	32	18
154	75	71	62	35	25
155	62	59	50	36	26
156	66	64	54	38	29
157	68	68	53	33	26
158	65	63	56	38	29
159	57	57	46	26	13
N	65,94	63,50	53,34	32,52	19,42
G	7,70	7,49	7,15	5,30	4,40
P	8,12	7,97	7,30	5,70	4,41
G/P	0,948	0,939	0,979	0,929	0,998
conclusão: G/P mais distante de 1; não descartar dados					

1. SÉRIE DE CONTAGENS PARA O PADRÃO NBS (N=160, t=60 min)



2. CONTAGEM MÉDIA PARA 60 MINUTOS

canal:	AC>4mV	AC>5mV	AC>10mV	AC>25mV	AC>40mV
N	66,09	63,66	53,47	32,64	19,49

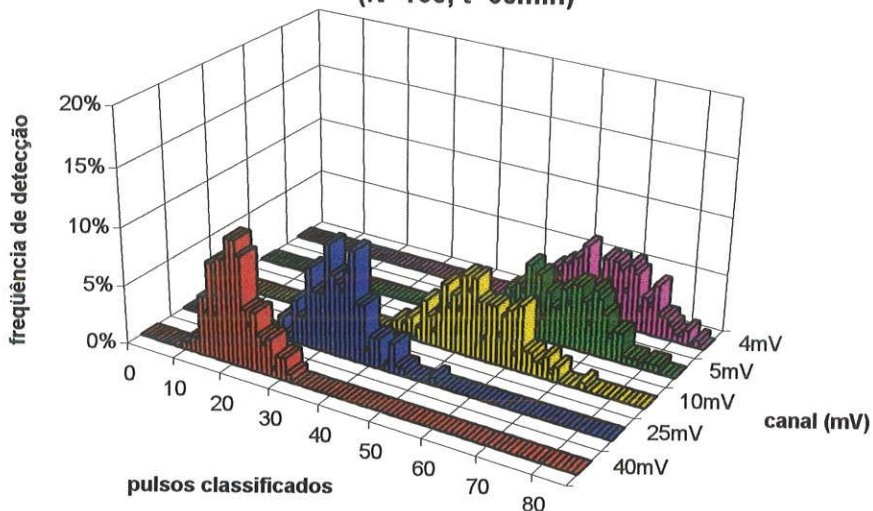
3. DESVIO PADRÃO (GAUSS e POISSON)

d(Gauss)	7,91	7,71	7,31	5,50	4,46
d(Poisson)	8,13	7,98	7,31	5,71	4,41
G/P	0,973	0,966	1,000	0,963	1,011

4. DISTRIBUIÇÃO QUI-QUADRADO

P(X ²)	67,3%	71,4%	48,6%	73,7%	40,7%
--------------------	-------	-------	-------	-------	-------

5. DISTRIBUIÇÃO DA SÉRIE DE CONTAGENS PARA O PADRÃO NBS (N=160, t=60min)



distribuição (P)

canal:	AC>4mV	AC>5mV	AC>10mV	AC>25mV	AC>40mV
1 (d.p.)	65,6%	68,8%	67,5%	70,0%	65,6%
1-2 (d.p.)	30,6%	27,5%	28,1%	25,6%	27,5%
2-3 (d.p.)	3,8%	3,8%	4,4%	3,8%	6,9%
> 3 (d.p.)	0,0%	0,0%	0,0%	0,6%	0,0%

Anexo 5

TABELA 4.3: CONTAGENS DA AMOSTRA C2

ATIVIDADE PARA AM-C2 60 MINUTOS DE CONTAGEM									
DATA: 15 e 19/5/97 P:		1,99bar	V(AC): 4,6KV	B.G.:	#2,3,4,5	1,188			
AMOSTRA: incr.carb. T:		22	V(Guard) 1,3KV	NBS:	#3,4,5	0,7547			
SPC: 71 e 72 a/b:				T(total):	11100	#4,5	0,3915		
N	COI.	OV.COI.	AC>4	AC>5	AC>10	AC>25	AC>40	OV.AC.	guard
1	1296	240	23	20	19	5	2	5	49270
2	1313	235	24	23	20	13	12	4	49031
3	1376	238	30	29	24	13	7	9	49591
4	1299	228	33	33	26	11	8	8	49194
5	1326	240	19	17	16	7	4	11	48946
6	1347	217	26	23	20	13	10	11	49467
7	1329	234	40	38	31	19	12	6	49542
8	1317	220	24	24	19	10	6	5	49410
9	1271	199	22	22	22	16	9	5	49328
10	1245	253	23	21	21	11	6	8	48914
11	1363	234	29	27	23	10	4	7	49544
12	1330	221	29	29	26	13	8	2	49446
13	1323	221	31	31	26	19	13	7	49427
14	1312	210	32	32	28	18	11	6	49068
15	1350	239	33	29	20	10	5	8	49144
16	1326	234	27	26	21	12	10	5	49492
17	1339	222	27	26	24	14	9	7	49099
18	1343	217	29	27	24	13	8	7	49659
19	1260	221	23	22	19	11	9	10	49191
20	1293	218	31	29	22	15	10	11	49643
21	1296	228	22	21	19	10	6	6	49540
22	1325	227	33	33	31	16	11	7	49677
23	1280	242	26	25	21	14	7	7	49785
24	1374	213	30	29	26	14	12	6	49650
25	1283	247	20	20	17	9	7	7	49568
26	1275	208	29	29	27	18	13	6	49121
27	1391	259	31	30	29	19	12	6	49423
28	1325	229	30	28	28	13	9	8	48947
29	1317	222	38	38	33	19	13	8	49369
30	1317	204	27	26	21	14	10	6	49578
31	1347	247	41	36	33	23	15	4	49307
32	1290	223	23	23	20	12	6	7	49554
33	1326	223	28	26	21	12	8	3	49223
34	1293	193	35	32	22	10	7	10	49388
35	1368	182	36	34	25	21	14	7	49210
36	1415	206	37	33	25	16	11	5	49614
37	1350	186	28	27	20	16	12	10	48789
38	1331	217	26	25	19	13	9	7	49002
39	1315	205	30	31	22	15	10	5	49184
40	1314	207	32	31	25	19	13	9	49544
41	1319	214	31	29	23	16	12	9	48989
42	1345	231	31	28	25	12	11	4	48923
43	1355	193	31	32	21	16	10	13	49392
44	1317	214	27	27	19	14	11	8	49466
45	1369	228	19	19	13	11	5	6	49592
46	1386	e27359	25	25	19	15	11	6	49360
47	1391	221	27	23	17	11	5	12	49361
48	1343	204	29	30	26	16	14	3	49345
49	1415	212	33	30	24	16	9	6	49622
50	1307	208	18	17	11	8	6	4	49883
51	1353	219	22	21	17	9	4	4	49746
52	1362	226	19	17	12	9	1	7	49077
53	1308	242	25	26	24	16	12	6	49200
54	1435	216	27	25	23	18	11	5	49621
55	1370	193	23	23	21	16	10	6	49292
56	1396	235	18	14	11	6	3	6	49306
57	1364	238	30	27	22	15	11	7	48826

58	1434	216	24	23	20	17	10	7	49451
59	1436	197	28	27	22	12	10	6	49302
60	1438	218	29	31	27	19	15	3	49125
61	1399	218	24	21	20	13	7	7	49583
62	1418	208	28	27	22	14	9	8	49361
63	1369	194	20	19	13	10	7	12	49150
64	1338	201	29	28	26	20	13	13	48985
65	1364	242	26	23	21	8	4	5	49283
66	1374	198	33	30	28	18	13	4	49037
67	1381	208	30	27	23	18	14	12	49389
68	1373	212	32	30	26	19	10	7	49206
69	1409	227	27	22	19	16	9	6	49307
70	1441	218	34	30	28	17	11	6	49971
71	1314	209	28	25	23	19	9	10	49129
72	1396	216	25	24	20	13	7	6	49350
73	1423	198	32	31	26	16	10	14	49414
74	1413	199	21	21	20	14	8	4	49976
75	1347	212	32	29	27	20	11	6	49476
76	1425	204	26	26	22	15	8	10	49492
77	1347	209	29	28	24	18	10	7	49469
78	1385	214	25	21	20	13	8	5	49700
79	1428	215	27	24	21	12	9	5	49854
80	1380	222	34	32	29	20	13	11	49510
81	1330	187	29	28	24	14	11	6	48760
82	1416	211	27	25	21	11	8	5	49239
83	1449	220	29	25	20	14	9	1	49439
84	1405	205	35	32	28	17	14	4	49300
85	1372	227	25	23	17	14	12	8	49407
86	1423	224	35	33	28	13	8	8	49289
87	1396	221	31	29	25	18	9	4	49231
88	1424	198	31	29	26	13	9	4	48856
89	1390	211	23	22	19	13	10	4	49477
90	1332	210	23	22	20	13	6	3	49099
91	1439	196	22	20	15	10	9	2	49091
92	1411	221	22	19	16	13	10	7	50007
93	1393	204	28	26	23	16	9	4	49326
94	1415	196	23	23	20	15	10	5	49499
95	1469	217	23	20	15	13	7	6	49039
96	1405	212	25	22	15	10	3	7	49595
97	1392	193	30	30	24	15	8	8	49330
98	1411	224	19	18	13	7	6	8	49505
99	1459	209	26	35	20	15	11	3	49332
100	1336	174	17	16	11	10	7	8	48849
101	1386	190	24	25	21	12	7	4	48944
102	1361	200	24	22	18	11	7	6	49342
103	1350	215	30	27	18	14	9	9	49303
104	1380	196	33	33	26	17	12	6	49376
105	1404	202	26	27	20	7	2	6	49710
106	1418	200	27	26	22	17	13	5	49593
107	1413	196	20	20	18	9	5	10	49162
108	1442	189	34	34	28	16	10	4	49204
109	1417	198	25	24	20	13	10	8	49488
110	1453	199	30	28	23	15	9	6	49953
111	1365	176	27	23	21	14	10	6	49654
112	1351	202	28	28	23	20	12	8	49759
113	1361	199	30	29	23	16	12	6	49744
114	1363	195	23	22	20	15	10	3	49787
115	1389	202	15	12	10	8	6	11	49516
116	1361	213	35	36	29	19	13	7	49870
117	1467	195	34	29	26	20	12	4	49700
118	1436	192	30	30	29	20	12	5	49318
119	1425	221	31	31	22	17	12	10	50099
120	1421	206	27	25	21	14	9	5	49841
121	1370	190	33	32	27	19	5	5	49539
122	1398	193	25	23	20	12	8	9	48982
123	1430	212	27	27	22	12	9	9	49921
124	1362	208	27	27	19	17	13	6	49225
125	1402	192	23	21	20	13	8	9	49502
126	1484	191	28	25	21	14	10	6	49674
127	1399	183	24	22	18	11	8	11	49161

128	1399	204	30	26	25	19	13	8	49627
129	1466	174	30	29	23	16	11	4	49995
130	1451	181	22	18	17	15	12	6	49530
131	1392	182	29	27	23	13	10	6	49683
132	1417	192	35	35	32	20	13	11	49967
133	1441	197	27	22	19	14	7	7	49934
134	1429	195	32	27	23	18	11	8	50105
135	1400	190	33	34	24	18	15	10	49744
136	1407	170	25	25	22	14	11	8	49706
137	1424	191	27	27	23	14	9	8	49884
138	1410	177	29	25	20	11	8	7	49704
139	1352	181	25	24	18	13	12	9	49621
140	1426	182	26	26	23	15	9	5	49781
141	1395	178	27	24	20	13	7	7	49771
142	1415	176	23	23	17	13	8	3	50182
143	1446	175	24	24	22	17	12	9	50078
144	1407	178	21	20	15	5	1	5	49814
145	1377	175	29	24	22	16	12	5	50323
146	1366	175	30	28	24	16	9	7	49960
147	1409	180	24	23	21	11	5	9	49831
148	1372	179	22	20	17	9	6	4	49426
149	1415	190	26	24	22	17	13	6	49676
150	1489	201	25	26	18	9	4	7	49905
151	1391	201	40	36	32	25	17	5	49436
152	1434	184	21	18	15	8	7	6	49703
153	1352	172	21	19	16	13	7	5	49000
154	1405	180	22	18	15	11	8	2	49985
155	1398	172	24	25	19	12	5	7	49884
156	1445	169	23	22	20	11	7	10	49986
157	1409	196	26	24	20	11	4	1	49121
158	1444	188	25	23	21	17	11	7	49642
159	1442	189	37	33	26	20	16	5	49463
160	1459	181	25	24	18	15	8	8	49409
161	1479	207	39	33	28	20	15	7	49691
162	1416	200	32	30	28	19	11	8	49331
163	1393	188	17	14	13	11	7	11	49568
164	1434	160	23	22	16	12	6	4	49299
165	1378	190	35	34	30	20	12	8	48735
166	1468	190	32	27	23	15	9	9	49256
167	1429	216	31	28	24	15	10	7	48992
168	1427	177	38	31	27	18	12	2	49390
169	1440	198	28	27	24	18	10	4	49360
170	1334	183	26	25	22	13	11	5	48944
171	1427	165	31	28	24	16	12	5	49222
172	1444	160	37	33	26	14	5	6	48944
173	1457	175	33	28	25	15	7	9	49080
174	1427	195	30	26	21	13	8	6	49159
175	1399	188	28	25	22	14	10	6	49008
176	1385	183	33	33	28	17	10	7	48651
177	1428	182	23	25	17	13	11	7	49169
178	1474	188	32	30	24	15	9	6	49245
179	1370	174	27	25	19	15	11	3	49016
180	1432	190	26	23	18	13	8	9	49222
181	1390	167	37	33	29	14	9	4	48971
182	1364	171	23	20	16	12	9	4	49451
183	1550	171	30	28	22	16	10	4	48946
184	1466	164	26	20	19	12	7	8	48973
185	1438	154	24	20	19	10	5	6	48686
N	1385	203	27,70	26,02	21,79	14,25	9,24	7	49420
Gauss	52	21	4,96	4,91	4,49	3,54	2,97	2	333
Poisson			5,26	5,10	4,67	3,77	3,04		
Gauss/Poisson			0,943	0,962	0,962	0,938	0,978		

DISTRIBUIÇÃO DE DADOS (SIGMA DE POISSON)

	AC>4	AC>5	AC>10	AC>25	AC>40
1 (d.p.)	74,6%	68,1%	67,6%	71,9%	64,9%
1-2 (d.p.)	21,6%	27,6%	27,0%	25,4%	29,7%

2-3 (d.p.)	3,8%	4,3%	5,4%	2,7%	5,4%
> 3 (d.p.)	0,0%	0,0%	0,0%	0,0%	0,0%

TESTE QUI-QUADRADO

HIPÓTESES:

H0: a distribuição dos valores observados é uniforme (discreta)

H1: a distribuição dos valores observados não é uniforme

N	AC>4	AC>5	AC>10	AC>25	AC>40
1	0,7966	1,3912	0,357	6,0032	5,676
2	0,4936	0,3497	0,1469	0,1094	0,8222
3	0,1914	0,3422	0,2243	0,1094	0,5444
4	1,0152	1,8747	0,8137	0,7407	0,1672
5	2,7311	3,1247	1,5381	3,6876	2,9742
6	0,104	0,3497	0,1469	0,1094	0,062
7	5,4647	5,5201	3,8936	1,5844	0,8222
8	0,4936	0,1563	0,357	1,2669	1,138
9	1,1719	0,62	0,002	0,2153	0,0064
10	0,7966	0,9672	0,0286	0,7407	1,138
11	0,0613	0,0372	0,0673	1,2669	2,9742
12	0,0613	0,3422	0,8137	0,1094	0,1672
13	0,3938	0,9547	0,8137	1,5844	1,5269
14	0,6684	1,3763	1,7703	0,9876	0,3339
15	1,0152	0,3422	0,1469	1,2669	1,9479
16	0,0176	1E-05	0,0286	0,3549	0,062
17	0,0176	1E-05	0,2243	0,0043	0,0064
18	0,0613	0,0372	0,2243	0,1094	0,1672
19	0,7966	0,62	0,357	0,7407	0,0064
20	0,3938	0,3422	0,002	0,0396	0,062
21	1,1719	0,9672	0,357	1,2669	1,138
22	1,0152	1,8747	3,8936	0,2153	0,3339
23	0,104	0,0397	0,0286	0,0043	0,5444
24	0,1914	0,3422	0,8137	0,0043	0,8222
25	2,1391	1,3912	1,0526	1,9334	0,5444
26	0,0613	0,3422	1,2461	0,9876	1,5269
27	0,3938	0,61	2,3863	1,5844	0,8222
28	0,1914	0,1513	1,7703	0,1094	0,0064
29	3,8323	5,5201	5,7681	1,5844	1,5269
30	0,0176	1E-05	0,0286	0,0043	0,062
31	6,3891	3,8313	5,7681	5,375	3,5853
32	0,7966	0,3497	0,1469	0,3549	1,138
33	0,0033	1E-05	0,0286	0,3549	0,1672
34	1,9254	1,3763	0,002	1,2669	0,5444
35	2,4889	2,45	0,4731	3,199	2,4479
36	3,1245	1,8747	0,4731	0,2153	0,3339
37	0,0033	0,0372	0,1469	0,2153	0,8222
38	0,104	0,0397	0,357	0,1094	0,0064
39	0,1914	0,9547	0,002	0,0396	0,062
40	0,6684	0,9547	0,4731	1,5844	1,5269
41	0,3938	0,3422	0,0673	0,2153	0,8222
42	0,3938	0,1513	0,4731	0,3549	0,3339
43	0,3938	1,3763	0,0286	0,2153	0,062
44	0,0176	0,0372	0,357	0,0043	0,3339
45	2,7311	1,8922	3,5453	0,7407	1,9479
46	0,2627	0,0397	0,357	0,0396	0,3339
47	0,0176	0,3497	1,0526	0,7407	1,9479
48	0,0613	0,61	0,8137	0,2153	2,4479
49	1,0152	0,61	0,2243	0,2153	0,0064
50	3,3952	3,1247	5,3424	2,7403	1,138
51	1,1719	0,9672	1,0526	1,9334	2,9742
52	2,7311	3,1247	4,398	1,9334	7,3514
53	0,2627	1E-05	0,2243	0,2153	0,8222
54	0,0176	0,0397	0,0673	0,9876	0,3339
55	0,7966	0,3497	0,0286	0,2153	0,062
56	3,3952	5,55	5,3424	4,7752	4,2169
57	0,1914	0,0372	0,002	0,0396	0,3339
58	0,4936	0,3497	0,1469	0,5313	0,062
59	0,0033	0,0372	0,002	0,3549	0,062
60	0,0613	0,9547	1,2461	1,5844	3,5853

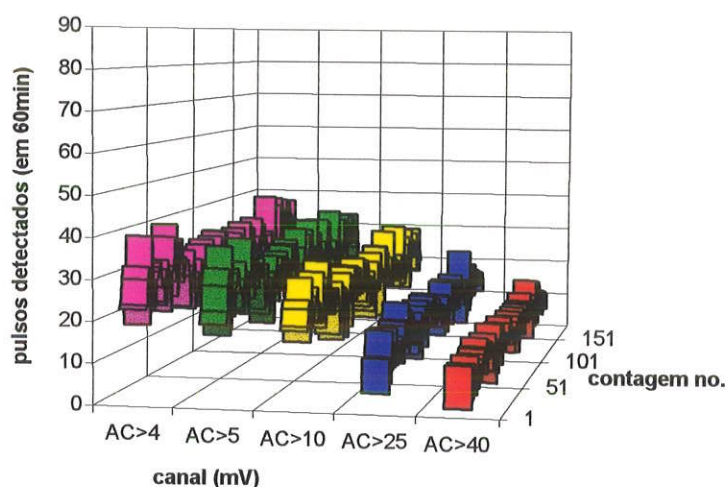
61	0,4936	0,9672	0,1469	0,1094	0,5444
62	0,0033	0,0372	0,002	0,0043	0,0064
63	2,1391	1,8922	3,5453	1,2669	0,5444
64	0,0613	0,1513	0,8137	2,3215	1,5269
65	0,104	0,3497	0,0286	2,7403	2,9742
66	1,0152	0,61	1,7703	0,9876	1,5269
67	0,1914	0,0372	0,0673	0,9876	2,4479
68	0,6684	0,61	0,8137	1,5844	0,062
69	0,0176	0,62	0,357	0,2153	0,0064
70	1,4342	0,61	1,7703	0,5313	0,3339
71	0,0033	0,0397	0,0673	1,5844	0,0064
72	0,2627	0,1563	0,1469	0,1094	0,5444
73	0,6684	0,9547	0,8137	0,2153	0,062
74	1,6194	0,9672	0,1469	0,0043	0,1672
75	0,6684	0,3422	1,2461	2,3215	0,3339
76	0,104	1E-05	0,002	0,0396	0,1672
77	0,0613	0,1513	0,2243	0,9876	0,062
78	0,2627	0,9672	0,1469	0,1094	0,1672
79	0,0176	0,1563	0,0286	0,3549	0,0064
80	1,4342	1,3763	2,3863	2,3215	1,5269
81	0,0613	0,1513	0,2243	0,0043	0,3339
82	0,0176	0,0397	0,0286	0,7407	0,1672
83	0,0613	0,0397	0,1469	0,0043	0,0064
84	1,9254	1,3763	1,7703	0,5313	2,4479
85	0,2627	0,3497	1,0526	0,0043	0,8222
86	1,9254	1,8747	1,7703	0,1094	0,1672
87	0,3938	0,3422	0,4731	0,9876	0,0064
88	0,3938	0,3422	0,8137	0,1094	0,0064
89	0,7966	0,62	0,357	0,1094	0,062
90	0,7966	0,62	0,1469	0,1094	1,138
91	1,1719	1,3912	2,1154	1,2669	0,0064
92	1,1719	1,8922	1,5381	0,1094	0,062
93	0,0033	1E-05	0,0673	0,2153	0,0064
94	0,7966	0,3497	0,1469	0,0396	0,062
95	0,7966	1,3912	2,1154	0,1094	0,5444
96	0,2627	0,62	2,1154	1,2669	4,2169
97	0,1914	0,61	0,2243	0,0396	0,1672
98	2,7311	2,47	3,5453	3,6876	1,138
99	0,104	3,1022	0,1469	0,0396	0,3339
100	4,1315	3,8562	5,3424	1,2669	0,5444
101	0,4936	0,0397	0,0286	0,3549	0,5444
102	0,4936	0,62	0,6589	0,7407	0,5444
103	0,1914	0,0372	0,6589	0,0043	0,0064
104	1,0152	1,8747	0,8137	0,5313	0,8222
105	0,104	0,0372	0,1469	3,6876	5,676
106	0,0176	1E-05	0,002	0,5313	1,5269
107	2,1391	1,3912	0,6589	1,9334	1,9479
108	1,4342	2,45	1,7703	0,2153	0,062
109	0,2627	0,1563	0,1469	0,1094	0,062
110	0,1914	0,1513	0,0673	0,0396	0,0064
111	0,0176	0,3497	0,0286	0,0043	0,062
112	0,0033	0,1513	0,0673	2,3215	0,8222
113	0,1914	0,3422	0,0673	0,2153	0,8222
114	0,7966	0,62	0,1469	0,0396	0,062
115	5,8208	7,5512	6,3786	2,7403	1,138
116	1,9254	3,8313	2,3863	1,5844	1,5269
117	1,4342	0,3422	0,8137	2,3215	0,8222
118	0,1914	0,61	2,3863	2,3215	0,8222
119	0,3938	0,9547	0,002	0,5313	0,8222
120	0,0176	0,0397	0,0286	0,0043	0,0064
121	1,0152	1,3763	1,2461	1,5844	1,9479
122	0,2627	0,3497	0,1469	0,3549	0,1672
123	0,0176	0,0372	0,002	0,3549	0,0064
124	0,0176	0,0372	0,357	0,5313	1,5269
125	0,7966	0,9672	0,1469	0,1094	0,1672
126	0,0033	0,0397	0,0286	0,0043	0,062
127	0,4936	0,62	0,6589	0,7407	0,1672
128	0,1914	1E-05	0,4731	1,5844	1,5269
129	0,1914	0,3422	0,0673	0,2153	0,3339
130	1,1719	2,47	1,0526	0,0396	0,8222

131	0,0613	0,0372	0,0673	0,1094	0,062
132	1,9254	3,1022	4,785	2,3215	1,5269
133	0,0176	0,62	0,357	0,0043	0,5444
134	0,6684	0,0372	0,0673	0,9876	0,3339
135	1,0152	2,45	0,2243	0,9876	3,5853
136	0,2627	0,0397	0,002	0,0043	0,3339
137	0,0176	0,0372	0,0673	0,0043	0,0064
138	0,0613	0,0397	0,1469	0,7407	0,1672
139	0,2627	0,1563	0,6589	0,1094	0,8222
140	0,104	1E-05	0,0673	0,0396	0,0064
141	0,0176	0,1563	0,1469	0,1094	0,5444
142	0,7966	0,3497	1,0526	0,1094	0,1672
143	0,4936	0,1563	0,002	0,5313	0,8222
144	1,6194	1,3912	2,1154	6,0032	7,3514
145	0,0613	0,1563	0,002	0,2153	0,8222
146	0,1914	0,1513	0,2243	0,2153	0,0064
147	0,4936	0,3497	0,0286	0,7407	1,9479
148	1,1719	1,3912	1,0526	1,9334	1,138
149	0,104	0,1563	0,002	0,5313	1,5269
150	0,2627	1E-05	0,6589	1,9334	2,9742
151	5,4647	3,8313	4,785	8,1125	6,5093
152	1,6194	2,47	2,1154	2,7403	0,5444
153	1,6194	1,8922	1,5381	0,1094	0,5444
154	1,1719	2,47	2,1154	0,7407	0,1672
155	0,4936	0,0397	0,357	0,3549	1,9479
156	0,7966	0,62	0,1469	0,7407	0,5444
157	0,104	0,1563	0,1469	0,7407	2,9742
158	0,2627	0,3497	0,0286	0,5313	0,3339
159	3,1245	1,8747	0,8137	2,3215	4,9391
160	0,2627	0,1563	0,6589	0,0396	0,1672
161	4,6124	1,8747	1,7703	2,3215	3,5853
162	0,6684	0,61	1,7703	1,5844	0,3339
163	4,1315	5,55	3,5453	0,7407	0,5444
164	0,7966	0,62	1,5381	0,3549	1,138
165	1,9254	2,45	3,0941	2,3215	0,8222
166	0,6684	0,0372	0,0673	0,0396	0,0064
167	0,3938	0,1513	0,2243	0,0396	0,062
168	3,8323	0,9547	1,2461	0,9876	0,8222
169	0,0033	0,0372	0,2243	0,9876	0,062
170	0,104	0,0397	0,002	0,1094	0,3339
171	0,3938	0,1513	0,2243	0,2153	0,8222
172	3,1245	1,8747	0,8137	0,0043	1,9479
173	1,0152	0,1513	0,4731	0,0396	0,5444
174	0,1914	1E-05	0,0286	0,1094	0,1672
175	0,0033	0,0397	0,002	0,0043	0,062
176	1,0152	1,8747	1,7703	0,5313	0,062
177	0,7966	0,0397	1,0526	0,1094	0,3339
178	0,6684	0,61	0,2243	0,0396	0,0064
179	0,0176	0,0397	0,357	0,0396	0,3339
180	0,104	0,3497	0,6589	0,1094	0,1672
181	3,1245	1,8747	2,3863	0,0043	0,0064
182	0,7966	1,3912	1,5381	0,3549	0,0064
183	0,1914	0,1513	0,002	0,2153	0,062
184	0,104	1,3912	0,357	0,3549	0,5444
185	0,4936	1,3912	0,357	1,2669	1,9479
QUI obs	163,59	170,31	170,21	161,74	175,92
gl (N-1)	184	184	184	184	184
nível	5,0%	5,0%	5,0%	5,0%	5,0%
sign.					
QUI crítico	216,65	216,65	216,65	216,65	216,65
P(%)	85,8%	75,7%	75,9%	88,0%	65,3%
conclusão: aceitar hipótese 0					

SELEÇÃO DOS DADOS

não existem dados além de 3d (Poisson)

1. SÉRIE DE CONTAGENS PARA A AMOSTRA C2 (N=185, t=60 min)



2. CONTAGEM MÉDIA PARA 60 MINUTOS

canal:	AC>4mV	AC>5mV	AC>10mV	AC>25mV	AC>40mV
N	27,70	26,02	21,79	14,25	9,24

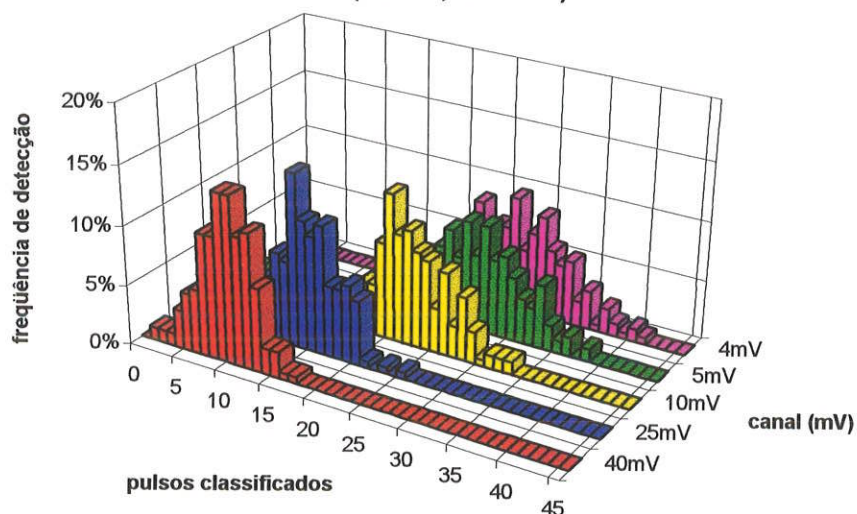
3. DESVIO PADRÃO (GAUSS e POISSON)

d(Gauss)	4,96	4,91	4,49	3,54	2,97
d(Poisson)	5,26	5,10	4,67	3,77	3,04
G/P	0,943	0,962	0,962	0,938	0,978

4. DISTRIBUIÇÃO QUI-QUADRADO

P(X ²)	85,8%	75,7%	75,9%	88,0%	65,3%
--------------------	-------	-------	-------	-------	-------

5. DISTRIBUIÇÃO DA SÉRIE DE CONTAGENS PARA A AMOSTRA C2 (N=185, t=60min)



canal:	AC>4mV	AC>5mV	AC>10mV	AC>25mV	AC>40mV
1 (d.p.)	75,7%	68,1%	70,3%	72,4%	70,8%
1-2 (d.p.)	20,5%	28,6%	24,9%	23,2%	24,9%
2-3 (d.p.)	3,8%	3,2%	4,9%	4,3%	4,3%
> 3 (d.p.)	0,0%	0,0%	0,0%	0,0%	0,0%

distribuição (P)

Anexo 6

RESULTADOS

 $\delta C13$, $\delta O18$, $\delta H2$

amostra x PDB	BG		NBS		C2 (incrust.tubulação)	
Labs	CPGeo	Cena	CPGeo	Cena	CPGeo	Cena
$\delta C13$	2,0‰	2,1‰	-18,5‰	X	- 9,4‰	- 9,5‰
$\delta O18$	-1,9‰	-1,9‰	-7,8‰	X	-11,9‰	-12,2‰

amostra x SMOW	C2 (água subterrânea)	
Labs	CPGeo	Cena
$\delta H2$	X	-57 ‰
$\delta O18$	-8,9‰	-9,0‰

Eficiência de contagem, figura de mérito, limite de detecção, idade

 \bar{N} (p/ 60 min. de contagem)

	AC>4	AC>5	AC>10	AC>25	AC>40
NBS (160 cont.= 9600') (2,04bar; 20,5C; 81,53mg)	66,09 ± 8,13	63,66 ± 7,98	53,47 ± 7,31	32,64 ± 5,71	19,49 ± 4,41
BG (100 cont.= 6000') (1,98bar; 22,0C; 78,60mg)	12,6 ± 3,55	12,05 ± 3,47	10,22 ± 3,20	6,53 ± 2,56	4,16 ± 2,04
C2 (185 cont.= 11100') (1,99bar; 22,0C; 79,00mg)	27,7 ± 5,26	26,02 ± 5,10	21,79 ± 4,67	14,25 ± 3,77	9,24 ± 3,04

 C_{s+B} (contagem bruta - cpm) e $C_{s+B(norm)}$ (contagem normaliz.: 2,00 bar; 25,0 C; 78,6 mg C)

Contagem bruta (cpm): C

	AC>4	AC>5	AC>10	AC>25	AC>40
NBS (160 cont.) 9600 c/ norm.	1,102 +/- 0,011 1,062 +/- 0,012	1,061 +/- 0,011 1,023 +/- 0,011	0,891 +/- 0,010 0,859 +/- 0,010	0,544 +/- 0,008 0,525 +/- 0,008	0,325 +/- 0,006 0,313 +/- 0,006
BG (100 cont.) 6000 c/ norm.	0,210 +/- 0,006 0,210 +/- 0,006	0,201 +/- 0,006 0,201 +/- 0,006	0,170 +/- 0,005 0,170 +/- 0,005	0,109 +/- 0,004 0,109 +/- 0,004	0,069 +/- 0,003 0,069 +/- 0,003
C2 (185 cont.) 11100 c/ norm.	0,462 +/- 0,006 0,459 +/- 0,007	0,434 +/- 0,006 0,432 +/- 0,007	0,363 +/- 0,006 0,361 +/- 0,006	0,238 +/- 0,005 0,236 +/- 0,005	0,154 +/- 0,004 0,153 +/- 0,004

 C_s (contagem líquida - cpm)

	AC>4	AC>5	AC>10	AC>25	AC>40
NBS	0,852 +/- 0,013	0,822 +/- 0,013	0,689 +/- 0,012	0,416 +/- 0,009	0,244 +/- 0,007
C2	0,249 +/- 0,009	0,231 +/- 0,009	0,191 +/- 0,008	0,127 +/- 0,006	0,084 +/- 0,005

C_{gs} (contagem por g C – cpm/gC)

	AC>4	AC>5	AC>10	AC>25	AC>40
NBS	10,84 +/- 0,016	10,46 +/- 0,016	8,768 +/- 0,018	5,291 +/- 0,022	3,104 +/- 0,028
C2	3,173 +/- 0,037	2,935 +/- 0,039	2,431 +/- 0,042	1,622 +/- 0,051	1,068 +/- 0,061

Eficiência de contagem

$$E = \frac{\text{contagem líquida do NBS (cpm/gC)}}{(14,24 \pm 0,07) \text{ dpm/gC}}$$

$$E = \frac{(10,84 \pm 0,02)}{(14,24 \pm 0,07)}$$

$$E = (76,1 \pm 0,4) \%$$

Figura de mérito

$$F = \frac{E^2}{Bg \text{ (cpm)}}$$

$$F = 2,8$$

Limite de detecção

$$t = 8033 \times \ln \frac{A_0}{A_{\min}}$$

$$A_{\min} = \frac{2}{E} \times (2Bg)^{1/2}$$

$$Bg = \frac{0,21}{0,07860} = 2,672 \text{ cpm/gC}$$

$$A_{\min} = \frac{2}{0,761} \times (2 \times 2,672)^{1/2} = 0,143$$

$$t = 8033 \times \ln \frac{(13,53)}{0,143} = 36.549 \text{ anos}$$

Cálculo da idade e pMC

$$t = 8033 \ln \frac{A_{ON}}{A_{SN}} \text{ (idade convencional)}$$

$$A_{ON} = 0,950 A_{OX} [1 - 2 (19 + \delta^{13}C)/1000]$$

$$A_{OX} = C_{gOX}/E$$

$$A_{ON} = 13,52 \pm 0,11$$

$$A_{SN} = C_{gs} / E [1 - 2 (25 + \delta^{13}C)/1000]$$

$$A_{SN} = 4,04 \pm 0,07$$

$$t = 8033 \ln \frac{(13,52 - 0,11)}{(4,04 - 0,07)} = 9.778$$

$$t = 8033 \ln \frac{(13,52 + 0,11)}{(4,04 + 0,07)} = 9.630$$

$$t = 9.704 \pm 74$$

$$F = \frac{A_{SN}}{A_{ON}} \times 100$$

$$F = (29,9 \pm 0,6)\%$$