

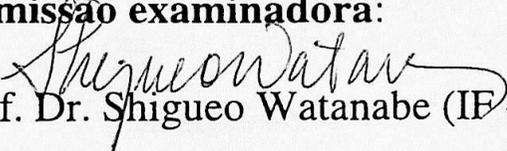
**UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO**  
**INSTITUTO DE FÍSICA**

**Datação de peixe fóssil da Chapada de Araripe-CE por  
termoluminescência e ressonância paramagnética eletrônica  
(EPR)**

Dissertação apresentada ao Instituto de Física da  
Universidade de São Paulo para a obtenção do  
título de Mestre em Ciências.

**Marcelo B. de Andrade**

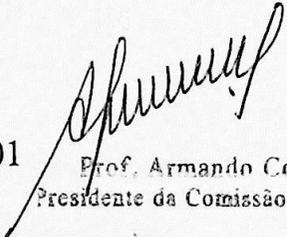
**Comissão examinadora:**

  
Prof. Dr. Shiguelo Watanabe (IF - USP – Orientador)

Prof Dr. Oswaldo Baffa Filho (FFCLRP – USP)

Prof. Dr. Walter Sano (IF-USP)

São Paulo -2001

  
Prof. Armando Corbani Ferraz  
Presidente da Comissão de Pós Graduação

SBI-IFUSP



305M810T3611

INSTITUTO DE FÍSICA

Serviço de Biblioteca e Informação

Tombo: \_\_\_\_\_

3611

ex. 1

def. 11/12/01

A553d

M

ex. 1

### FICHA CATALOGRÁFICA

Preparada pelo Serviço de Biblioteca e Informação  
do Instituto de Física da Universidade de São Paulo

Andrade, Marcelo Barbosa de

Datação de Peixe Fóssil da Chapada de Araripe-CE  
por Termoluminescência e Ressonância Paramagnética  
Eletrônica (EPR). São Paulo 2001.

Dissertação (Mestrado) - Universidade de São Paulo  
Instituto de Física - Departamento de Física Nuclear

Orientador: Prof. Dr. Shiguo Watanabe  
Área de Concentração: Física do Estado Sólido

Unitermos: 1. Datação; 2. Termoluminescência;  
3. EPR; 4. Peixe Fóssil.

USP/IF/SBI-072/2001

*“Neste país continente  
Que a gente chama Brasil,  
No miolo do Nordeste  
Onde o meio é mais hostil;  
Onde a caatinga é mais fina  
A providência Divina  
Fez um chapadão viril.*

*ARARIPE disse o índio,  
Deu o nome com razão,  
Era o ‘Rio das Araras’  
Que hoje não há mais não;  
Tal como o porco queixada,  
Guariba, bola e pintada.  
Não tem mais esse rincão.*

*Chapadão do Araripe,  
Beleza sem outra igual.  
Mataria exuberante,  
Clima ameno, especial,  
Altitude avantajada,  
Média de chuva dobrada -  
Em face ao Sertão Central.*

*Trinta léguas de comprido,  
Cinco a doze de largura.  
O Araripe é de fato  
Um anjo de criatura.  
As águas que caem aqui  
Têm por destino servir  
Pra amenizar a secura.”*

*Cordel de William Brito – Crato, Ceará*

*Às duas grandes mulheres da minha vida,  
Josefa Isabel Felícia e Wilma Barbosa da Silva.*

## **Agradecimentos**

Ao **Prof. Dr. Shiguelo Watanabe** pela oportunidade de desenvolver o presente trabalho e pelo meu aprimoramento científico durante a sua orientação.

Ao **Dr. M. D. Sastry**, pela dedicação e discussões teóricas e experimentais fundamentais durante as medidas de EPR.

Ao **Dr. Walter A. F. Ayta** e ao **Mestre Juan C. R. Mittani** por todo o apoio e discussões durante a tomada e análise dos dados experimentais.

Ao **Museu de Arqueologia de Santana do Cariri**, **Sra. Giovania Moreno Pereira**, pelo envio das amostras do solo onde foi encontrado o peixe fóssil.

Ao **Laboratório de fluorescência de raios X - Instituto de Geociências - USP** pelas análises de fluorescência e difração de raios X das amostras utilizadas neste trabalho.

Ao **IPEN**, através dos engenheiros **Carlos G. da Silveira** e **Elisabeth Somessari**, pelas irradiações das amostras utilizadas nas medidas.

Ao apoio de todos os professores e amigos do grupo **LACIFID** do Departamento de Física Nuclear, que foram importantes durante a realização deste projeto. Especialmente à **Susana O. Souza** pelo apoio e discussões desde o início deste trabalho ao grande amigo **José R. B. Paião**.

A **Fapesp** pelo apoio financeiro ao trabalho e ao **CNPQ** pela concessão da bolsa de mestrado.

Ao pessoal técnico e administrativo do **Instituto de Física da USP**, por todo o apoio durante o projeto de pesquisa.

## Resumo

Uma amostra de peixe fóssil encontrado em Santana do Cariri, na Chapada de Araripe, Estado do Ceará foi estudada quanto as suas propriedades de termoluminescência (TL) e de ressonância paramagnética eletrônica (EPR), visando sua aplicação na datação do peixe fóssil.

A análise por fluorescência de raios X, além de mostrar mais de 96% de  $\text{CaCO}_3$ , revelou a presença de 2,00 (mol %) de  $\text{SiO}_2$ , 1,25 (mol %) de  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , 0,472 (mol %) de  $\text{MnO}$ , e várias outras moléculas como  $\text{MgO}$ ,  $\text{P}_2\text{O}_5$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ , etc. A difração de raios X mostrou uma estrutura cristalina ordenada, com uma linha estreita e intensa em  $2\theta \cong 19,5^\circ$ , além de várias linhas muito fracas, porém, ainda estreitas.

Para as medidas TL e EPR, a amostra foi separada em camada central, que é o peixe propriamente dito; o envoltório, também, de calcita, com porcentagem (mol) ligeiramente crescente de  $\text{SiO}_2$  e  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , em camada 1 e 2, indo de dentro para fora, uma distinguível da outra pela pequena diferença de coloração.

Para o cálculo da dose anual da radiação natural, responsável pela TL e EPR acumulados desde a formação do peixe fóssil, foi feita a análise de ativação por nêutrons térmicos do peixe fóssil e do solo onde ele foi encontrado. Obteve-se cerca de  $0,18 \pm 0,03\%$  de  $\text{K}_2\text{O}$ ,  $1,59 \pm 0,03$  ppm de urânio e  $0,68 \pm 0,01$  ppm de tório para a camada 1 do peixe. Em contrapartida, o resultado obtido através da análise de 200 mg de amostra do solo de Santana do Cariri, apresentou teor de urânio, tório e potássio cerca de 10 vezes maior. Assim, a taxa de dose anual calculada foi da ordem de 5,4 mGy/a, considerando a atenuação ao atravessar o envoltório do peixe a dose anual pode ser considerada cerca de 50% menor.

A curva de emissão TL para a amostra irradiada com raios gama apresentou picos TL em  $145^\circ\text{C}$ ,  $190^\circ\text{C}$ ,  $275^\circ\text{C}$  e  $360^\circ\text{C}$ . O método aditivo foi usado para datação. Para doses de radiação adicionais até cerca de 1,2 kGy, parecia que o pico TL em  $360^\circ\text{C}$  não era adequado para datação. Assim, foi usado o pico TL em  $275^\circ\text{C}$ . A dose acumulada ( $D_{ac}$ ) obtida foi de aproximadamente 160 Gy dando uma idade de aproximadamente 100.000 anos. Por outro lado, usando-se o pico TL em  $360^\circ\text{C}$  das amostras irradiadas entre 5 e 100 kGy, obtém-se  $D_{ac} \cong 9,4$  kGy, com idade de cerca de 6 Ma. As irradiações com doses elevadas provocaram um crescimento monotônico da intensidade TL com a dose.

A tentativa de correção da idade usando a equação sugerida por Ikeya (1993), que leva em conta o fato de que, devido a vida média da ordem de  $10^6$  anos do pico TL em  $275^\circ\text{C}$  (a idade esperada do peixe fóssil é de algumas dezenas de milhões de anos) forneceu um resultado limitado. Essa equação de correção não foi aplicada ao pico TL em  $360^\circ\text{C}$ .

Devido à concentração relativamente grande de manganês no peixe fóssil, o processo normal de obtenção do espectro EPR forneceu um resultado, dominado pelos sinais de  $\text{Mn}^{2+}$ . Usando uma potência de saturação e detectando o sinal em  $90^\circ$  fora de fase, foram observados os sinais do radical  $\text{CO}_2^-$  do carbonato. Este processo, conhecido na literatura como ST-EPR (saturation transfer EPR), não tem sido usado nos trabalhos de datação.

A variação da intensidade do sinal de  $CO_2^-$ , em função da dose, forneceu um valor de dose acumulada de  $D_{ac} \cong 10$  kGy e idade de aproximadamente 7 Ma. O sinal  $CO_2^-$ , também decaiu na temperatura ambiente no decorrer de longo tempo geológico e, a equação de Ikeya poderá ser aplicada. No presente trabalho não foi feita.

## Abstract

A sample of fish fossil found at Santana do Cariri, Araripe Hill, State of Ceará, was investigated as to its thermoluminescence (TL) and electron paramagnetic resonance (EPR), having in mind an application for fish fossil dating.

The X-ray fluorescence analysis presented besides 96% CaCO<sub>3</sub>, 2,00 (mol %) of SiO<sub>2</sub>, 1,25 (mol %) Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, 0,472 (mol %) MnO and several other molecules such as MgO, P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, etc. The X-ray diffraction showed a well ordered crystal structure, with a sharp and intense  $2\theta = 19,5^\circ$  lines plus several others, weaker but still very sharp.

The fish fossil sample was separated into central layer (fish fossil itself), layer 1 and layer 2 that outer rock layer involving the fossil. The thickness of both layer together was about 5 cm. The layer 1 is distinguished from layer 2 by slightly different colour; they contains slightly larger amount of SiO<sub>2</sub> and Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> as compared to the central layer.

To the annual dose rate of natural radiation, to which TL and EPR accumulated since the died fish crystallizes into CaCO<sub>3</sub>, both fish fossil and sample of soil where it was collected were submitted to activation by thermal neutrons. Inside the central layer, layers 1 and 2,  $0,18 \pm 0,03$  % K<sub>2</sub>O,  $1,59 \pm 0,03$  % ppm uranium and  $0,68 \pm 0,01$  ppm thorium were obtained. The soil presented much higher (almost 10 times) potassium, uranium and thorium content. A final annual dose rate obtained was about 2,7 mGy/a.

The gamma-ray irradiated samples produced a glow curve with TL peaks at 145, 190, 275 and 360°C. The additive method was used to find D<sub>ac</sub> value. For additional radiation doses below 1.2 kGy, since the TL peak at 360°C grew very little, it could not be used for dating. On the other hand the TL peak at 275°C produced a D<sub>ac</sub>  $\cong$  160 Gy and corresponding age of about 10<sup>5</sup> years. The TL intensity curve as function of radiation doses in the range of 5 to 100 kGy yielded D<sub>ac</sub>  $\cong$  9,4 kGy with an age of  $\cong$  6 Ma. The irradiation with such high doses produced a TL intensity as a monotonically growing function of radiation dose.

Ikeya (1993) introduced an equation (equation 3.32 ins his book) to correct for spontaneous decay of a TL peak at temperature T  $\cong$  300 K. This was applied to TL peak at 275°C, after calculating the activation energy E and frequency factor s, using isothermic decay method. In the present case the correction was not enough, probably due to the fact that the accumulated TL value in the fish fossil is very small  $\cong 1,6 \cdot 10^3$  (arbitrary units). The relatively large amount of Mn content (0,472 mol %), the normal way to obtain EPR spectra produced Mn<sup>2+</sup> signals that hide any other existing signal.

The saturation transfer (ST-EPR) process was used to delineate CO<sub>2</sub><sup>-</sup> signals, which produced a D<sub>ac</sub>  $\cong$  10 kGy and an age of  $\cong$  7 Ma.

No correction was applied to 360°C TL peak and to CO<sub>2</sub><sup>-</sup> EPR signal.

# Índice

<b>1 Introdução</b>	01
I-1 Ocorrência de calcita na Terra	02
I-2 Os polimorfos de $\text{CaCo}_3$	02
I-3 Princípios e processos de datação	03
I-3-A O zero do “relógio”	03
I-3-B Que fenômenos são usados na datação?	04
B-1 TL e ressonância paramagnética	04
B-1-2 Como a EPR pode ser usada na datação?	08
B-2 Determinação experimental de DAC	09
B-2-1 Método aditivo	09
I-3-C Dose anula da radiação natural	10
C-1 Dosimetria	11
C-2 A partir da radioatividade natural	11
C-3 Raios cósmicos	18
C-4 Desequilíbrio radioativo	20
C-5 Métodos de medida do teor de $^{238}\text{U}$ , $^{232}\text{Th}$ e $^{40}\text{K}$	20
C-5-2 Análise por ativação de nêutrons térmicos	20
C-5-3 Espectroscopia de raios $\alpha$	21
I-4 Trabalhos realizados por outros autores	21
<b>2 Rede de cristal periódica</b>	25
II-1 Como surgem as bandas de energia?	25
II-2 Cristal real: defeitos e armadilhas	28
II-3 Centros TL, centros de cor, centros paramagnéticos e centros de recombinação	29

II-4 Equação de Randall e Wilkins, equação de Garlick e Gibson e ordem da cinética	31
II-5 Intensidade TL em função da dose. Linearidade, supralinearidade e sublinearidade	33
II-6 Curva de TL vs. dose geológica do laboratório	34
<b>3 Objetivo do trabalho</b>	<b>39</b>
<b>4 Material e parte experimental</b>	<b>42</b>
IV-1 Material investigado, medidas e resultados	43
IV-2 Fluorescência de raios X	44
IV-3 Difração de raios X	45
IV-4 Método de ativação por nêutrons	47
IV-4-A Método experimental	47
IV-4-B Concentrações obtidas	48
IV-5 Curva de emissão e teste de plateau	49
IV-6 Determinação preliminar da idade de uma das camadas da amostra do fóssil de peixe	52
IV-7 Decaimento isotérmico	56
IV-8 Correção da idade	61
IV-9 Obtenção da energia de ativação por outros modelos	64
IV-10 Medidas de EPR	65
<b>5 Conclusões</b>	<b>73</b>
<b>6 Referência Bibliográfica</b>	<b>76</b>



# **I-Introdução**

## **I-1 – Ocorrência de calcita na Terra**

Um terreno calcário é um berço propício e freqüente de calcita, aragonita e dolomita. Se a abundância de  $\text{CaCO}_3$  na Terra é bem menor do que a do quartzo, ainda assim, se dá em todos os continentes, notadamente onde há cavernas, onde a calcita e aragonita formam espeleotemas. No Brasil há um número muito grande de cavernas, algumas delas de dezenas de quilômetros de extensão. Na maioria dos casos, as estalagmites e estalactites, muitas delas de milhões de anos de idade, Ikeya (1993), possuem dimensões descomunais, e constituem edificações de beleza espetacular.

Podem ser encontrados, também, na natureza, fósseis das mais variadas origens. Assim, há diversas espécies de fósseis vegetais, como árvores petrificadas, e fósseis de animais, tais como insetos e dinossauros. Em geral, esses fósseis são de calcita. Há, também, formação de calcita por cima de uma rocha nua ou com pinturas antigas.

Além dos espeleotemas de cavernas e de fósseis, rochas calcárias e mármore são, também, encontrados em diversas partes da Terra, e são basicamente constituídos de  $\text{CaCO}_3$ .

## **I-2 – Os polimorfos de $\text{CaCO}_3$**

Um cristal de  $\text{CaCO}_3$  pode ter a estrutura de calcita ou de aragonita. A vaterita ( $\mu - \text{CaCO}_3$ ) é outro polimorfo muito raro, pois, é metaestável com meia vida pequena e, em geral, pouco tempo depois de sua formação transforma-se em calcita.

A calcita, que tem simetria romboédrica, é a única forma termodinamicamente estável na temperatura ambiente e pressão normal. A aragonita, que possui estrutura ortorrômbica, é menos comum, porque é menos estável do que a calcita. Sua estabilidade é maior em temperaturas mais baixas e pressões mais altas do que as do ambiente. Essa forma de  $\text{CaCO}_3$  é encontrada em conchas, pérolas, corais e estalactites jovens. Sendo metastável, no decorrer de um longo período de tempo, transforma-se em calcita.

Os depósitos minerais secundários formados por precipitação e recristalização são, em geral, bastante puros, pois, durante a cristalização, as impurezas contidas nos materiais antes da formação do cristal permanecem na água e não entram no cristal de  $\text{CaCO}_3$  que se forma. Há, porém, situações em que durante a deposição da calcita, uma quantidade considerável de grãos finos de quartzo se precipita.

### **I-3 – Princípios e processos de datação**

Em qualquer datação, seja de materiais arqueológicos ou seja geológicos, é fundamental conhecer:

- a) a origem do tempo, isto é, a partir de quando se começa a contar a idade a ser determinada;
- b) que fenômeno e grandeza físicos são usados para datação, e a partir dessa quantidade física, calcular a idade;
- c) teste de plateau;
- d) a taxa de dose de radiação anual;
- e) determinação da idade.

#### **I-3-A – O zero do “relógio”**

Em alguns casos, o zero do “relógio” é determinado de modo bastante claro. É o caso de cerâmicas antigas. Um vaso cerâmico é produzido começando, primeiramente moldando a argila na forma desejada. Depois ele é queimado em temperatura alta, que é o momento em que todo o efeito anterior de radiação é eliminado. A partir daí nesse vaso desenvolve-se o efeito da radiação natural, seja da atmosfera, seja do subsolo, se ele ficar enterrado por qualquer motivo. O efeito total acumulado está ligado a idade da cerâmica. No caso de  $\text{CaCO}_3$ , a formação do cristal constitui o zero do tempo, embora, em geral, a cristalização não se dê em questão de poucas horas ou poucos dias. Por outro lado, normalmente as idades procuradas são de algumas centenas, milhares e até milhões de

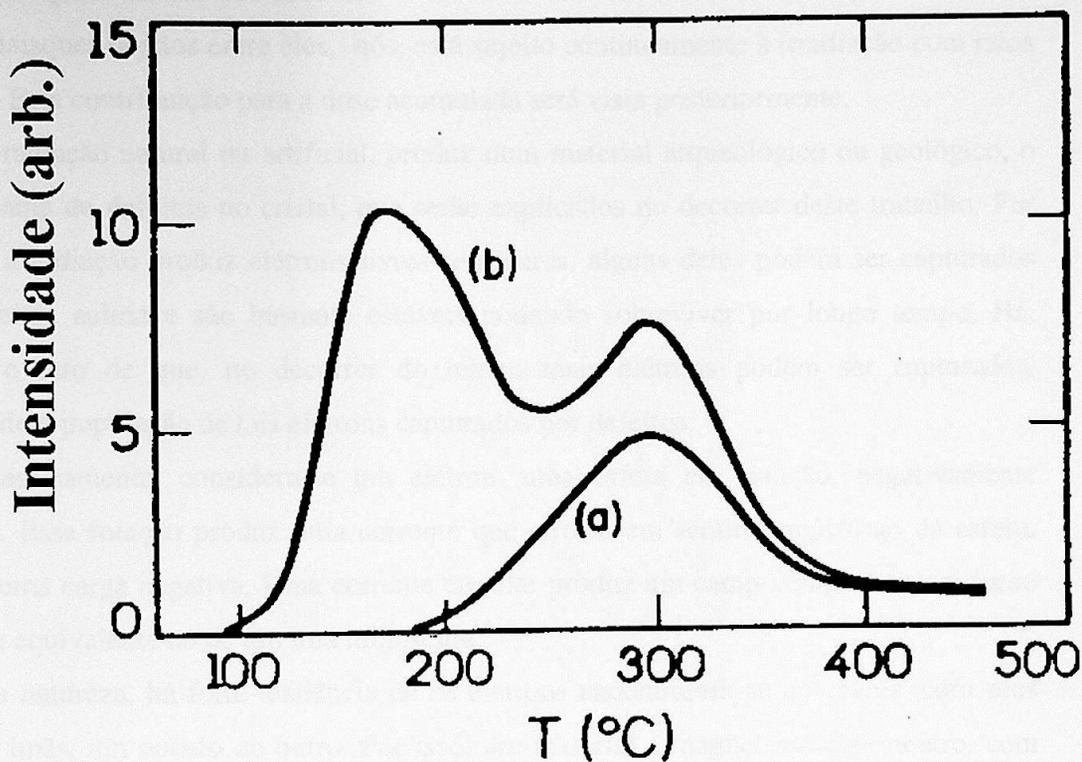
anos. Por isso, se a cristalização levou dias ou meses, não afeta o valor da idade que se pretende obter.

Há casos, como o de sedimentos marítimos ou fluviais, em que a fixação da origem do tempo não se faz com segurança. Esses sedimentos contêm grãos de quartzo e um pouco de feldspato, que são muito sensíveis á luz solar. Como será visto depois, há um efeito da radiação nos grãos de quartzo que com a incidência solar é eliminado 80 a 90%, isto é, deixando um efeito residual. Vê-se por outro lado, que se consideramos uma camada fina de grãos de quartzo na superfície, enquanto que os grãos na superfície mais externa sofrem efeito da luz solar, como foi escrito acima, a segunda camada, a terceira, etc., sofrem cada vez menos o efeito e o efeito residual é maior. Isto cria certa incerteza no zero do “relógio”.

### **I-3-B – Que fenômenos são usados na datação?**

#### **B-1- Termoluminescência (TL) e ressonância paramagnética eletrônica (EPR)**

Qualquer cristal iônico, como a calcita, o quartzo, o cloreto de sódio e outros, têm a propriedade de, uma vez irradiado com raios X , gama, etc, emitir luz quando aquecido. Esse é fenômeno da termoluminescência (TL). A luz emitida é normalmente convertida em corrente elétrica numa válvula fotomultiplicadora e pode ser registrada em função da temperatura. A curva resultante recebe o nome de **curva de emissão**.



**Figura 1.** Curva de emissão do quartzo: (a), amostra natural; (b), amostra natural submetida à radiação gama com a dose de  $8,7 \cdot 10^2$  Gy, Matsuoka M. (1992).

A característica de uma curva de emissão é de ela ser formada de picos, cada um especificado pela temperatura  $T_p$  em que aparece, pela altura e forma do pico. Essa altura ou a área sob o pico fornece a intensidade relativa da luz TL emitida. Em outras palavras, a luz TL emitida por uma porção de calcita ou quartzo reflete a dose da radiação ( $D_{ac}$ ) que ela recebeu devido a radioatividade natural. Como será visto depois, na determinação de  $D_{ac}$ , irradia-se com doses conhecidas no laboratório.

$D_{ac}$  chama-se dose acumulada ou dose equivalente ED. Outros nomes, tais como, dose arqueológica também são usados.

Quaisquer objetos entre eles, nós, está sujeito continuamente à irradiação com raios cósmicos. Esta contribuição para a dose acumulada será vista posteriormente.

A radiação natural ou artificial, produz num material arqueológico ou geológico, o que se chama de defeitos no cristal, que serão explicados no decorrer deste trabalho. Por exemplo, a radiação produz elétrons livres sem pares, alguns deles podem ser capturados pelos defeitos acima e são bastante estáveis podendo sobreviver por longo tempo. Há, também, o fato de que, no decorrer do tempo mais elétrons podem ser capturados, aumentando a população de tais elétrons capturados por defeitos.

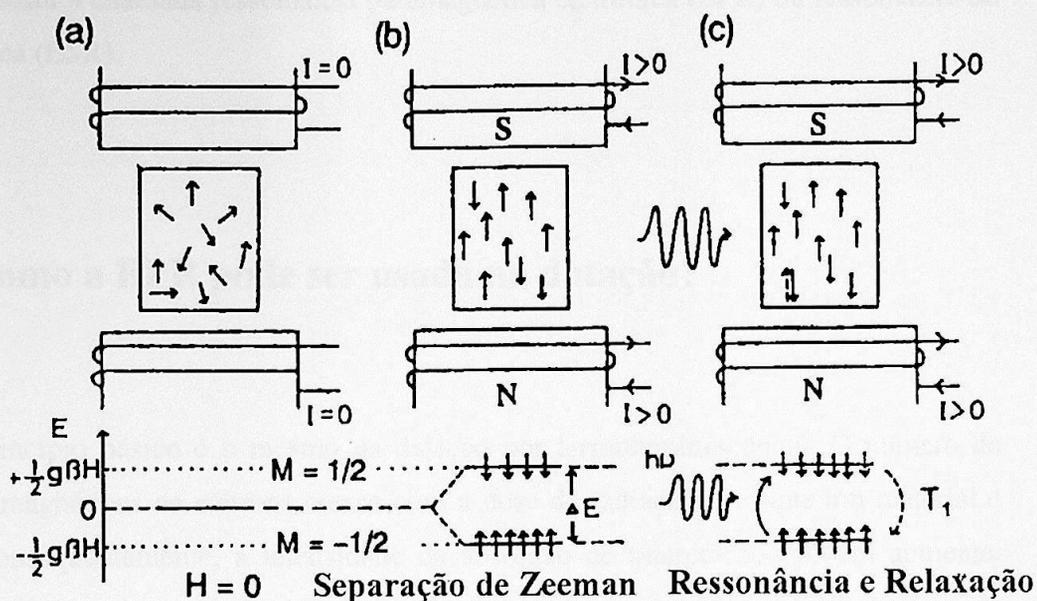
Classicamente, considera-se um elétron, uma esfera em rotação, negativamente carregada. Essa rotação produz uma corrente que circula em sentido oposto ao da esfera, devido a uma carga negativa. Uma corrente circular produz um campo magnético em torno do elétron equivalente ao de um ímã minúsculo.

Na natureza, há forte tendência de os elétrons encontrarem-se aos pares, com seus pequenos ímãs, um oposto ao outro. Por isso, um material é magneticamente neutro, com raras exceções de átomos e moléculas no estado tripleto e os metais de transição e terras raras com elétrons d e f, respectivamente.

Os raios  $\alpha$ ,  $\beta$ ,  $\gamma$ , X e nêutrons naturais ou artificiais têm a propriedade de ionizar um material qualquer, quando sobre este incidem. Daí o nome de radiação ionizante dado as radiações acima.

Ionizar significa quebrar os pares de elétrons, torná-los livres, que podem ser capturados por defeitos, já mencionados, formando os chamados defeitos com excesso de elétrons. Como será visto depois, a saída de um elétron, isto é, o buraco deixado onde quer que seja, comporta-se como um elétron de carga positiva e, pode ser capturado por um defeito. Esses defeitos, que armadilham elétrons ou buracos, constituem os centros de elétrons armadilhados e buracos armadilhados. Cada centro tem um momento magnético  $\mu_e$  devido ao spin do elétron não pareado, colocado dentro de um campo magnético, daí considerar o “paramagnetismo eletrônico” para propriedades que são devido a elétrons não pareados no material, e são detectáveis com uma microonda.

Os spins dos elétrons não pareados, portanto, com momentos magnéticos  $\mu_e$  estão orientados aleatoriamente.



**Figura 2.** Energia de separação de spin de elétron não pareado sob a influência de um campo magnético, Ikeya M. (1993).

Colocados, porém, num campo magnético externo  $H$ , os spins eletrônicos separam-se em dois grupos pelo chamado efeito Zeeman, isto é, um grupo de elétrons é dado pela energia  $E_z = -\frac{1}{2}g\beta H$  e outro pela energia  $E_z = \frac{1}{2}g\beta H$ , onde o momento magnético  $\mu_e = -g\beta S$ .

O momento angular do spin do elétron é dado em unidades de  $\frac{h}{2\pi}$  com  $S = \frac{1}{2}$ .

O símbolo  $\beta$  representa o magnéton de Bohr e  $g$ , o fator de separação espectroscópica,  $g=2,0023$  para um elétron livre, Fig 2(b). A unidade do campo  $H$  é Tesla (T), onde  $1T=10^4$ Gauss. Frequentemente usa-se  $mT = 10$  Gauss.

Com o campo externo  $H$  aplicado e com a incidência de microondas de frequência  $\nu$ , cada vez que  $h\nu = g\beta H$ , alguns elétrons do nível mais baixo passam para o

nível superior invertendo seus spins. Devido a interação spin-rede, alguns elétrons fazem a transição inversa, Fig. 2(c). A relaxação spin-rede não será tratada aqui.

A absorção da microonda de frequência  $\nu$ , que satisfaz  $h\nu = g\beta H$  por um elétron não pareado constitui a chamada ressonância paramagnética eletrônica (EPR) ou ressonância do spin eletrônica (ESR).

### **B-1-2 -Como a EPR pode ser usada na datação?**

O princípio básico é o mesmo da datação por termoluminescência. O número de centros paramagnéticos de elétrons cresce com a dose de radiação com que um material é irradiado, conseqüentemente, a intensidade da absorção de microonda também aumenta. Portanto, medindo a intensidade de microonda absorvida, pode-se ter o valor da dose de radiação  $D_{ac}$  que o material recebeu até aquele momento.

## B-2 – Determinação experimental de $D_{ac}$

### B-2-1 – Método aditivo

Esse método consiste em irradiar, adicionalmente, a amostra com várias doses e registrar para cada dose a TL obtida. A curva de intensidade TL x Dose pode ser uma reta ou uma curva propriamente dita.

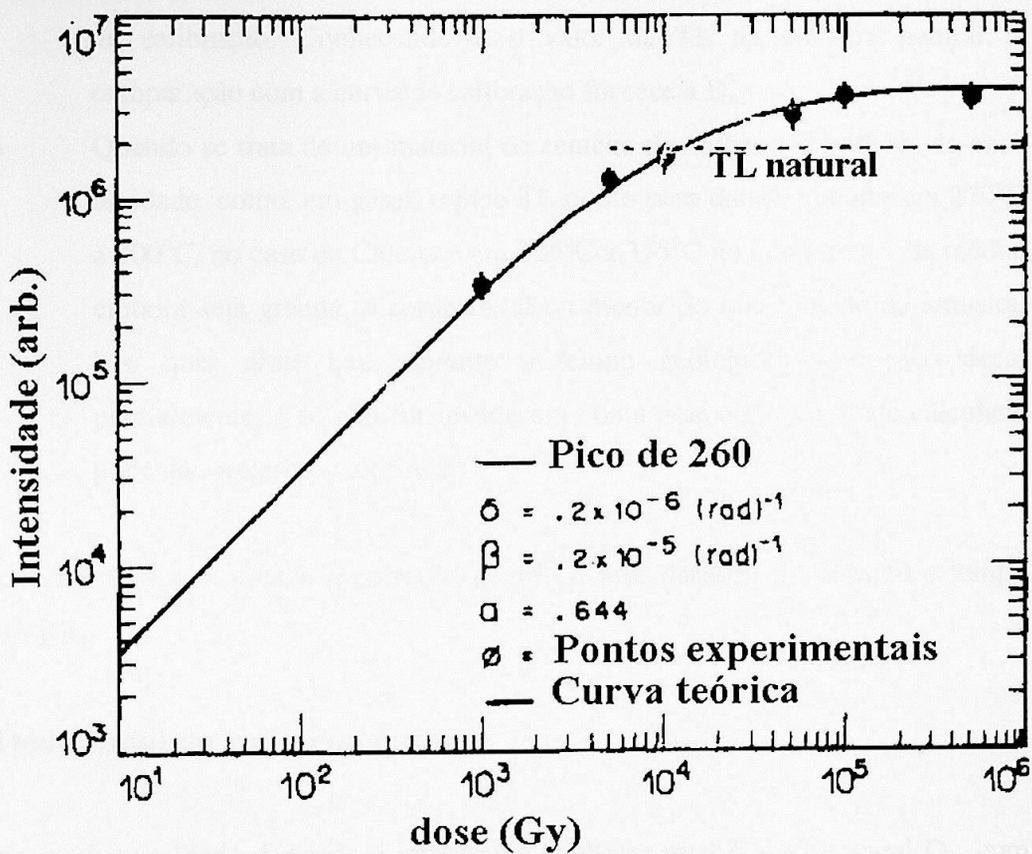


Figura 3 . Curva de TL x Dose para um peixe fóssil, Takatohi U.E. (1988).

De qualquer modo, quando se restringe a doses adicionais consideradas “baixas”, obtém-se uma reta. A extrapolação da reta ou da curva até a intensidade nula, o que ocorre normalmente no eixo negativo das doses, dá a  $D_{ac}$ .

Há casos em que o método se torna pouco confiável ou errôneo.

- (i) Quando a TL da amostra está na região de saturação, as doses adicionais produzem TL de valores oscilantes, e a extrapolação pode não resultar no valor correto. Nesse caso, faz-se um tratamento térmico em 400 a 450°C por 60 minutos e, irradia-se a amostra dividida em várias porções, com doses até da ordem de 10 kGy, construindo, em seguida, a chamada curva de calibração. Conhecendo-se o valor da TL da amostra natural, a comparação com a curva de calibração fornece a  $D_{ac}$ .
- (ii) Quando se trata de um material de centena de milhares a milhões de anos de idade, como, em geral, o pico TL usado para datação ocorre em 270°C a 300°C, no caso da Calcita e em 325°C a 375°C no quartzo, a vida média, embora seja grande, é comparável ou menor do que a idade da amostra. Isto quer dizer que, durante o tempo geológico, esse pico decai parcialmente, e se não for levado em conta esse efeito, a idade calculada pode não refletir o valor real.

Na seção, C-2 será tratada a correção devido a esse decaimento durante o tempo geológico.

### I-3-C – Dose anual da radiação natural

Para se obter a idade desejada é importante conhecer qual é a dose anual  $D_{an}$  com que o material foi irradiado, através da expressão abaixo:

$$\text{Idade} = \frac{D_{ac}}{D_{an}} \quad (\text{I-1})$$

Há duas maneiras de se obter  $D_{an}$ :

## C.1 – Dosimetria

A primeira providência é empacotar, apropriadamente, cerca de 20 dosímetros termoluminescente, por exemplo, pastilhas de TLD-100 (LiF:Mg,Ti,Cu,P), que podem ser adquiridos comercialmente do exterior, ou dosímetros feitos no país, em forma também de pastilhas, de CaSO<sub>4</sub>:Dy ou CaF<sub>2</sub>:natural. Esses dosímetros são muito sensíveis. Para a medida de  $D_{an}$ , esses dosímetros são enterrados no lugar onde o material a ser datado foi coletado, a uma profundidade de 30 a 50 cm da superfície, em grupos de 6 dosímetros. O primeiro grupo é, então, retirado depois de dois meses, o segundo depois de quatro meses e, assim por diante. Representando graficamente os valores de TL obtidos em função do tempo que ficou no subsolo, obtém-se a dose anual  $D_{an}$ . Os efeitos dos raios cósmicos estão automaticamente incluídos.

Em muitas instâncias, é muito difícil fazer a operação acima. Nesses casos, embora ainda seja difícil, se aproximadamente 0,5 m<sup>3</sup> daquela terra puder ser trazida no laboratório onde se faz a datação, os 6 dosímetros seriam colocados no centro da massa desse volume de terra e a cada dois meses seriam lidos, desta maneira seria obtida  $D_{an}$ .

Esse método (C.1) de obtenção da  $D_{an}$  é, bastante complexo na prática por isso, usa-se o procedimento (C.2) descrito a seguir.

## C.2 – A partir da radioatividade natural

A radiação natural que induz a TL ou produz defeitos paramagnéticos, detectáveis pelo método de EPR, provém de desintegração de radionuclídeos pertencentes às séries radioativas. A radioatividade é encontrada em qualquer solo e no próprio material que está sendo datado. Embora, mais freqüentemente seja feita a datação de objetos encontrados no subsolo, pode-se datar um objeto numa sala de visita ou qualquer outro local, pois, há sempre radiação natural presente.

Há três séries radioativas:

- i) a do urânio;
- ii) a do tório;

iii) a do actínio.

A última contribui pouquíssimo e não será descrita.

A série do Urânio começa com  $^{238}\text{U}$  e termina no  $^{206}\text{Pb}$ , e a do tório começa com  $^{232}\text{Th}$  e termina com  $^{208}\text{Pb}$ .

As tabelas I-1 e I-2 apresentam respectivamente, as séries de tório e urânio, com a forma de decaimento, as meias-vidas dos radionuclídeos e as energias médias das radiações  $\alpha$ ,  $\beta$  e  $\gamma$ .

**Tabela I-1.** Desintegração, forma de decaimento, meias-vidas, energias médias dos raios  $\alpha$ ,  $\beta$  e  $\gamma$  e tempo de meia vida para os isótopos nas séries de urânio, Ikeya M.(1993).

Z	Núcleo	densinte- gração	$T_{1/2}$	Energia (MeV)		
				$E_{\alpha}^a$ ( $b_{\alpha}$ )	$E_{\beta}^a$ ( $b_{\beta}$ )	$E_{\gamma}^a$ ( $b_{\gamma}$ )
92	$^{238}\text{U}$	$\alpha$	$4.468 \times 10^9$ a	4.198 (77) 4.149 (23)	0.00815	0.00136
90	$^{234}\text{Th}$	$\beta$	24.10 d		0.0506 (73) 0.0249 (19)	0.00935
91	$^{234}\text{Pa}$	$\beta$	1.17 min		0.8253 (98)	0.01880
92	$^{234}\text{U}$	$\alpha$	$2.45 \times 10^5$ a	4.773 (72) 4.721 (28)	0.0110	0.00172
90	$^{230}\text{Th}$	$\alpha$	$7.70 \times 10^4$ a	4.688 (76) 4.621 (23)	0.0127	0.00154
88	$^{226}\text{Ra}$	$\alpha$	1,602 a	4.785 (94.4) 4.602 ( 5.6)	0.0034	0.00674
86	$^{222}\text{Rn}$	$\alpha$	3.8235 d	5.490 (99.9)		0.5100 (0.00078)
84	$^{218}\text{Po}$	$\alpha, \beta$	3.05 min	6.003 (100)	0.0705 (0.0002)	0.0000
82	$^{214}\text{Pb}$	$\beta$	26.8 min		0.2072 (48) 0.2274 (42)	0.2486
83	$^{214}\text{Bi}$	$\alpha, \beta$	19.9 min		0.6482	0.6093 (46)
84	$^{214}\text{Po}$	$\alpha$	$1.64 \times 10^{-4}$ s	7.685 (100)		0.00008
82	$^{210}\text{Pb}$	$\beta$	22.3 a		0.0042 (80) 0.0161 (20)	0.0130 (11)
83	$^{210}\text{Bi}$	$\alpha, \beta$	5.01 d		0.3889 (100)	
84	$^{210}\text{Po}$	$\alpha$	138.4 d	5.297 (100)		
82	$^{206}\text{Pb}$	stable				
$E_{\text{total}}^{\alpha, \beta, \gamma} = \sum b_i E_{i, \alpha, \beta, \gamma} =$				42.806 (18.33)	2.270 (0.913)	1.753 (0.0395)

a) somente as frações principais são dadas como b e sua abundância (%) entre parênteses. As menores não aparecem, embora a energia total inclua todas elas.

Os detalhes foram tabulados por Liritzis e Kokkoris (1992).

$b_{\alpha}$ ,  $b_{\beta}$  e  $b_{\gamma}$  são as razões de separação dos raios  $\alpha$ ,  $\beta$  e  $\gamma$  em %.

b) A energia total entre parênteses se refere a pré-radônio, isto é, para 100 % de  $^{222}\text{Rn}$ .

**Tabela I-2.** Desintegração, forma de decaimento, meias-vidas, energias médias dos raios  $\alpha$ ,  $\beta$  e  $\gamma$  e tempo de meia vida para os isótopos nas séries de tório, Ikeya M.(1993).

Z	Núcleo A Elemento	densinte- gração	$T_{1/2}$	Energia (MeV)		
				$E_{\alpha}^{a)}$ ( $b_{\alpha}$ )	$E_{\beta}$	$E_{\gamma}$
90	$^{232}\text{Th}$	$\alpha$	$1.41 \times 10^{10}$ a	4.010 (77) 3.952 (23)	0.0104	0.00130
88	$^{228}\text{Ra}$	$\beta$	5.75 a	—	0.0144	—
89	$^{228}\text{Ac}$	$\beta$	6.31 h	—	0.4516	0.92870
90	$^{228}\text{Th}$	$\alpha$	1.913 a	5.396	0.0184	0.00322
88	$^{224}\text{Ra}$	$\alpha$	3.66 d	5.674	0.0021	0.00989
86	$^{220}\text{Rn}$	$\alpha$	55.6 s	6.282	—	0.54970 <sup>b)</sup>
84	$^{216}\text{Po}$	$\alpha$	—	0.15 s	6.779	0.80600 <sup>b)</sup>
82	$^{212}\text{Pb}$	$\beta$	10.64 h	—	0.1702	0.14810
83	$^{212}\text{Bi}$	$\alpha, \beta$	60.6 min	2.172	0.4667	0.18460
84	$^{212}\text{Po}$ (64.07%)	$\alpha$	0.307 $\mu\text{s}$	5.633	—	—
81	$^{208}\text{Tl}$ (35.93%)	$\beta$	3.07 min	—	0.2147	1.20589
82	$^{208}\text{Pb}$	stable	—	—	—	—
$E_{\text{total } \alpha, \beta, \gamma}^{c)} = \sum b_z E_{z, \alpha, \beta, \gamma} =$				35.9323 (15.0663)	1.3462 (0.4969)	2.4820 (0.9431)

Liritzis e Kokkoris (1992): note-se que  $^{208}\text{Tl}$  não está incluído no cálculo da taxa de dose na tabela I-3.

i) os valores de  $E_{\gamma}$  e  $b_{\gamma}$  são 0,00070 e 0,002 respectivamente.

ii) a energia total entre parêntesis é para pré-torônio, isto é, 100 % de perda de torônio  $^{220}\text{Rn}$ .

Onde o efeito dos raios  $\beta$  pode ser importante,  $^{40}\text{K}$  cuja abundância natural é cerca de 0,0117%, deve ser levado em conta. O  $^{40}\text{K}$  decai em  $^{40}\text{Ar}$ (11%) e  $^{40}\text{Ca}$ (89%). O  $^{87}\text{Rb}$  é também emissor  $\beta$ , mas, na maioria dos casos contribui pouco.

O  $^{238}\text{U}$  desintegra-se emitindo partículas  $\alpha$ , além da fissão espontânea, com uma meia-vida muito maior que  $T_{1/2}=4,468$  Ga e a taxa de decaimento  $\lambda_{238}N_{238} = \frac{1}{2} N_{238}^*$  pode ser considerada constante durante  $10^8$  anos. O decaimento de  $^{234}\text{Th}$  para  $^{234}\text{U}$  é

relativamente rápido, mas,  $^{234}\text{U}$  decai a  $^{230}\text{Th}$  com uma meia vida de  $2,45 \cdot 10^5$  anos, e esse atraso de formação de  $^{230}\text{Th}$  deve ser levado em conta no cálculo da  $D_{ac}$ . De  $^{230}\text{Th}$  em diante, os radionuclídeos de desintegração têm meias-vidas muito curtas, exceto  $^{226}\text{Ra}$  com  $T_{1/2} \approx 1602$  anos e, entram em equilíbrio radioativo muito rápido. O  $^{222}\text{Rn}$  sendo um gás, em alguns casos escapa do material, e a perda deve ser levada em conta.

Na série do tório, o equilíbrio da série toda se dá num tempo bem menor, porque os radionuclídeos de decaimento têm meias vidas curtas comparadas com o tempo geológico e arqueológico de interesse. Aqui, também, o ( $^{220}\text{Rn}$ ) gasoso pode causar um desequilíbrio se ele escapa do material e que pode ser corrigido conhecendo a taxa de escape.

Admitindo o equilíbrio radioativo, a taxa anual de dose ( $D_{an}$ ) pode ser calculada usando, Ikeya (1993).

$$D_{an}^U = 0,062879 \cdot N_U \cdot \sum_i E_i \left( \frac{m\text{Gy}}{a} \right) \text{ para } N_U \text{ ppm de } ^{238}\text{U} \quad (\text{I-2})$$

$$D_{an}^{Th} = 0,020514 \cdot N_{Th} \cdot \sum_i E_i \left( \frac{m\text{Gy}}{a} \right) \text{ para } N_{Th} \text{ ppm de } ^{232}\text{Th} \quad (\text{I-3})$$

onde  $E_i$  é a energia da radiação do  $i$ -ésimo elemento de desintegração nas Tabelas I.1 e I.2. Na prática usando os valores de  $E_\alpha$ ,  $E_\beta$  e  $E_\gamma$ , deve-se calcular  $D_\alpha$ ,  $D_\beta$  e  $D_\gamma$ . É óbvio que se há 100% de perda de  $^{222}\text{Rn}$  ou  $^{220}\text{Rn}$ , a contribuição de radionuclídeos das duas séries, a partir do radônio e torônio, torna-se zero.

A tabela I-3, fornece as doses anuais de raios  $\alpha$ ,  $\beta$  e  $\gamma$  das séries de urânio e tório, em equilíbrio radioativo. A tabela inclui as doses anuais devido a desintegração do potássio e rubídio naturais.

**Tabela I-3.**  $D_\alpha$ ,  $D_\beta$  e  $D_\gamma$  das séries de  $^{238}\text{U}$  e  $^{232}\text{Th}$  em equilíbrio radioativo; doses anuais da desintegração de  $^{40}\text{K}$  e  $^{87}\text{Rb}$ , Ikeya M. (1993).

Desintegração	$D_\alpha$ <sup>b)</sup>	$D_\beta$ <sup>b)</sup>	$D_\gamma$ <sup>b)</sup>	(mGy/a)
U (1 ppm)	2.3195 (1.0006)	0.12181 (0.04909)	0.09259 (0.00324)	
$^{238}\text{U}$ (1 ppm)	2.6916 (1.1528)	0.14273 (0.05739)	0.10207 (0.00248)	
$^{232}\text{Th}$ (1 ppm)	0.7371 (0.3091)	0.02762 (0.01019)	0.05092 (0.01935)	
$\text{K}_2\text{O}$ (1%)	-	0.67805	0.20287	
$\text{Rb}_2\text{O}$ (1 ppm)	-	0.00047	-	
$\text{K}_2\text{O}$ (1%) & $\text{Rb}_2\text{O}$ (50 ppm)	-	0.70170	0.20287	
$^{238}\text{U} \rightarrow ^{234}\text{Pa}$	0.26321	0.05568	0.001856	
$^{234}\text{U}$	0.29899	0.00069	0.000108	
$^{230}\text{Th} \rightarrow ^{206}\text{Pb}$	2.1294 (0.5906)	0.08636 (0.0010)	0.10824 (0.00052)	
$^{226}\text{Ra} \rightarrow ^{206}\text{Pb}$	1.8388 (0.3001)	0.08556 (0.0002)	0.10815 (0.00042)	
$^{222}\text{Rn} \rightarrow ^{206}\text{Pb}$	1.5387 (-)	0.08534 (-)	0.10772 (-)	
$^{235}\text{U} \rightarrow ^{207}\text{Pb}$	0.11518 (0.05786)	0.00468 (0.00202)	0.001857 (0.001429)	

a) As taxas de doses estão baseadas nos dados apresentados por Liritzis e Kokkoris (1992) e, revisados por Ogoh et al. (1993).

b) Os números entre parêntesis são as taxas de dose para a perda 100 % de  $^{222}\text{Rn}$  ou  $^{220}\text{Rn}$ . Os fatores de 0,8322 e 0,8788 foram multiplicados para a taxa de dose de 1 ppm de  $\text{UO}_2$  e  $\text{ThO}_2$ , e as taxas de dose são divididos por 0,8301 e 0,9158 para 1% de K e Rb, respectivamente.

Na tabela I.3, os valores de  $D_\alpha$ ,  $D_\beta$  e  $D_\gamma$  para os casos em que a perda de 100% de  $^{222}\text{Rn}$  e  $^{220}\text{Rn}$  são dadas entre parêntesis. Se a perda é  $N_p$  %, para  $D$ ,  $D^N$  e  $D'$  sendo as respectivas doses anuais para 0%,  $N_p$ % e 100% de perdas de radônio, a taxa de dose pode ser escrita:

$$D^N = D(1 - N_p / 100) + D'(N_p / 100) \quad (\text{I-4})$$

As radiações  $\alpha, \beta$  e  $\gamma$  produzem ionização no material (pares de elétron-buraco) e criam defeitos na rede cristalina, que podem capturar elétrons ou buracos. Esses defeitos são importantes na determinação das taxas de dose, tanto interna como externa, e dependem do alcance das radiações num meio e da eficiência de criação de defeitos.

O alcance  $R$  de uma radiação é dado pela distância desde a superfície onde sua intensidade cai para  $1/e = 0,3679$  da intensidade inicial :

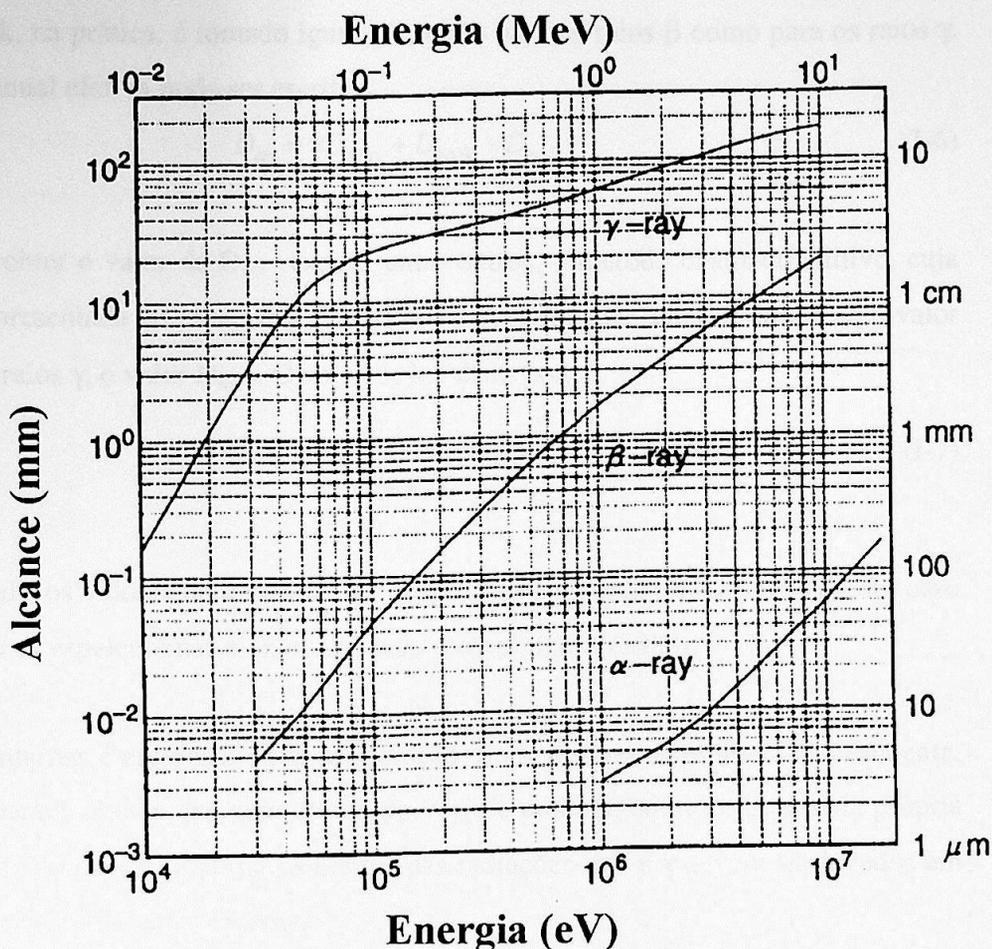
$$I = I_0 \exp(-x / R) \quad (\text{I-5})$$

onde  $x$  é a distância de penetração no meio e,  $R$ , o alcance.

Os raios  $\alpha$  de 4 a 5 MeV de energia têm um alcance de 15 a 20  $\mu\text{m}$ , Ikeya (1993), figura 4. Isto quer dizer que a distância máxima de penetração é cerca de 40 a 60  $\mu\text{m}$ . Há dois processos pelos quais transferem sua energia ao meio que atravessa: colisões elásticas e colisões inelásticas devido a ionização produzida ao longo de suas trajetórias. A contribuição dos espalhamentos elásticos é pequena.

Uma propriedade típica da interação de uma partícula carregada pesada, como a  $\alpha$ , com um meio, é o fato de que, na região final do alcance, a taxa de perda de energia por unidade de comprimento  $dE/dx$ , chamada "stopping power" é bastante grande, quando perde toda a energia que sobrou, que ainda é considerável.

Sem maiores detalhes, é necessário mencionar que, por exemplo, uma partícula  $\alpha$  de 4MeV produz cerca de  $10^5$  defeitos/ $10^{-14}\text{cm}^3$  numa região cuja mútua interação reduz a eficiência de criação de defeitos ( $k$ ).



**Figura 4 .** Alcance dos raios  $\alpha$ ,  $\beta$  e  $\gamma$  em função da energia, Ikeya (1993).

Os elétrons, isto é, os raios  $\beta$ , de 0,5 a 1,0 MeV, considerados de alta energia, têm um alcance de 0,7 a 1,5 mm, podendo a máxima penetração chegar de 2 a 4 mm. Esses elétrons, devido à interação coulombiana com os átomos do meio produzem intensa ionização. Em outras palavras, removendo uma camada de 1,8 a 2 mm da superfície de um grão de quartzo ou outro material, elimina-se o efeito dos raios  $\beta$ , isto quer dizer que, raios  $\beta$  oriundos do solo a uma distância de aproximadamente 1,8 mm da superfície de separação entre o solo e o peixe, não contribuem .

Os raios  $\gamma$  são os de maior alcance. Por exemplo, raios  $\gamma$  de 1 a 2 MeV têm um alcance de 6 a 9 cm, podendo, por isso, penetrar 20 a 30 cm.

O fator  $k$ , na prática, é tomado igual a 1, tanto para os raios  $\beta$  como para os raios  $\gamma$ . Assim, a dose anual efetiva pode ser escrita:

$$D_{an} = kD_{an,\alpha} + D_{an,\beta} + D_{an,\gamma} \quad (I-6)$$

Para se obter o valor de  $D_{ac}$ , usa-se, entre outros, o método chamado aditivo, cuja descrição foi apresentada na seção B.2.1. No caso de usarmos os raios  $\alpha$ , obtém-se o valor  $D_{ac,\alpha}$  e, usando raios  $\gamma$ , o valor  $D_{ac,\gamma}$ . O valor de  $k$  é dado por:

$$k = \frac{D_{ac,\gamma}}{D_{ac,\alpha}} \quad (I-7)$$

Em geral, os valores de  $k$  obtidos na prática são pequenos, Lyono (1991), no caso  $k \approx 0,0052$  para os espeleotemas e  $k \approx 0,15$  para o coral, Ikeya (1983).

Doses internas e externas: além da radiação vinda de fora da amostra naturalmente, deve ser considerada aquela que vem do urânio, tório e potássio contidos dentro da própria amostra. No cálculo da dose interna os efeitos das radiações  $\alpha, \beta$  e  $\gamma$  devem ser levados em conta, mas, quanto à irradiação externa:

- i) a contribuição dos raios  $\gamma$  sempre existe;
- ii) a contribuição dos raios  $\beta$  é superficial até cerca de 1,5 mm de espessura, isto é, se não afetar a amostra removendo 1,5 a 2 mm de camada superficial, o efeito dos raios  $\beta$  pode ser esquecido;
- iii) a contribuição dos raios  $\alpha$  vindos de fora da amostra pode ser eliminada na maioria dos casos, lavando e corroendo poucos microns de superfície com, por exemplo, ácido fluorídrico.

### C-3 – Raios Cósmicos

O planeta Terra é banhado por raios cósmicos em toda a sua extensão e, embora sua contribuição, Lyono (1991), para a dose anual não seja muito grande, ela existe e deve ser levada em consideração. Os raios cósmicos são compostos de prótons, nêutrons, elétrons,

raios  $\gamma$  e os mésons, mas, os múons constituem o chamado componente duro (energias altas) com cerca de 75% de todas as partículas ao nível do mar. A sua intensidade decresce com a penetração no solo e a dose varia com a latitude e altitude do lugar. A figura 4 mostra essas dependências.

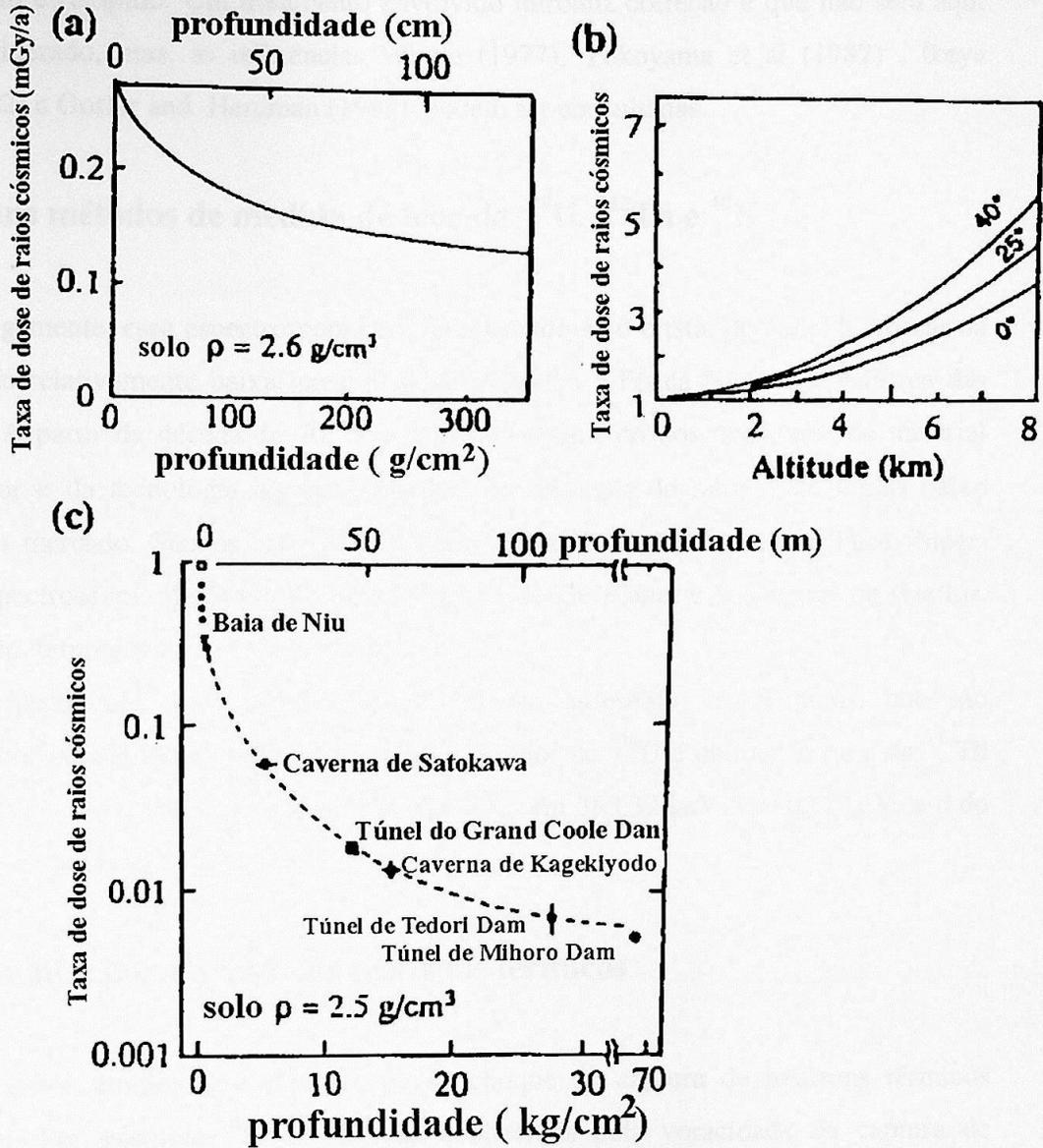


Figura 4. Comportamento dos raios cósmicos, Ikeya M. (1993).

## C-4 – Desequilíbrio radioativo

Quando há incorporação extra de radionuclídeos no solo ou no material em estudo, por algum processo geológico, como  $^{226}\text{Ra}$  e  $^{230}\text{Th}$ , o equilíbrio da série de urânio é rompido. Um tratamento envolvido introduz correção e que não será aqui considerado, mas, as referências Wintle (1977), Yokoyama et al (1982), Ikeya (1982) e Goslar and Hercman (1988) podem ser consultadas.

## C-5- Alguns métodos de medida de teor de $^{238}\text{U}$ , $^{232}\text{Th}$ e $^{40}\text{K}$

Antigamente, essa espectroscopia era feita usando-se o cristal de NaI:TI. Apesar da sensibilidade relativamente baixa, prestou grande serviço à Física Nuclear e à Física das Radiações. A partir da década de 70, com o desenvolvimento dos detectores de material semicondutor e da tecnologia digital, aparelhos de detecção de raios  $\gamma$  de fundo baixo entraram no mercado. São os casos do Detector Coaxial de Ge Altamente Puro (hiperpuro), a Espectroscopia de Fóton de Baixa Energia de Ge Planar e o detector de (Ge:Li), que opera em, temperatura de nitrogênio líquido.

O espectro de raios gama de uma amostra apresenta vários picos, que são identificados comparando-os com os de padrões. O teor de  $^{238}\text{U}$  é obtido do pico de  $^{234}\text{Th}$  em 63,3 KeV; o de  $^{232}\text{Th}$ , a partir dos picos de  $^{228}\text{Ac}$  em 383,32 keV e 911,21 keV, e o do  $^{40}\text{K}$  a partir do pico em 1461 keV.

### C-5-2 – Análise por ativação de nêutrons térmicos

Há vários átomos, que têm secção de choque de captura de nêutrons térmicos considerável. Por exemplo,  $^6\text{Li}$  e  $^{10}\text{B}$ , são conhecidos pela voracidade de captura de nêutrons térmicos. O Ca, Mn, Ag e vários outros, se não têm uma secção de choque tão gigantesca, esta tem um valor razoável, e se tornam radioativos após capturar nêutrons térmicos e, a espectroscopia de raios gama vista acima pode ser usada para a análise e determinação das suas concentrações.

### C-5-3 – Espectroscopia de raios $\alpha$

Após a separação radioquímica de radionuclídeos, a espectroscopia de raios  $\alpha$  fornece, por exemplo, as razões  $^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$  e  $^{230}\text{Th}/^{234}\text{U}$ . As razões  $^{226}\text{Ra}/^{238}\text{U}$  e  $^{210}\text{Pb}/^{238}\text{U}$  podem dizer se houve perda de radônio.

Há outros métodos que não serão mencionados neste trabalho.

### I.4- Trabalhos realizados por outros autores

Os primeiros trabalhos sobre a termoluminescência da calcita, aragonita e dolomita datam de 1953, Saunders (1953), Zeller (1954) e Bergstrom (1954) atribuíram a variedade de curvas de emissão às diferentes impurezas e outros defeitos, que criam as armadilhas nesses minerais. Foi proposta a possibilidade de usar esse resultado na determinação da idade. Medlin (1959) para investigar quais impurezas são responsáveis por quais picos TL, fez o crescimento de vários cristais de calcita, dopando-os com diferentes impurezas e controlando a concentração. Ele mostrou que, na calcita, somente  $\text{Mn}^{2+}$  e  $\text{Pb}^{2+}$  são ativadores e que o  $\text{Mn}^{2+}$  é responsável pelos dois picos que aparecem em  $75^\circ\text{C}$  e  $200^\circ\text{C}$ . Esses dois picos são encontrados, comumente, em amostras naturais. O  $\text{Pb}^{2+}$  dá origem a dois picos de menos intensidade em  $30^\circ\text{C}$  e  $140^\circ\text{C}$ . O  $\text{Co}^{2+}$  e  $\text{Ni}^{2+}$  na presença de  $\text{Mn}^{2+}$  produzem pico em  $330^\circ\text{C}$ , enquanto  $\text{Fe}^{3+}$ ,  $\text{Co}^{2+}$  e  $\text{Ni}^{2+}$  isoladamente são inibidores. Medlin (1963) mostrou que a banda de emissão TL, centrada em 660 nm, tanto para o pico em  $75^\circ\text{C}$  como em  $200^\circ\text{C}$ , é devido a transição  $4\text{G}(\text{T}_{1g}) \rightarrow {}^6\text{S}$  no íon de  $\text{Mn}^{2+}$ . A luz TL amarela na aragonita foi atribuída a  $4\text{G}(\text{T}_{1g}) \rightarrow {}^6\text{S}$  no  $\text{Mn}^{2+}$  como na calcita. Medlin (1963), como no caso da calcita, cresceu cristais de dolomita  $[\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2]$ , com impurezas e suas concentrações controladas. Como na calcita, o único ativador é o  $\text{Mn}^{2+}$  e  $\text{Fe}^{3+}$ ,  $\text{Co}^{2+}$  e  $\text{Ni}^{2+}$  continuam sendo inibidores da luminescência do  $\text{Mn}^{2+}$ . Contudo, em relação ao pico de  $420^\circ\text{C}$ , a presença de  $\text{Co}^{2+}$  ou  $\text{Ni}^{2+}$  ajuda  $\text{Mn}^{2+}$  a produzi-lo. Por fim, mostrou que as vacâncias aniônicas e catiônicas não contribuem para a TL. Lapraz e Iacconi (1976)

criaram calcitas dopadas com  $Mn^{2+}$  e  $Pb^{2+}$  pelo método hidrotermal, e investigaram a natureza dos centros de TL e de recombinação, que são responsáveis pela termoluminescência e pela absorção ótica entre 77 K e 750 K. Os cristais foram irradiados com raios UV de 223,7 nm e com raios X. A irradiação utilizando radiação UV produz praticamente, todos os picos TL na mesma temperatura observados com irradiação X, a diferença está na intensidade mais fraca. Isto indica que a natureza das armadilhas a serem preenchidas, não depende do tipo de radiação (UV ou raios X). Eles encontraram uma forte correlação entre as bandas UV em 280 nm e 340 nm com o pico TL em 80°C e uma correlação mais fraca com os picos TL em 230°C e 320°C.

Com cristais naturais, Serway e Marshall (1967), após a irradiação X ou  $\gamma$ , encontraram três centros paramagnéticos derivados dos íons moleculares  $CO_3^{2-}$ , cujos elétrons de valência têm ligação muito fraca na rede cristalina da calcita: os íons  $CO_3^-$  e moleculares  $CO_3^{3-}$  axialmente simétricos e moleculares  $CO_3^-$  ortorrômbico. O primeiro centro EPR foi associado à banda de absorção em 650 nm; o segundo, que pode ser estabilizado em até 270°C, foi associado a  $Y^{3+}$  e o terceiro centro tem uma meia vida de 30 minutos em 145 K. Baseado nesses dados, Lapraz e Iaconi (1976) fazem as seguintes identificações:

- 1) a armadilha de energia  $E \approx 0,10$  eV está associada ao centro  $CO_3^-$  axialmente simétrico (centro V) funciona como centro de recombinação na emissão da luz TL do pico 105 K, desaparecendo com isso a banda em 650nm; os picos TL em 77°C, 210°C, 230°C e 320°C, relacionados ao esvaziamento térmico das bandas de UV de absorção, podem ser devido à destruição de  $CO_3^{3-}$  (centros F da calcita).

Visocekas et al. (1976) mostraram que o decaimento isotérmico de monocristais sintéticos de calcita, após a irradiação, vem precedido de uma emissão fraca, em baixa temperatura. Esses autores interpretaram-na como proveniente de um processo de tunelamento. Lembre-se, porém, que o pico de temperatura muito baixa, como esse, não é usado na prática na dosimetria e nem na datação.

Desde 1978, o grupo de Motoji e Ikeya vêm efetuando e publicando resultados de datações arqueológicas e, principalmente, geológicas de materiais calcíticos, Miki & Ikeya (1978).

Em 1984 Ikeya et al. dataram espeleotemas da Caverna de Akiyoshi no Japão e da Caverna do Diabo no Estado de São Paulo, usando a técnica EPR. Os sinais de  $CO_3^{2-}$  com  $g = 2,0055$  e  $g = 2,0132$  e os de  $CO_2^{2-}$  ortorrômbico com  $g = 1,9973$ ,  $g = 2,0015$  e  $g = 2,0032$ , foram utilizados para obter  $D_{ac}$  no método aditivo. Em 1985 Baffa e Mascarenhas fizeram a datação das conchas coletadas de um Sambaqui costeiro paulista. A partir do final da década de oitenta, Tatumi estudou as propriedades físicas de estalagmites e estalactites (calcita e aragonita), bem como a rocha "mãe", dolomita, da Caverna do Diabo, usando tanto a termoluminescência com a ressonância paramagnética eletrônica. Uma estalagmite de cerca de 30 cm de diâmetro, segundo a determinação de Tatumi (1987,1993) começou a se formar cerca de 900.000 anos.

No Brasil, na década de oitenta, Watanabe e Pretti (1984) e Matsuoka et al.(1984) fizeram, pela primeira vez, a datação da calcita. No primeiro caso, foram datadas calcitas, em forma e tamanho de cigarro, encontrada na Formação Bauru, na região de Presidente Prudente, durante a abertura de uma estrada.

No segundo caso, um peixe fóssil proveniente da Chapada de Araripe-CE, como o que está sendo estudado no presente trabalho, foi datado. Em ambos os casos:

- i) os valores de energia de ativação  $E$  e o fator de frequência  $s$  foram determinados por ajuste da curva experimental com a equação de Randall e Wilkins, para os picos de 260°C e 290°C;
- ii) usando amostras pré-cozidas em 400°C por uma hora e, irradiando com raios  $\gamma$  de  $^{60}Co$ , com doses de 10 a  $10^6$  Gy, foram obtidas as curvas de TL x dose, chamadas de calibração;
- iii) usando a equação de Meddlin (1968), foram feitos ajustes variando os parâmetros  $a$ ,  $\delta$  e  $\beta$ :

$$I = I_s [(1 - a \cdot \exp(-\delta \cdot D)) - (1 - a) \exp(-\beta \cdot D)]$$

onde  $I_s$  é o valor da saturação,  $\delta$  e  $\beta$  são coeficientes de preenchimento de dois tipos de armadilhas, admitidas no modelo de Meddlin, a uma constante.

- iv) a partir da curva de calibração e do valor de TL da amostra natural obtém-se  $D_{ac}$ ;
- v) usando  $D_{an} = 1,6$  mGy/a como dose anual (supondo este valor médio no Brasil), obtém-se:

$$Idade = \frac{D_{ac}}{D_{an}}$$

tendo obtido cerca de meio milhão de anos para a calcita de Formação Bauru e, 7,5 milhões de anos para o peixe fóssil.

A idade do peixe fóssil deve estar entre 50 e 120 milhões de anos, pois, geologicamente é considerado da era Cretácea. A partir dos valores de  $E$  e  $s$  obtidos, como foi indicado em (i), podemos calcular a probabilidade  $P$  de esvaziamento de um dado centro na temperatura  $T$ . Tomando a taxa natural  $\delta$  e  $\beta$  de preenchimento e subtraindo o valor  $P$ , obtém-se a taxa efetiva de preenchimento. Matsuoka et al. (1984) obtiveram um fator de correção 4,5, portanto uma idade de cerca de 34 milhões de anos para o peixe fóssil. Já Pretti e Watanabe (1984) encontraram um fator de correção de cerca de 2,2, com a idade corrigida de 1,1 milhão de anos.

Lima (1991) estudou uma calcita encontrada em Miranda, estado do Mato Grosso do Sul, e concluiu que os picos TL em 150°C e 245°C estão relacionados ao centro paramagnético  $CO_3^{2-}$ , enquanto que o pico TL em 320°C, ao centro  $CO_2^-$ .

Rede de Cristal Peixe Fóssil

## II - Rede de Cristal periódica e teoria de bandas de energia

### II-1 - Como surgem as bandas de energia?

# Capítulo 2

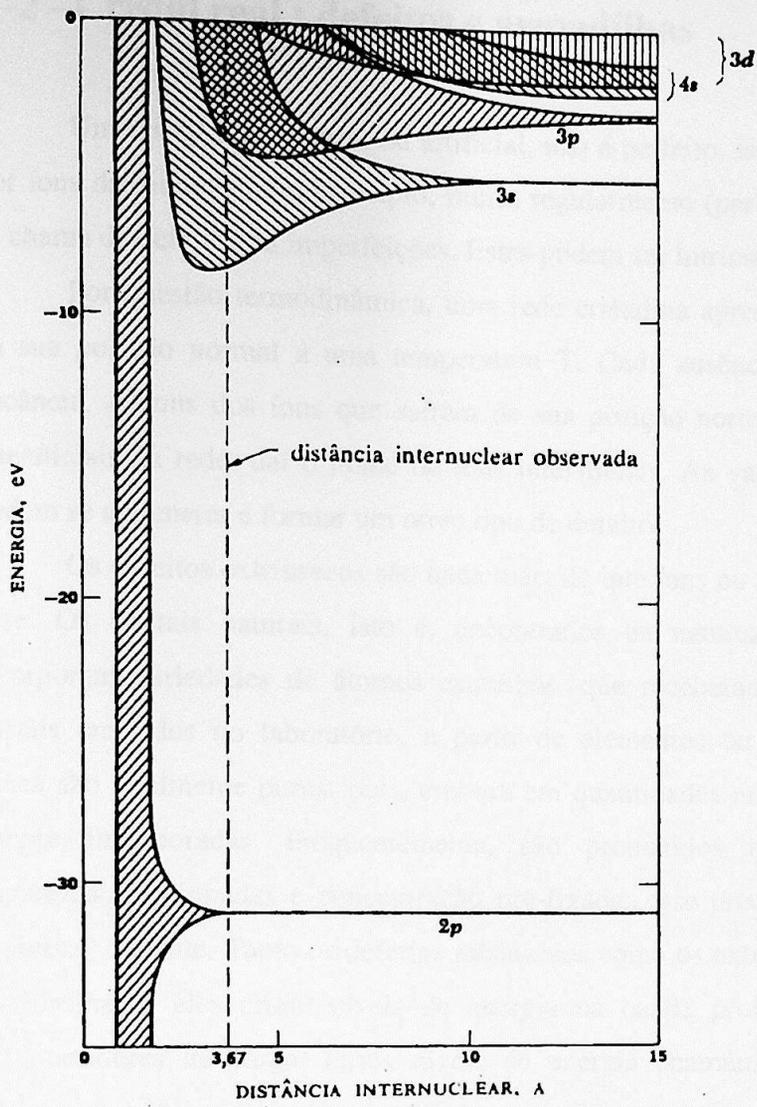
## Rede de Cristal Periódica

## II - Rede de Cristal periódica e teoria de bandas de energia

### II-1 - Como surgem as bandas de energia?

Quando os íons se juntam para formar um sólido cristalino, eles se distribuem periodicamente no espaço. O poço de potencial periódico resultante traz, como consequência, a distribuição de energia do elétron em bandas. Aqui, não será revista a teoria do elétron em um potencial periódico, porém, uma abordagem qualitativa da formação de bandas de energia.

Para isso, considere-se um cristal de NaCl. Cada átomo de Na e Cl separadamente tem elétrons nos estados 1s, 2s, 2p e 3s e 1s, 2s, 2p, 3s e 3p, respectivamente. Os estados s têm 2 elétrons e o estado p, 6. O estado 3s do Na têm um só elétron e o estado 3p do Cl, 5. Um sistema de N átomos de Na e N átomos de Cl, separados de distâncias bem maiores do que alguns ângstrons (Å), têm os estados 1s, 2s, etc degenerados. À medida que a distância interatômica diminui para poucas dezenas de ângstrons, o princípio de exclusão torna-se efetivo, e a degenerescência começa a ser removida. Dentro de cada camada os níveis ocupados por elétrons se separam e a uma distância internuclear da ordem de 3,7 (Å), esses níveis de energia formam bandas. Uma banda de energia é separada da próxima por uma banda proibida para os elétrons. No caso do NaCl, os elétrons 3s passam para as órbitas 3p não ocupadas e, a camada 3p<sup>6</sup> de elétrons forma a última banda completamente preenchida, chamada de banda de valência (BV). A próxima banda teria sido formada de elétrons 3s do Na, mas, como estes passaram a fazer parte da BV, é uma banda completamente vazia chamada de banda de condução (BC). A faixa de energias entre BV e BC é a banda proibida BP (energy gap), ver figura II-2,



**Figura II-1.** Transformação dos níveis de energia dos átomos de sódio devido a diminuição das distâncias internucleares.

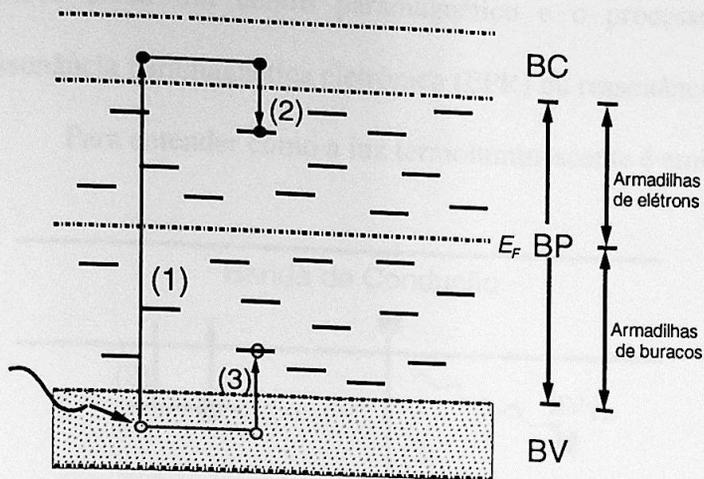
Essa descrição de bandas de energia de NaCl vale para qualquer cristal iônico, incluindo  $\text{CaCO}_3$ . A largura da BP varia de cerca de 6 eV a 12 eV.

## II-2 - Cristal real : defeitos e armadilhas

Um cristal real, natural ou artificial, não é perfeito, isto é, a rede cristalina formada por íons distribuídos, em princípio, muito regularmente (periodicamente), apresenta o que se chama de defeitos ou imperfeições. Estes podem ser intrínsecos ou extrínsecos.

Por questão termodinâmica, uma rede cristalina apresenta ausência de alguns íons da sua posição normal a uma temperatura  $T$ . Cada ausência de íon recebe o nome de vacância. Alguns dos íons que saíram de sua posição normal passam a ocupar posições intersticiais da rede, daí o nome de íons intersticiais. As vacâncias e os íons intersticiais podem se aglomerar e formar um novo tipo de defeito.

Os defeitos extrínsecos são nada mais do que íons ou moléculas estranhas ao cristal base. Os cristais naturais, isto é, encontrados na natureza, durante sua cristalização incorporam variedades de átomos estranhos, que receberam o nome de impurezas. Os cristais crescidos no laboratório, a partir de elementos ou compostos bastante “puros” nunca são totalmente puros, pois, embora em quantidades muito pequenas, impurezas são sempre incorporadas. Frequentemente, são produzidos no laboratório cristais com impurezas selecionadas e concentração pré-fixada; esse processo chama-se dopagem e a impureza, dopante. Tanto os defeitos intrínsecos como os extrínsecos têm uma propriedade extraordinária, eles criam níveis de energia na banda proibida (BP), podendo receber transportadores de carga. Esses níveis de energia chamam-se armadilhas. Quando um cristal iônico é irradiado com radiação energética, como os raios X e os raios gama, a radiação incidente transfere suficiente energia para os elétrons da BV e, muitos desses fazem transição para a BC. O que fica na BV quando um elétron sai, chamado buraco, tem todas as características de um elétron, porém, sua carga é positiva  $+e$ . Os elétrons que chegam na banda de condução movem-se livremente até serem capturados por armadilhas; o mesmo se sucede com os buracos na BV. É fácil de entender que as armadilhas mais próximas da BC são de elétrons, e aquelas mais próximas a BV, são de buracos. O nível de Fermi (EF), em geral, divide a BP ao meio, ver figura II-2,



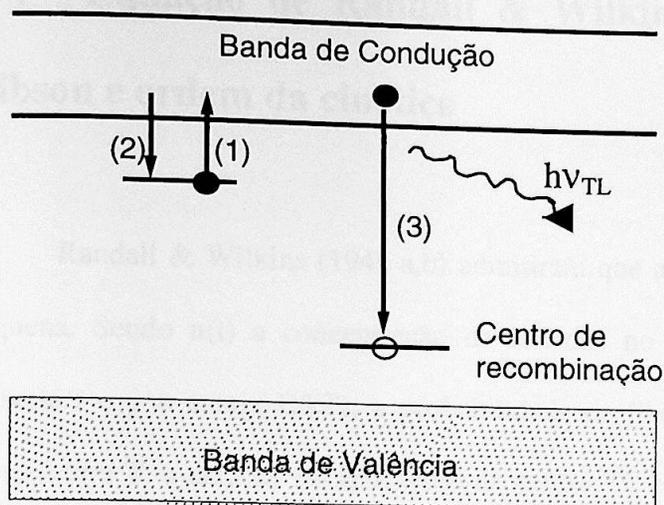
**Figura II-2.** Banda de valência (BV), de condução (BC), banda proibida (BP) e as armadilhas.

### II-3 - Centros TL, centros de cor, centros paramagnéticos e centros de recombinação.

As armadilhas populadas com elétrons ou buracos constituem o que se chamam de centros. Assim, quando se incide uma luz branca sobre um cristal transparente colorido, alguma parte da luz em torno de alguma frequência pode ser absorvida por um centro, e o restante da luz transmitida aparece colorido. Esse centro é um centro de cor. Um elétron sozinho numa armadilha tem um momento magnético. Dentro de um campo magnético estático esse momento magnético orienta-se nesse campo. Como será visto depois, com mais detalhe, incidindo um feixe de microondas, em geral existe uma frequência  $\nu_r$ , chamada de ressonância, tal que o “imãzinho” absorve a energia  $h\nu_r$ , como no caso ótico.

Tem-se então um centro paramagnético e o processo de absorção de energia, uma ressonância paramagnética eletrônica (EPR) ou ressonância do spin eletrônico (ESR).

Para entender como a luz termoluminescente é emitida, considere-se a Figura II.3,



**Figura II-3.** Mecanismo simples de emissão TL.

onde se supõe que os elétrons já estão armadilhados constituindo no caso centros TL. Quando se aquece o cristal para a leitura TL, ao atingir a temperatura capaz de remover o elétron da sua armadilha, este passa para a BC onde se move livremente e, tem dois caminhos a seguir:

- (i) retornar ao centro TL de onde proveio – esse processo chama-se recaptura;
- (ii) recombinar-se com um buraco e emitir a luz TL – esse centro de buraco recebe o nome específico de centro de recombinação.

É claro, que se houver armadilhas mais profundas, o elétron na banda de condução ao vaguar pelo cristal pode ser capturado por essas armadilhas profundas.

## II-4 - Equação de Randall & Wilkins, equação de Garlick e Gibson e ordem da cinética

Randall & Wilkins (1945 a,b) admitiram que a probabilidade de recaptura é muito pequena. Sendo  $n(t)$  a concentração de elétrons no centro TL, de profundidade  $E$ , no instante  $t$  e  $p = s \cdot \exp(-E/kT)$ , a probabilidade de liberação do elétron do centro TL, na temperatura  $T$ , a taxa de esvaziamento do centro TL é proporcional a  $n(t)$  e, a intensidade da luz TL emitida na recombinação elétron-buraco (e-b) pode ser escrita como:

$$I(t) = C \frac{dn}{dt} = -Cpn \quad (\text{II-1})$$

Em Química, quando uma reação obedece a uma equação em que  $dn/dt$  é proporcional a  $n$ , diz-se tratar de uma reação de cinética de primeira ordem. Essa denominação foi adotada em física do estado sólido.

A solução é então:

$$I(t) = I_0 \cdot \exp(-pt) \quad (\text{II-2})$$

onde  $I_0$  é a intensidade inicial.

Na prática, é mais importante exprimir a intensidade  $I$  em função da temperatura, a medida que o cristal é aquecido para registrar a luz a medida que vai sendo emitida. Hoje em dia, usa-se o chamado aquecimento linear em que, a taxa de aquecimento  $\beta$  é constante, de modo que, a temperatura  $T$  varia conforme a equação abaixo:

$$T = T_0 + \beta t \quad (\text{II-3})$$

Com isso a solução de (II-1) pode ser escrita:

$$I(t) = n_0 \cdot \exp\left(-\frac{E}{kT}\right) \cdot \exp\left[-\frac{s}{\beta} \int_{T_0}^T \exp\left(-\frac{E}{kT}\right) dT\right] \quad (\text{II-4})$$

Esta é a conhecida equação de Randall & Wilkins de cinética de primeira ordem onde  $n_0$  é a concentração inicial de elétrons na temperatura  $T_0$ .

Garlick and Gibson (1948) consideraram o caso em que a probabilidade de recaptura é da mesma ordem da de recombinação. A equação da cinética, que é de segunda ordem, pode ser escrita como:

$$\frac{dn}{dt} = -pn^2 \quad (\text{II-5})$$

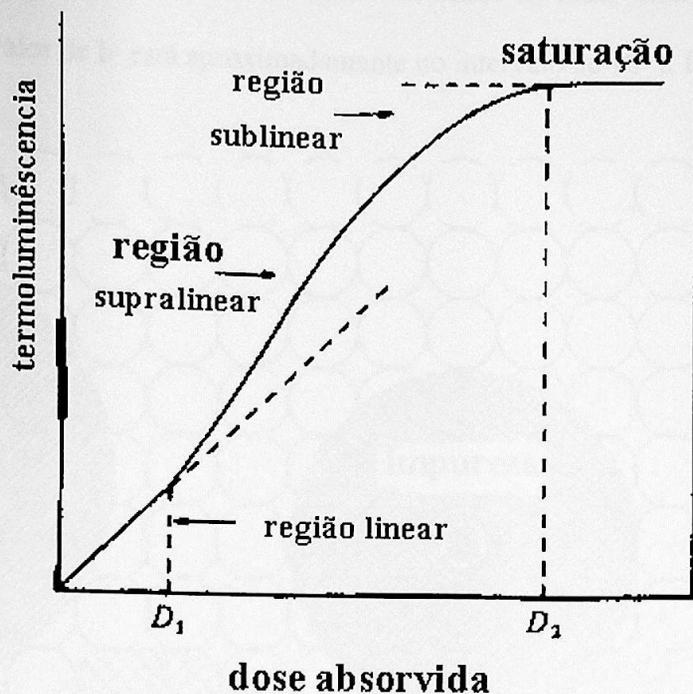
e a solução em função de T:

$$I(T) = \frac{n_0^2 \cdot s}{N} \cdot \exp\left(-\frac{E}{kT}\right) \left[1 + \frac{n_0 \cdot s}{\beta} \int_{T_0}^T \exp\left(-\frac{E}{kT}\right) dT\right]^{-2} \quad (\text{II-6})$$

Essas equações, úteis em muitas situações reais, não levam em conta a densidade e o tempo de permanência dos elétrons na BC, durante o aquecimento do cristal. Do mesmo modo, o número de buracos e o tempo de permanência na BV durante a operação de leitura TL, não são considerados nas equações (II-4) e (II-5). Vários autores têm escrito equações diferenciais acopladas de primeira ordem ("rate equations") acrescidas da condição de neutralidade de carga em qualquer instante. Também é considerada, a condição de quase-equilíbrio e, ao estudar as diferentes aproximações, outras condições adicionais. Elas não serão revistas aqui.

## II-5 - Intensidade TL em função da dose. Linearidade, supralinearidade e sublinearidade.

A intensidade TL induzida num material cresce com a dose de radiação com que foi irradiado. Por isso, um cristal iônico termoluminescente, pode ser usado como dosímetro da radiação. Se a dependência TL – dose fosse linear, este fato seria muito conveniente para a dosimetria rotineira, mas muitos dos materiais apresentam uma resposta TL à dose acima da linearidade, isto é, supralinearmente, para doses superiores a uma dose crítica. No LiF:Mg,Ti a supralinearidade começa na região de 15 Gy. Por outro lado, em doses bem superiores cessa a supralinearidade, e é substituída por sublinearidade e finalmente pela saturação, ver figura II-4,



**Fig II-4.** Representação esquemática de uma curva de crescimento TL, exibindo as regiões: linear, sublinear e supralinear, McKeever, S. W. S.(1985).

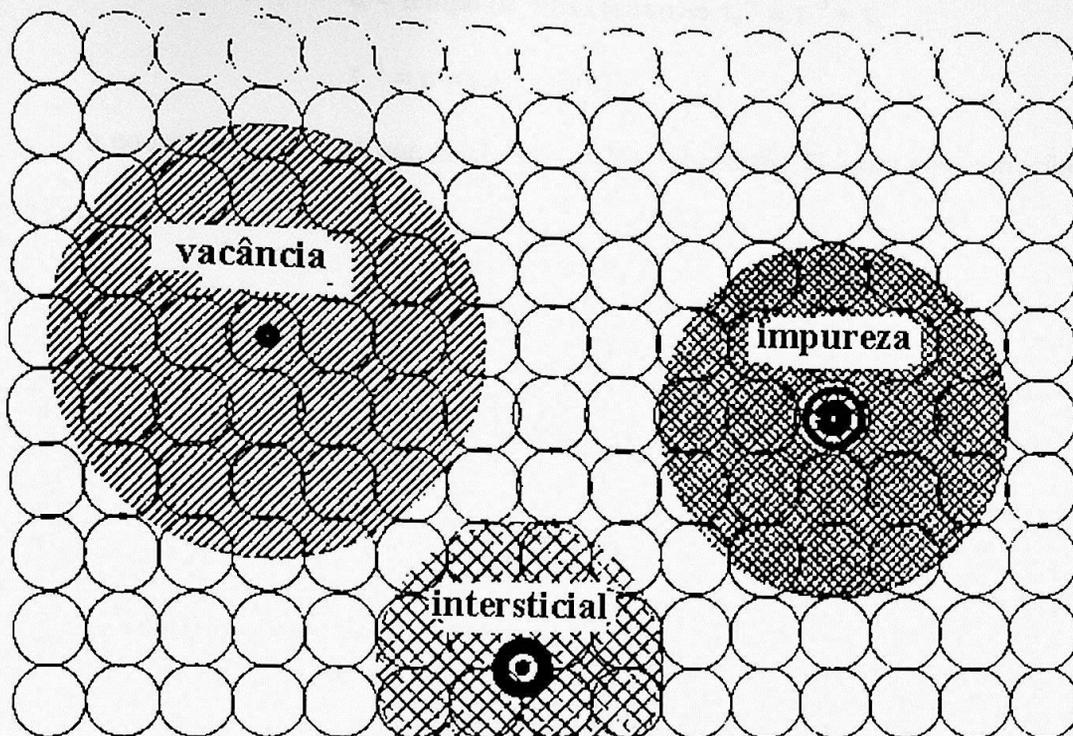
## II-6 - Curva de TL vs. dose geológica e de laboratório

Itoh (1972), Ikeya (1986) e Barabas (1988) usando o conceito de “volume de interação” ou “volume inativo em torno de um defeito”, discutiram a curva de crescimento de centros paramagnéticos. Essa teoria pode ser aplicada, também, à criação e crescimento de centros TL. Considerando:

$f$  = taxa de dose.

$a$  = eficiência de criação de centros TL.

$b$  = volume de interação, definido como sendo o número de sítios da rede, insensível a radiação (ver figura II-4). O valor de  $b$  está aproximadamente no intervalo de  $10^3$  a  $10^5$ .



**Figura II-4.** Saturação da intensidade de sinal ESR em uma região de alta dose devido a interação entre os defeitos, Ikeya (1993).

Nesse volume, nem as vacâncias e nem os íons intersticiais são estáveis, devido a distorção da rede dentro desse volume.

$N_0$  é o número de pontos da rede disponíveis, dado por:

$$N_0 = 6.10^{23} \times (\rho/MM),$$

$\rho$  = densidade do material,

MM = massa molecular,

$\tau_s$  = tempo de vida de saturação definido como sendo o tempo necessário para preencher a rede toda do volume b, com a taxa de dose f ,

$$\tau_e = \text{tempo de vida efetivo} \Rightarrow \tau_e^{-1} = \tau^{-1} + \tau_s^{-1} \quad (\text{II-7})$$

$$\tau^{-1} = p = s \cdot \exp(-E/kT) \quad (\text{II-8})$$

a equação diferencial que escreve a criação de centros TL com concentração  $n(t)$  é dada por:

$$\frac{dn}{dt} = a \cdot f \cdot \left(1 - \frac{bn}{N_o}\right) - \frac{n}{\tau} \quad (\text{II-9})$$

Usando a relação  $N_o = a \cdot b \cdot f \cdot \tau_s$ , tem-se:

$$\frac{dn}{dt} = a \cdot f - n \left( \frac{1}{\tau_s} + \frac{1}{\tau} \right) = a \cdot D - \frac{n}{\tau_e} \quad (\text{II-10})$$

A solução da equação (II-10) é:

$$n(t) = a \cdot f \cdot \tau_e \left[ 1 - \exp\left(-\frac{t}{\tau_e}\right) \right] \quad (\text{II-11})$$

Esse resultado mostra que a saturação ocorre para  $t \gg \tau_e$ .

Na equação (II-11), se  $t = 0$  foi o início do tempo arqueológico ou geológico do material, cuja idade ( $t_g$ ) deseja-se obter , então:

$$n(t_g) = a \cdot f \cdot \tau_e \left[ 1 - \exp\left(-\frac{t_g}{\tau_e}\right) \right] \quad (\text{II-12})$$

é proporcional à intensidade TL, de mesma massa da amostra, lida no momento em que está determinando a idade  $t_g$ .

$$I(t_g) = C \cdot n(t_g) \quad (\text{II-13})$$

Para a determinação da constante C, considera-se uma amostra tratada em 400°C por 40 a 60 minutos e, irradiada até atingir a saturação. Sejam:

$f'$  = taxa de dose artificial, que é  $\gg f$ .

Então de,

$$f' \cdot \tau_s' = f \cdot \tau_s \quad (\text{II-14})$$

onde  $\tau_s' \ll \tau_s$  (em geral  $\tau_s' \approx 10^{-6} \tau_s$ ).

Para um centro TL de  $E = 1,6 \text{ eV}$  e  $s \approx 10^{14} \text{ s}^{-1}$ ,  $\tau = s^{-1} \exp\left(-\frac{E}{kT}\right)$  para  $T \approx 300 \text{ K}$  é

muito maior que  $\tau_s'$  e, em,

$$\frac{1}{\tau_{ef}'} = \frac{1}{\tau_s'} + \frac{1}{\tau} \approx \frac{1}{\tau_s'} \Rightarrow \tau_{ef}' \approx \tau_s'$$

$t'$  sendo o tempo no laboratório,  $n'(t')$  a densidade da população de elétrons no instante  $t'$ , a equação (II-11) pode ser escrita:

$$n'(t') = a.f'.\tau_s' \left[ 1 - \exp\left(-\frac{t'}{\tau_s'}\right) \right] \quad (\text{II-15})$$

O valor de saturação  $n'_s = a.f'.\tau_s'$  e  $\tau_s'$  é tal que,

$$n'(\tau_s') = a.f'.\tau_s' \left[ 1 - \exp\left(1 - \frac{1}{e}\right) \right]$$

A amostra pré-cozida em 400°C por 1 hora e irradiada produz a curva  $TL'(t') =$

$Cn'(t')$  que, na saturação dá  $TL'_s = Cn'_s = C.a.f'.\tau_s'$ , isto é,

$$C = \frac{TL'_s}{a.f'.\tau_s'} \quad (\text{II-16})$$

a é a eficiência de criação de centros TL [ $\text{cm}^{-3}\text{Gy}^{-1}$ ].

G sendo o número de centros formados por 1 Gy em 1 grama e pode ser escrito:

$$a = 6,25 \cdot 10^{13} G \cdot \rho \quad (\text{II.17})$$

Quanto à curva de TL vs. dose de laboratório, há dois tipos:

- (i) curva obtida irradiando o material natural com doses adicionais;
- (ii) curva obtida irradiando com doses adicionais, o material tratado em 400°C por 40 a 60 minutos.

Objetivo do trabalho

# Capítulo 3

## Objetivo do trabalho

### III- Objetivo do trabalho

Como já foi mencionado, Matsuoka et al. (1985) dataram um peixe fóssil da Chapada de Araripe, Ceará:

- a) usando a técnica de termoluminescência;
- b) obtendo a curva de calibração e comparando a TL da amostra natural com esta curva para obter  $D_{ac}$ ;
- c) a curva de calibração foi ajustada à equação de Medlin, isto é, determinando os parâmetros de preenchimento  $\delta$  e  $\beta$  das armadilhas de duas espécies, admitidas no modelo de Medlin;
- d) supondo uma dose anual média da radiação natural como sendo 1,6 mGy/a, obteve-se uma idade de aproximadamente 7,5 Ma (geologicamente é esperada uma idade entre 50 e 120 Ma);
- e) para uma tentativa de correção da idade, foram determinados os valores da energia de ativação (E) e do fator de frequência (s) do pico de 290°C, a partir dos quais se tem a probabilidade de esvaziamento espontâneo, enquanto a radiação preenche o pico TL.

Um fator de 4,5 de correção eleva a idade obtida para cerca de 34 Ma.

Com os objetivos abaixo, no presente trabalho será estudada uma amostra de peixe fóssil de Araripe, Ceará:

- 1) fazer uma análise de fluorescência de raios X para ver os principais componentes e impurezas;
- 2) efetuar um estudo de termoluminescência através de sua curva de emissão, bem como, a partir do estudo do decaimento isotérmico do pico a ser usado na datação, determinar a energia de ativação (E) e o fator de frequência (s);
- 3) estudo do comportamento da amostra com a irradiação adicional;
- 4) efetuar o teste de plateau para ver qual dos picos de  $T > 200^\circ\text{C}$  pode ser usado na datação;

- 5) obter uma amostra do solo de Santana do Cariri – CE, onde esses peixes fósseis são extraídos e, através da análise por ativação de nêutrons térmicos determinar os teores de  $^{238}\text{U}$ ,  $^{232}\text{Th}$  e  $^{40}\text{K}$  e, daí a taxa anual da dose;
- 6) conduzir um estudo paralelo usando a técnica de ressonância paramagnética eletrônica;
- 7) a partir de tudo isso obter a idade do peixe;
- 8) para correção da idade, usar os valores de E e s, baseado na teoria de Itoh (1972), Ikeya (1986) e Barabas et al (1988).

Material e parte  
experimental

# Capítulo 4

## Material e parte experimental

## IV-1 - Material investigado, medidas e resultados

No presente trabalho, foram estudadas as propriedades de ressonância paramagnética eletrônica e de termoluminescência de um peixe fóssil, coletado em Santana do Cariri, na Chapada do Araripe, no sul do Estado do Ceará.

A maioria desses fósseis é encontrada quase na superfície. O peixe e outros seres aquáticos fossilizados são encontrados envoltos em rocha calcítica de 2, 3 a 5 cm de espessura, que facilmente se abre em duas partes, como se tivesse cortado por um plano equatorial. A figura 4-1 mostra uma dessas "metades elípticas" contendo a metade do peixe fóssil que ocupa a posição do eixo maior. A rocha envoltória é formada de duas ou mais camadas, distinguíveis pela ligeira diferença nas suas colorações. No peixe fóssil, aqui investigado, duas camadas formavam o envoltório do peixe, por isso, foram designadas: camada central, o peixe, a primeira camada mais interna e, a segunda camada mais externa.



**Figura 4-1.** Foto do peixe fóssil.

Uma metade, a que se referiu acima, foi quebrada, mantendo sempre a identidade de cada camada. A separação dessas camadas foi feita com uma serra diamantada da Bueler Krautkramer.

Numa segunda etapa, as amostras foram trituradas cuidadosamente num almofariz, fazendo uso de um pistilo, ambos de porcelana. Este processo foi feito manualmente, evitando desta maneira possíveis efeitos provenientes da termoluminescência induzida, por exemplo triboluminescência conforme descrito por Maniatis e Mandi (1992).

Os grãos foram selecionados através de duas peneiras com as seguintes dimensões: a primeira, com furos de diâmetro (abertura) de 180  $\mu\text{m}$ , permitiu a obtenção das amostras para a análise de fluorescência de raios X e medidas de termoluminescência.; a segunda, com furos de 75  $\mu\text{m}$ , permitiu obtenção das amostras para a análise do material por difração de raios X.

Após o processo de preparação, as amostras foram acondicionadas em pequenos frascos. Estes recipientes, próprios para guardar filmes fotográficos, foram excelentes para proteger as amostras da luz.

## IV-2 - Fluorescência de Raios X

Na fluorescência de Raios X, aproximadamente 100 mg de cada camada do material foram enviadas ao Instituto de Geociências – departamento de mineralogia e geotécnica – Laboratório de Fluorescência de Raios X - USP. O objetivo foi o de verificar, quais as impurezas presentes nas amostras.

Na tabela 4-1, é possível verificar que o composto de maior concentração no material é o CaO (53,18%). O que confirma a nossa expectativa inicial, o material é predominantemente constituído de calcita. A presença do MnO (0,472%), influenciou bastante as análises de EPR, que serão discutidas neste trabalho posteriormente.

Tabela 4-1. Análise da composição das amostras em termos de moléculas.

elemento	camada central (%)	camada 1 (%)	camada 2 (%)
SiO <sub>2</sub>	2,00	2,50	2,63
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1,25	1,35	1,57
MnO	0,472	0,382	0,364
MgO	0,44	0,48	0,54
CaO	53,58	53,18	51,80
Na <sub>2</sub> O	<0,01	<0,01	<0,01
K <sub>2</sub> O	0,12	0,14	0,20
TiO <sub>2</sub>	0,071	0,081	0,095
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	0,748	0,119	0,135
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,42	0,55	1,35
Perda ao fogo	41,52	42,07	41,74

Tabela 4-2. Presença de elementos traço em partes por milhão.

elemento traço	Camada central (ppm)	Camada 1 (ppm)	Camada 2 (ppm)
Ba	798	<37	<37
Ce	199	79	86
Co	18	8	6
Cr	13	<13	<13
Cu	16	6	36
Ga	12	18	<3
La	<28	55	<28
Nb	18	24	20
Nd	66	67	26
Ni	<3	24	<3
Pb	<3	<3	<3
Rb	<3	20	12
S*	292	135	487
Sc	28	44	14
Sr	252	222	231
Th	<6	<6	<6
U	2	<2	<2
V	36	44	38
Y	20	2	<1
Zn	71	81	115
Zr	103	101	109

\* Os valores relativos a determinação do elemento S deve ser tomado com ressalvas, devido a possibilidade de grandes erros nessa determinação, face as limitações da técnica em relação a esse elemento leve que normalmente ocorre em baixa concentração.

#### IV-3 - Difração de raios X

Pesamos 100 mg de material, previamente peneirado, como descrito anteriormente, correspondente às camadas 2 e central. As amostras foram enviadas ao Instituto de Geociências da Universidade de São Paulo a fim de verificar se as amostras eram realmente constituídas predominantemente de calcita ( $\text{CaCO}_3$ ), através da técnica de difração de raios X. A partir das medidas foram obtidos dois espectros, figuras 4-2 e 4-3. Estes foram comparados ao espectro de referência da calcita, representado pelos picos em vermelho. A concordância entre os dois espectros é bastante satisfatória, basta comparar a posição dos picos. A técnica de difração de raios X fornece desta maneira mais uma evidência de que a nossa amostra é constituída em sua maior parte de calcita.

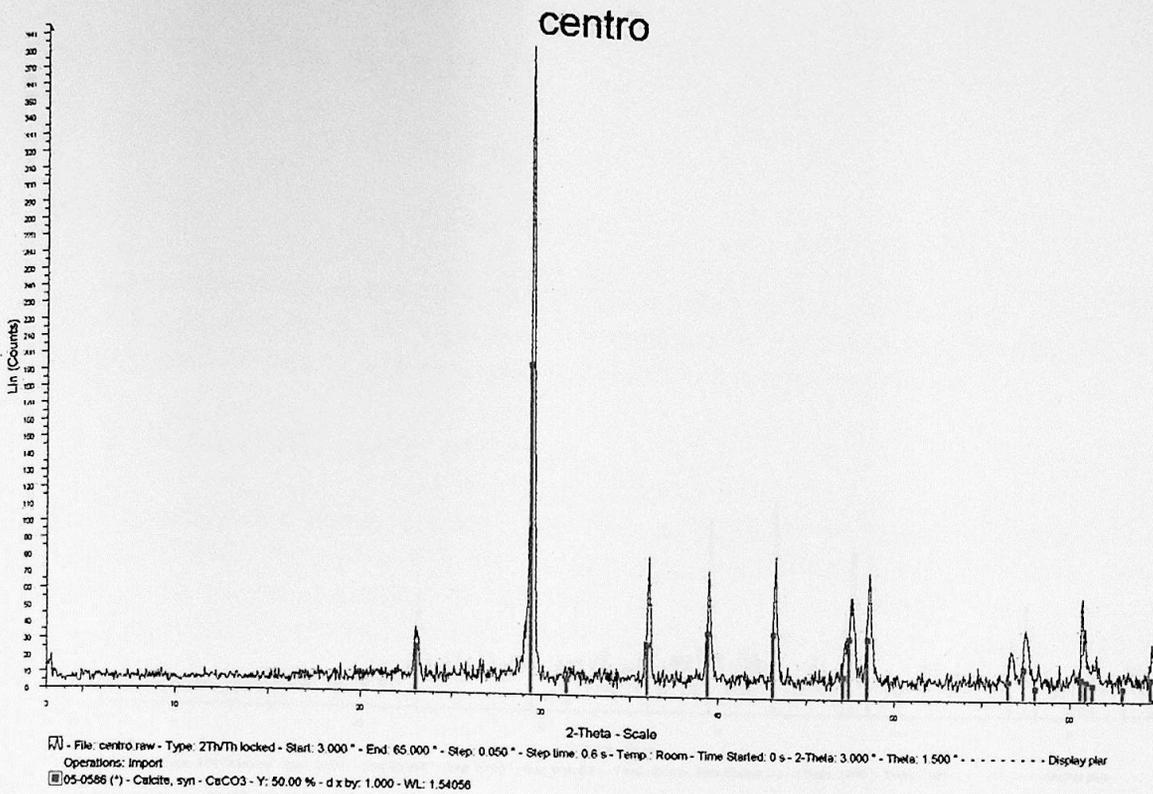


Figura 4-2. Espectro de difração de raios X obtido para a camada central.

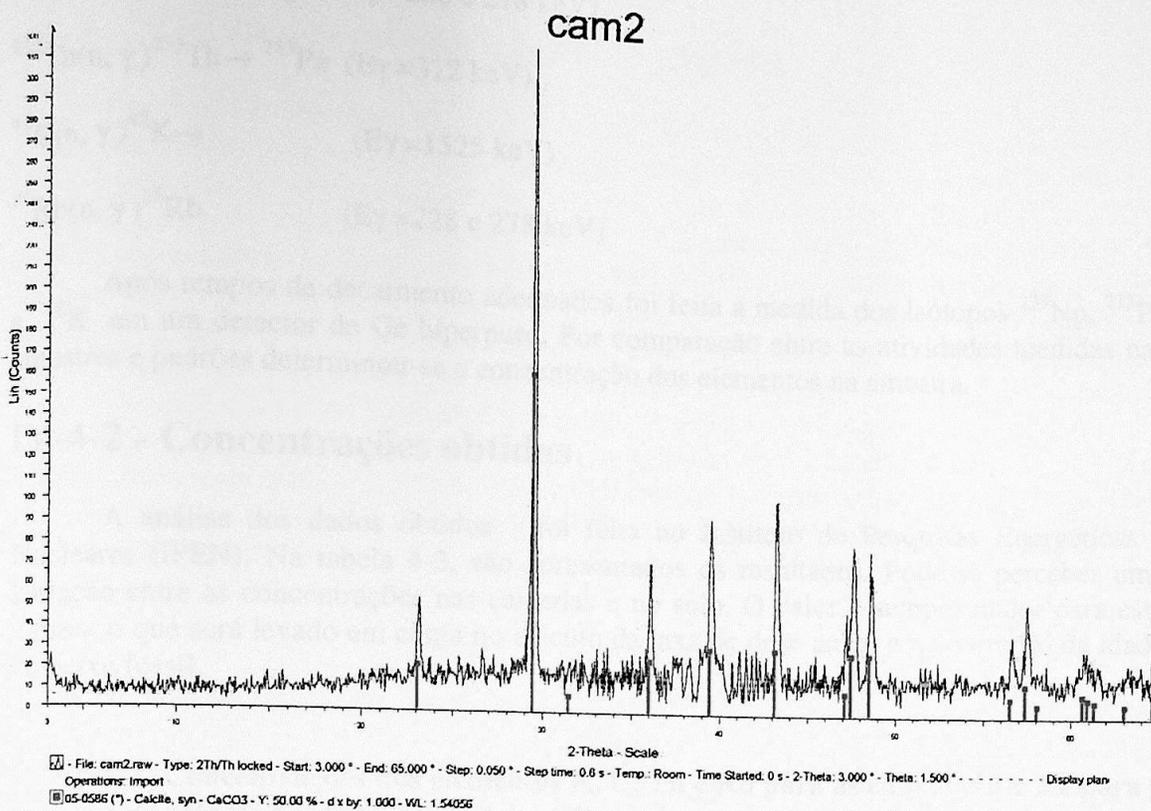


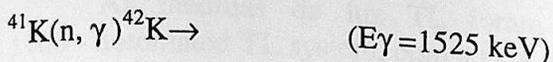
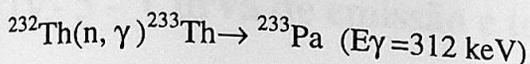
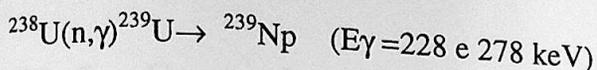
Figura 4-3. Espectro de difração de raios X obtido para a camada 2.

## IV-4 - Método de ativação por nêutrons

### IV-4-1- Método experimental

Foram selecionadas 3 amostras, correspondentes as camadas 1, 2 e a terra proveniente de Santana do Cariri – CE, onde foi coletado o peixe fóssil. Cada amostra continha 200 mg.

A concentração de U, Th e K foi determinada por análise por ativação com nêutrons instrumental (AANI), sendo as amostras, juntamente com padrões de massa conhecida, submetidas á irradiação com nêutrons no reator nuclear de pesquisa IEA-R1, do IPEN-CNEN/SP, onde ocorreram as seguintes reações nucleares:



Após tempos de decaimento adequados foi feita a medida dos isótopos  $^{239}\text{Np}$ ,  $^{233}\text{Pa}$  e  $^{42}\text{K}$  em um detector de Ge hiperpuro. Por comparação entre as atividades medidas nas amostras e padrões determinou-se a concentração dos elementos na amostra.

#### IV-4-2 - Concentrações obtidas

A análise dos dados obtidos foi feita no Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares (IPEN). Na tabela 4-3, são apresentados os resultados. Pode-se perceber uma variação entre as concentrações nas camadas e no solo. O valor é sempre maior para este último, o que será levado em conta no cálculo da taxa de dose anual e na correção da idade do peixe fóssil.

Tabela 4-3. Concentrações dos elementos K, U, Th e Rb para as camadas 1 e 2 e para a amostra de solo de Santana do Cariri – CE.

Amostra	K(%)	U(ppm)	Th(ppm)	Rb(ppm)
Camada 1	0.18±0.03	1.59±0.03	0.68±0.01	5.4±0.6
Camada 2	0.20±0.03	2.89±0.04	0.84±0.02	6.3±0.7
Solo	2.5 ± 0.1	9.2 ± 0.5	26.8 ± 0.2	175 ± 6

\*ppm = partes por milhão

\* os valores correspondem a concentração total dos elementos, considerando a abundância isotópica natural.

A taxa de radiação anual foi determinada de acordo com as tabelas 4-3 e 4-4, pág 109 de Ikeya (1993). Para a amostra do solo da superfície que recobria o fóssil o valor encontrado foi de  $(4.81 \pm 0,02)$  mGy/a, supondo a dose de raios cósmicos de 0,2 mGy/ano (capítulo 1 – figura 4) e perda de radônio gasoso ( $^{222}\text{Rn}$ ) na série de decaimento do Urânio e perda de torônio gasoso ( $^{220}\text{Rn}$ ) na série de decaimento do Thório. No caso da camada 1, por ser mais interna, não foi levada em conta a contribuição das partículas alfa e beta do solo. No entanto não se supôs perda de radônio e torônio. O resultado obtido para a camada 1 foi de  $(0,56 \pm 0,02)$  mGy/ano. Desta maneira a taxa de dose anual é de aproximadamente  $(5,37 \pm 0,02)$  mGy/a, ou seja, aproximadamente três vezes maior que a taxa encontrada por Takatohi (1988).

## IV- 5 - Curva de emissão e teste de plateau

As medidas da luz TL foram feitas no aparelho leitor Daybreak, modelo 1100 - automated TL system, com a taxa de aquecimento de  $3,0^{\circ}\text{C/s}$ . Na figura 4-4 tem-se a curva de emissão da amostra natural, na qual podem ser vistos picos TL em cerca de  $270^{\circ}\text{C}$  e  $310^{\circ}\text{C}$ . Como no método aditivo de datação é necessário medir a variação da altura do pico TL de interesse em função da dose adicional de radiação sobre a amostra natural, foi efetuada essa irradiação adicional de 200 a 1200 Gy e as curvas de emissão respectivas aparecem na figura 4-4. Os picos TL em  $120^{\circ}\text{C}$  e em torno de  $185^{\circ}\text{C}$  são agora observados, além daqueles que são detectados na amostra natural. A figura 4-5 mostra as curvas de emissão da camada central irradiadas com doses de radiação que vão de 0 a 100kGy.

Sabe-se que, quanto maior a temperatura de um pico TL, mais estável é esse pico em uma dada temperatura T, isto é, a probabilidade de elétrons capturados nas armadilhas, que dão origem a esse pico, de serem liberados desses centros, dada pela equação (II-8) apresentada no capítulo II:

$$p = s \cdot \exp(-E/kT)$$

é pequena. Assim, o pico TL em torno de  $350^{\circ}\text{C}$ , na figuras 4-4 e 4-5, é mais estável que aquele que aparece em  $270^{\circ}\text{C}$ . Por isso, em princípio, o pico em  $350^{\circ}\text{C}$  deveria ser usado na datação. Por outro lado, como se vê na figura 4-4, o pico em  $350^{\circ}\text{C}$  não tem um crescimento em função da dose, seguindo uma relação clara como o pico em  $275^{\circ}\text{C}$ , deixando uma dúvida quanto à sua utilidade na datação. Desta maneira, foi introduzido o chamado "teste de plateau" (autor desconhecido), que consiste em calcular a razão:

$$\frac{TL_N}{TL_{(A+N)} - TL_N} \quad (\text{IV-1})$$

para temperaturas entre a temperatura ambiente (na prática, pode ser de cerca  $150^{\circ}\text{C}$ ) a  $400^{\circ}\text{C}$ , onde  $TL_N$  é o valor da TL da amostra natural e,  $TL_{(A+N)}$  a da amostra que recebeu uma dose adicional A. Em torno de um pico TL estável, a razão acima produz um plateau, então, ele é "bom" para datação.

No presente caso, como se vê na figura 4-6, há um plateau entre  $255^{\circ}\text{C}$  e  $285^{\circ}\text{C}$ , indicando que o pico TL que ocorre nessa região pode ser usado para datação. Na figura 4-6 não foi incluída a região de  $300^{\circ}\text{C}$  a  $400^{\circ}\text{C}$ , mas, é visível na figura 4-4 que, como o pico em torno de  $340^{\circ}\text{C}$  a  $360^{\circ}\text{C}$  não cresce com A, a razão  $\frac{TL_N}{TL_{(A+N)} - TL_N}$  cresce muito, ao invés de ser constante, indicando que o pico em torno de  $350^{\circ}\text{C}$  é, infelizmente, não utilizável.

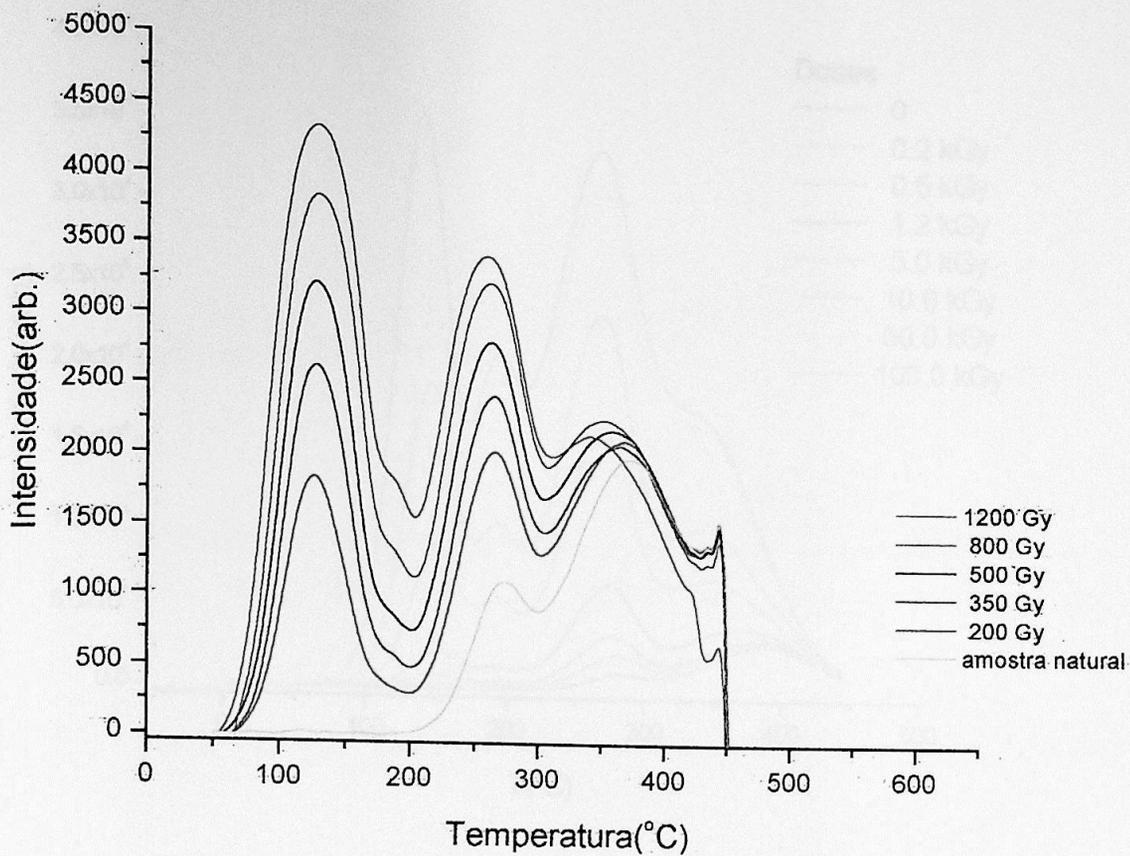


Figura 4-4. Curva de emissão TL para amostras da camada central irradiadas com diferentes doses.

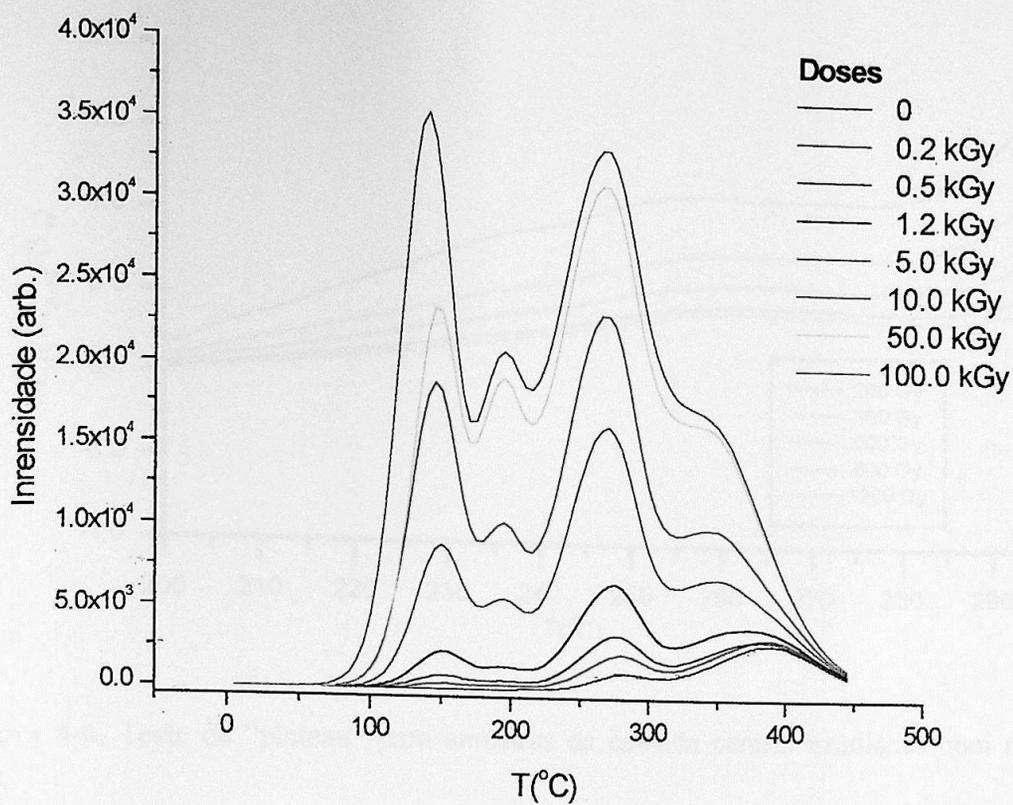
INSTITUTO DE FÍSICA

Serviço de Biblioteca e Informação

Tombo:

3611

ex. 1



**Figura 4-5.** Curva de emissão TL, amostras da camada central irradiadas com diferentes doses.

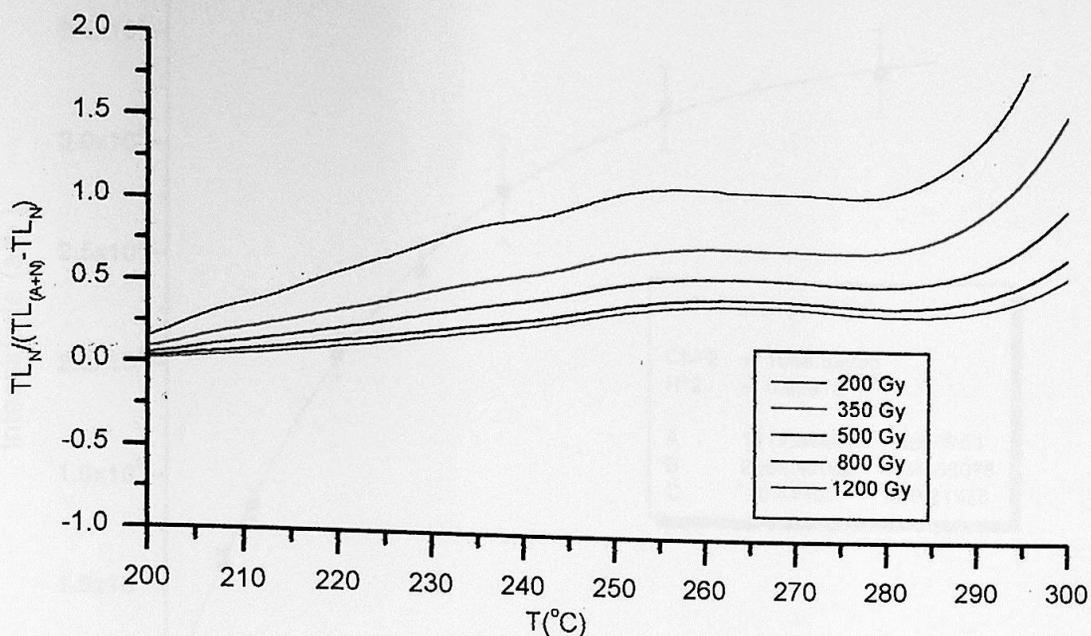


Figura 4-6. Teste de "plateau" para amostras da camada central irradiadas com diversas doses.

#### IV-6 - Determinação preliminar da idade de uma das camadas da amostra do fóssil de peixe

Na figura 4-4 e 4-5, é possível verificar que a emissão TL aumenta de intensidade com a dose irradiada. Baseado neste fato, é apresentado o gráfico da Intensidade vs. dose (figura 4-7), para o pico em 275°C, que será usado para a datação, baseado nos dados da figura 4-4.

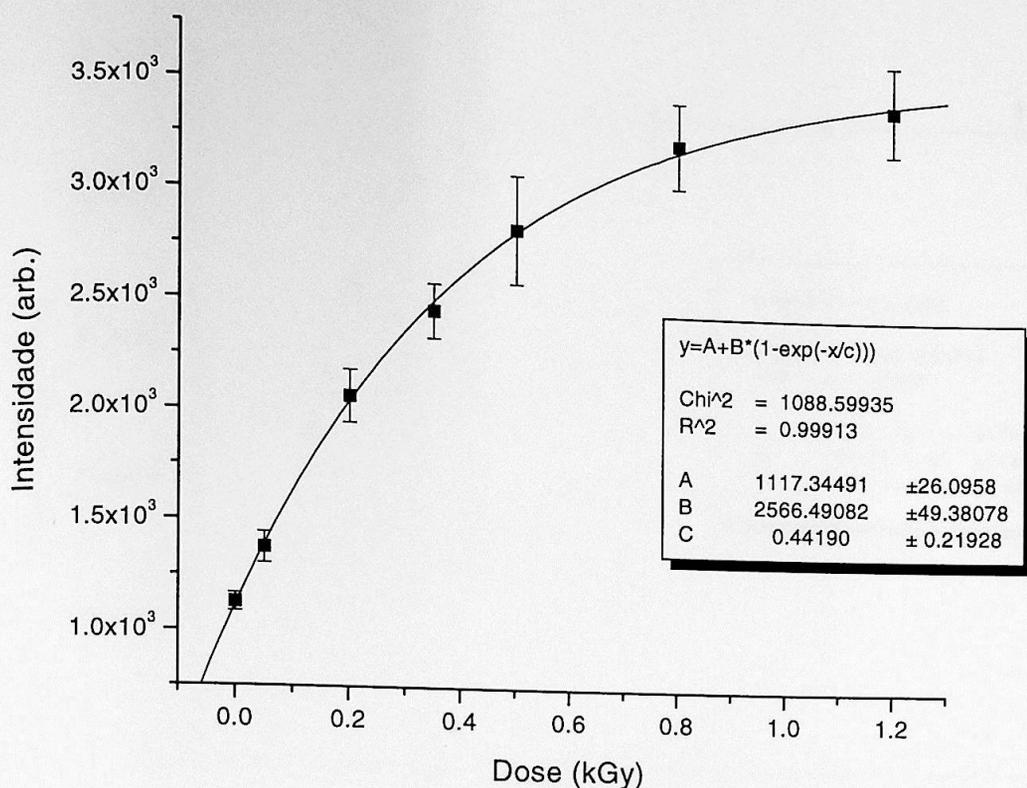


Figura 4-7. Curva ajustada, exibindo a variação da intensidade TL com a dose irradiada, do pico correspondente à temperatura de 275°C.

Os dados experimentais foram ajustados pela função apresentada no gráfico. A partir delas determinamos a dose acumulada como sendo aproximadamente 160 Gy. Para a determinação da idade, foi feita a divisão pela taxa anual de radiação 1,6 mGy/ano utilizada por Takatohi (1988). A idade obtida sem correções ficou em torno de 100.000 anos.

Para os dados da figura 4-4 foi obtida a figura 4-8 com número maior de pontos experimentais em comparação aos apresentados na figura 4-7.

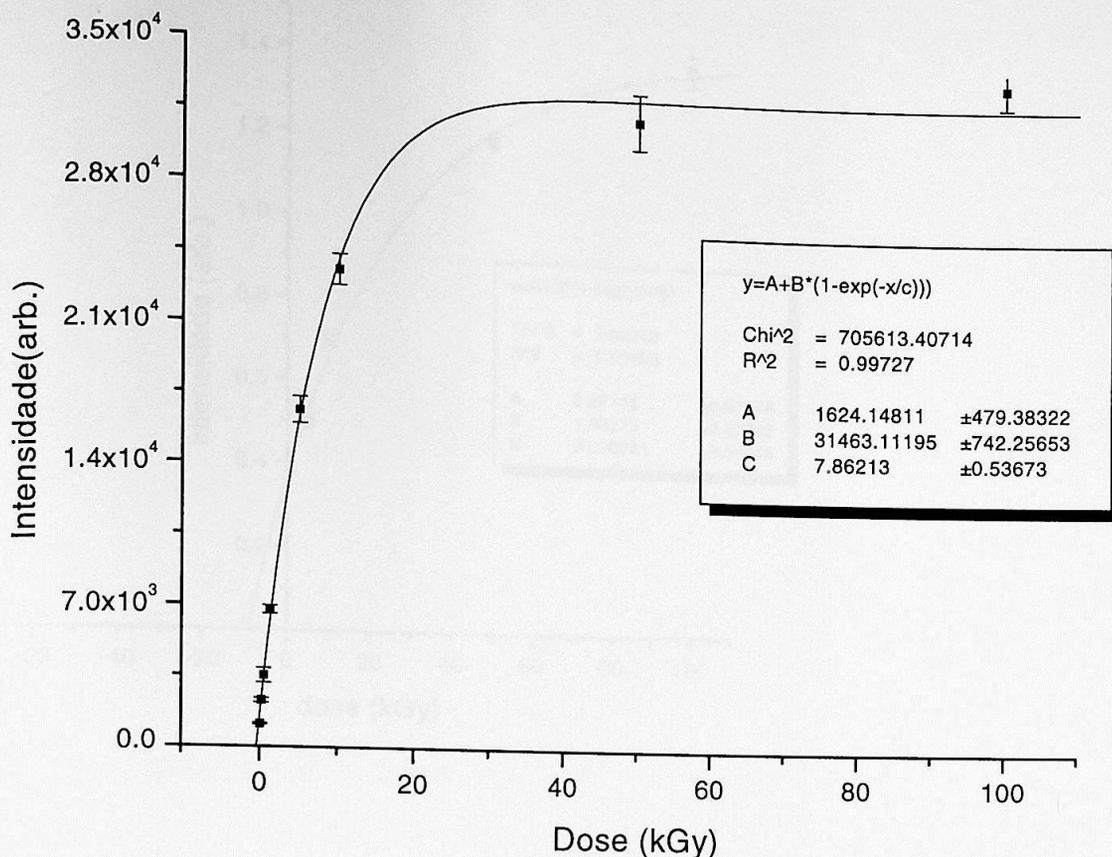
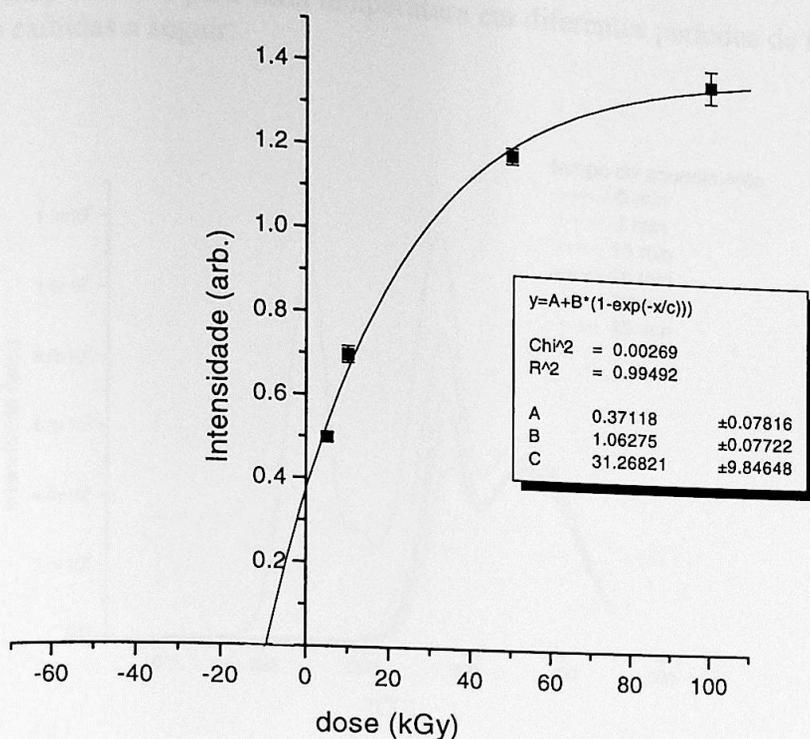


Figura 4-8. Curva ajustada, exibindo a variação da intensidade TL com a dose irradiada, do pico correspondente à temperatura de 275°C.

Os dados experimentais foram ajustados pela função apresentada no gráfico. A partir delas determinamos a dose acumulada como sendo aproximadamente 400Gy. Para determinar a idade, foi feita a divisão pela taxa anual de radiação 1,6 mGy/ano. A idade obtida sem correções ficou em torno de 250.000 anos. O fato de exibir mais pontos experimentais permitiu que fosse obtida uma idade um pouco maior. Posteriormente, verificou-se que, o pico em 360°C, que parecia não satisfazer o teste de plateau para doses adicionais até cerca de 1,2 kGy. No entanto, as irradiações acima desta dose até 100 kGy, mostraram que este pico pode ser usado para datação. A figura 4-9 mostra o gráfico da intensidade TL vs. dose para o pico em 360°C.



**Figura 4-9.** Intensidade TL do pico TL em 360°C em função da dose (kGy).

Fazendo um ajuste dos pontos experimentais, conforme indicado na figura 4-9, obtivemos  $D_{ac} \cong 9,4$  kGy. Sendo a idade correspondente igual a aproximadamente 6 Ma. Porém o pico TL em 360°C da figura 4-4 parecia ser inadequado para datação. No material sem irradiação adicional, o valor da TL acumulada é da ordem de 2150 (arb.). Uma irradiação adicional, com dose inferior a 1,5 kGy não altera muito a altura do pico TL em 360°C, porque este cresce muito lentamente com a dose; só quando a dose de radiação é superior a 5 kGy, como na figura 4-5 é estável o crescimento do pico, podendo-se, então, obter a reta de intensidade TL em função da dose da figura 4-9.

#### IV-7- Decaimento isotérmico

As amostras selecionadas para o estudo do decaimento térmico, num primeiro momento, não passaram por nenhum tipo de tratamento térmico. Aproximadamente 100 mg de amostras foram submetidas a uma dose de radiação gama de 2kGy. Foram separados então quatro porções da amostra. Cada uma delas foi aquecida num forno para diferentes valores

de temperatura e para cada temperatura em diferentes períodos de tempo. As curvas obtidas são exibidas a seguir:

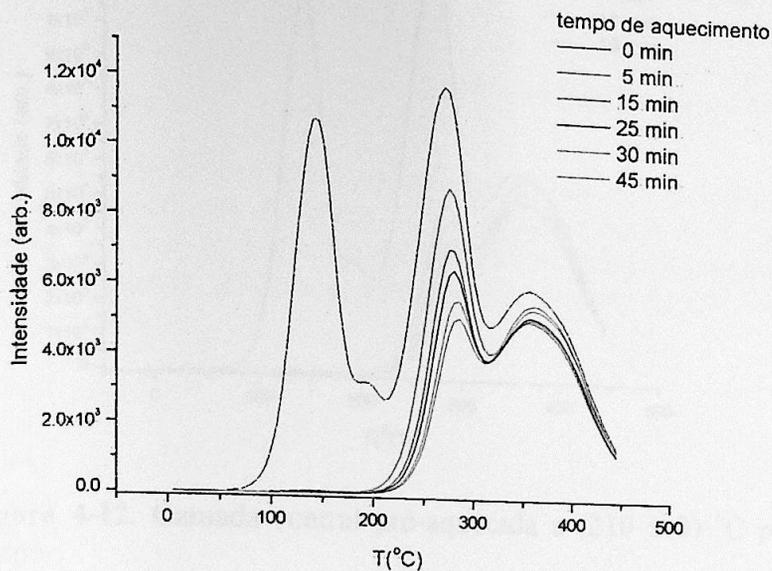


Figura 4-10. Camada central pré-aquecida a  $(187 \pm 3) ^\circ\text{C}$  para diferentes intervalos de tempo.

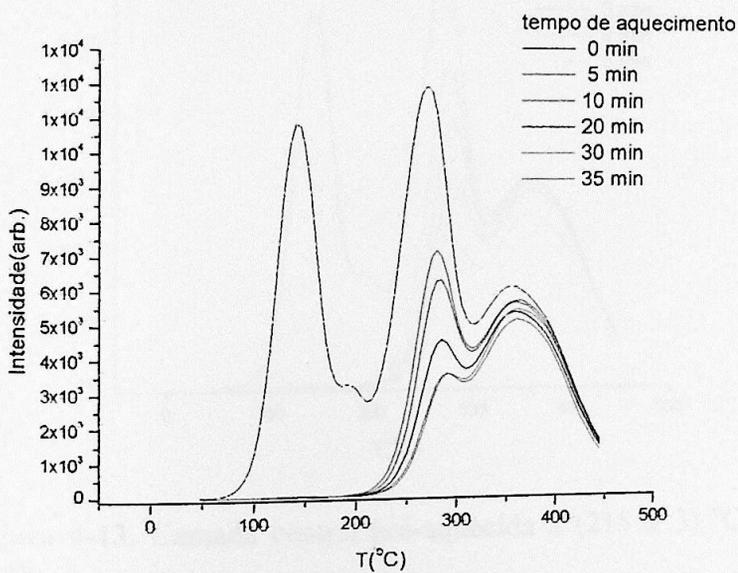
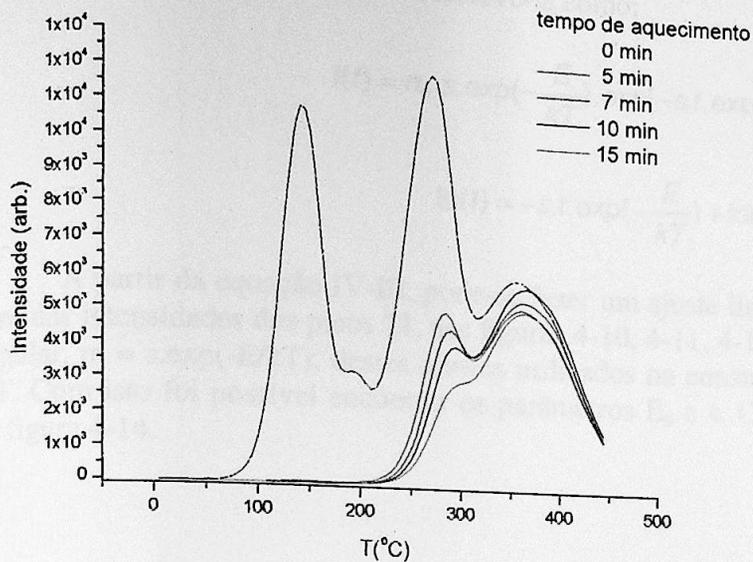
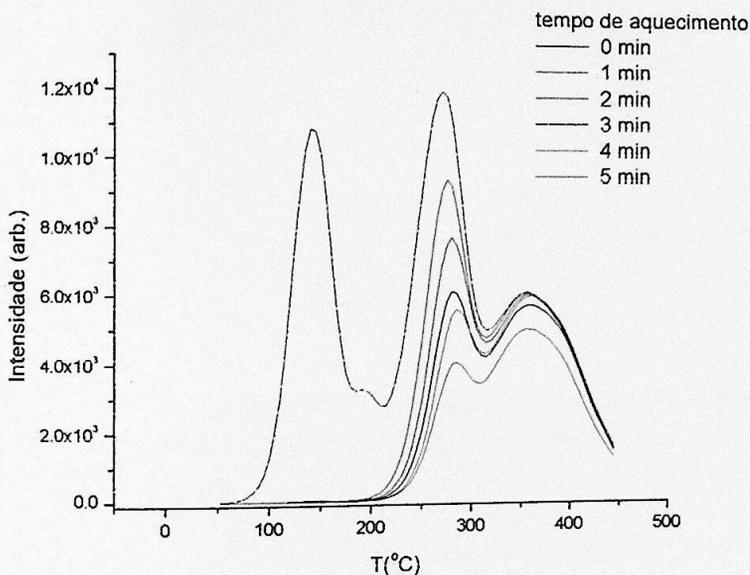


Figura 4-11. Camada central pré-aquecida a  $(199 \pm 3) ^\circ\text{C}$  para diferentes intervalos de tempo.



**Figura 4-12.** Camada central pré-aquecida a  $(210 \pm 3)$  °C para diferentes intervalos de tempo.



**Figura 4-13.** Camada central pré-aquecida a  $(215 \pm 3)$  °C para diferentes intervalos de tempo.

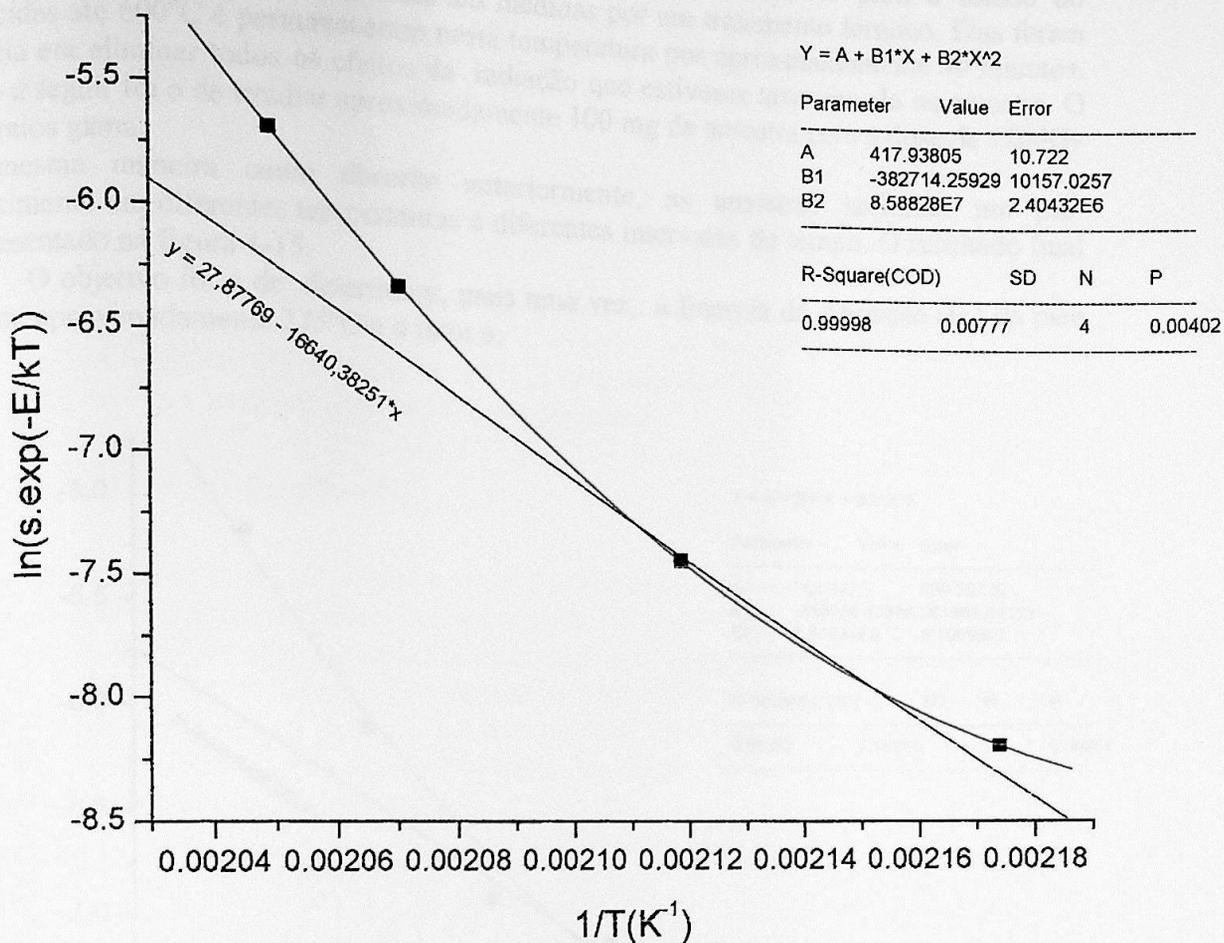
Pode-se perceber através da observação das figuras anteriores que quanto mais próxima a temperatura de aquecimento estiver da temperatura do pico, menor deve ser o tempo de pré-aquecimento. Nestas situações o pico decai bastante depressa.

Lembrando da equação de Randall-Wilkins, cinética de primeira ordem, discutida no capítulo (equação II-8), podemos reescreve-la como:

$$I(t) = n_0 \cdot s \cdot \exp\left(-\frac{E}{kT}\right) \cdot \exp\left[-s \cdot t \cdot \exp\left(-\frac{E}{kT}\right)\right] \quad (\text{IV-2})$$

$$\ln(I) = -s \cdot t \cdot \exp\left(-\frac{E}{kT}\right) + \ln(n_0 \cdot s) - \frac{E}{kT} \quad (\text{IV-3})$$

A partir da equação IV-III, pode-se fazer um ajuste linear dos dados obtidos a partir para das intensidades dos picos TL nas figuras 4-10, 4-11, 4-12 e 4-13. Sendo o coeficiente angular,  $m = s \cdot \exp(-E/kT)$ , destes ajustes utilizados na construção da curva de  $\ln m(T)$  vs.  $1/T$ . Com isto foi possível encontrar os parâmetros  $E_a$  e  $s$ . Os resultados são apresentados na figura 4-14.



**Figura 4-14** Curva para determinação dos parâmetros: energia de ativação ( $E_a$ ) e fator de frequência ( $s$ ) para a amostra sem tratamento térmico.

Na figura 4-14 os pontos experimentais foram ajustados através de uma função de segundo grau ( $y = a + bx + cx^2$ ). Analisando esta curva ajustamos uma reta ( $y = a + b.x$ ) que tangenciasse melhor a curva de decaimento. A partir destes dados pudemos obter os valores para o fator de frequência ( $s$ ) e a energia de ativação ( $E_a$ ):

$$\left. \begin{array}{l} s = 1,30 \cdot 10^{12} \text{ s}^{-1} \\ E_a = 1,44 \text{ eV} \end{array} \right\} (A)$$

Num segundo conjunto de medidas, as amostras escolhidas para o estudo do decaimento isotérmico passaram antes das medidas por um tratamento térmico. Elas foram aquecidas até 600°C e permaneceram nesta temperatura por aproximadamente 40 minutos. A idéia era eliminar todos os efeitos da radiação que estivesse armazenada na amostra. O passo a seguir foi o de irradiar aproximadamente 100 mg de amostra com a dose de 1200Gy com raios gama.

Da mesma maneira como descrito anteriormente, as amostras sofreram um pré-aquecimento em diferentes temperaturas e diferentes intervalos de tempo. O resultado final é apresentado na figura 4-15.

O objetivo foi o de determinar, mais uma vez, a Energia de Ativação ( $E_a$ ) do pico TL em aproximadamente 275°C e o fator s.

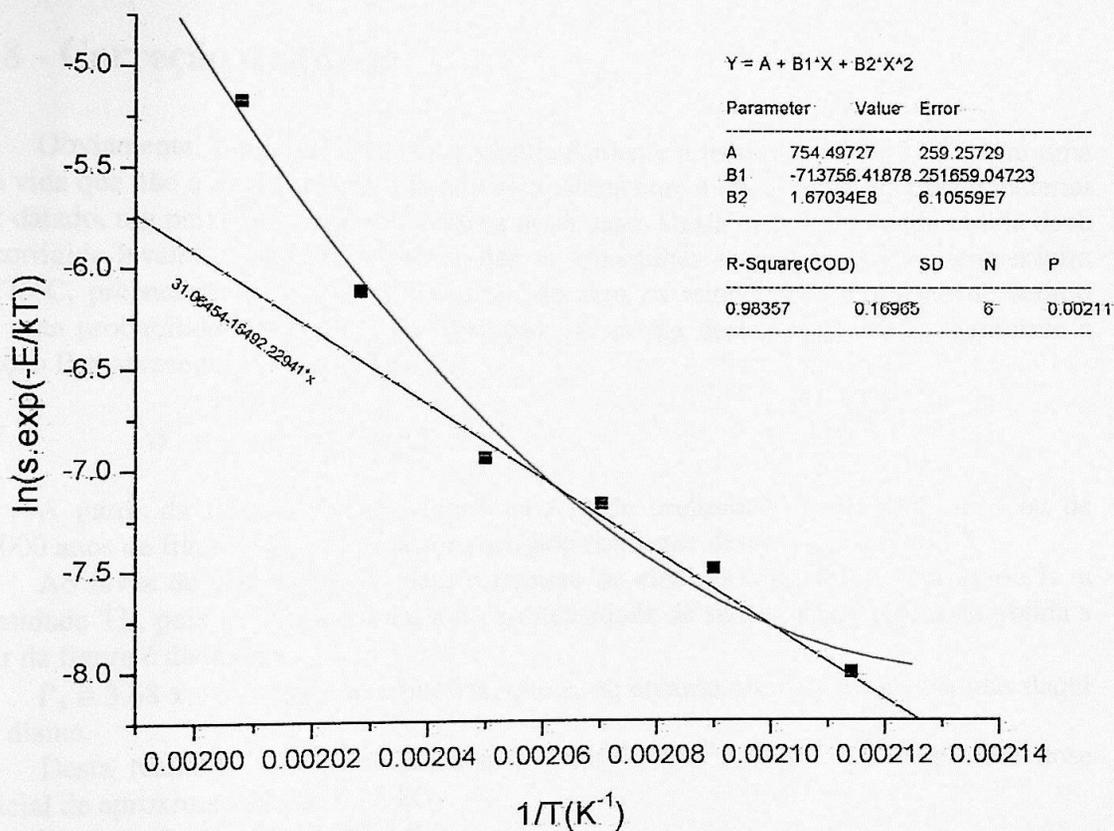


Figura 4-15. Curva para determinação dos parâmetros: energia de ativação ( $E_a$ ) e fator de frequência (s) para a amostra tratada termicamente a 600°C por aproximadamente 40 minutos.

Os resultados obtidos para o fator de frequência (s) e a energia de ativação ( $E_a$ ) foram:

$$\left. \begin{aligned} s &= 3,10 \cdot 10^{13} \text{ s}^{-1} \\ E_a &= 1,60 \text{ eV} \end{aligned} \right\} (B)$$

A obtenção dos parâmetros E e s pelo método de decaimento isotérmico, envolve fatores exponenciais, por isso, na realidade, muito mais pontos são necessários e, não somente 6 na figura 4-14 e 4 na figura 4-15. É surpreendente que os valores de  $E_a$  e s, nos dois casos, não apresentem diferenças muito maiores.

#### IV-8 - Correção da Idade

Obviamente, o pico TL, obtido aproximadamente a temperatura de  $275^\circ\text{C}$  tem uma meia vida que não é muito grande quando comparada com a idade esperada para o material a ser datado, um peixe fóssil da era cretácea neste caso. Desta maneira, a idade obtida deve ser corrigida levando em conta o fato de que as armadilhas correspondentes a temperatura de  $275^\circ\text{C}$ , preenchidas por radiação natural, decaem na temperatura ambiente de acordo com uma probabilidade finita (p) de liberação das cargas destas armadilhas, conforme a equação II-8 apresentada anteriormente:

$$(\tau)^{-1} = p = s \cdot \exp(-E/kT)$$

A partir da figura 4-7, obtivemos uma idade preliminar de 100.000 anos ou de 250.000 anos da figura 4-8, que deve ser corrigida conforme descrito no capítulo 2.

Ao invés de usar a letra n, para o número de elétrons capturados, será usado I, a intensidade TL, pois I é proporcional a n. A intensidade de saturação de saturação obtida a partir da figura é dada por:

$I'_s \cong 3,68 \times 10^3$  unidade arbitrária, que é, no entanto, usada para as medidas daqui para diante.

Desta maneira, podemos calcular  $I = I_s \cdot (1 - e^{-1}) = 2,33 \cdot 10^3$  e a respectiva dose artificial de aproximadamente 0,28 kGy.

Lembrando da equação (II-14),

$$f' \cdot \tau_s' = f \cdot \tau_s$$

temos, o tempo de vida de saturação como sendo  $\tau_s \cong 1,75 \times 10^5$  anos.

Utilizando os resultados obtidos da figura 4-10:  $s = 3,1 \times 10^{13} \text{ s}^{-1}$  e  $E_a = 1,6 \text{ eV}$  podemos determinar o tempo de vida ( $\tau$ ) na temperatura do pico como sendo  $\tau = 7,76 \times 10^6$  anos.

Com este resultado podemos calcular tempo de vida efetivo ( $\tau_e$ ) através da equação (II-7):

$$\tau_e^{-1} = \tau^{-1} + \tau_s^{-1} \Rightarrow \tau_e = 0,17 \times 10^6 \text{ anos}$$

Por outro lado, foi feito o mesmo cálculo com os dados da figura 4-8 obtendo-se:  
 $I_s \cong 3,31 \times 10^4$   
 $I = I_s \cdot (1 - e^{-1}) \cong 2,09 \times 10^4$  e a respectiva dose artificial de aproximadamente 7,50 kGy.  
 $\tau_s \cong 4,70 \times 10^6$  anos  
 $\tau_e = 2,92 \times 10^6$  anos

A equação (3.28) de Ikeya (1993) diz que a intensidade TL da amostra irradiada no laboratório durante o tempo  $t'$ , com uma taxa  $f'$  é dada por:

$$I' = a \cdot f' \cdot \tau'_s \cdot (1 - e^{-t'/\tau'_s}) = I'_s \cdot (1 - e^{-t'/\tau'_s}) \quad (\text{IV-4})$$

A equação (3.32) de Ikeya (1993) dá como intensidade TL acumulada no peixe fóssil, com a taxa anual da radiação natural, porém, já tendo em consideração o decaimento espontâneo do pico TL em 275°C:

$$I_e = a \cdot f \cdot \tau_e \cdot (1 - e^{-t/\tau_e}) = I_{se} \cdot (1 - e^{-t/\tau_e}) \quad (\text{IV-5})$$

Isto mostra que

$$(I_{se}/I'_s) = (a \cdot f \cdot \tau_e / a \cdot f' \cdot \tau'_s) \Rightarrow I_{se} = (f \cdot \tau_e / f' \cdot \tau'_s) \cdot I'_s \quad (\text{IV-6})$$

Com esse valor de  $I_{se}$ , foi construída a curva da intensidade  $I_e$  em função do tempo, usando a vida média efetiva  $\tau_e$ , figura 4-16.

Na figura 4-17 é apresentada em detalhe a intensidade de TL natural ( $I_0 \cong 1,6 \times 10^3$ ) e a idade correspondente de aproximadamente  $2,5 \times 10^5$  anos.

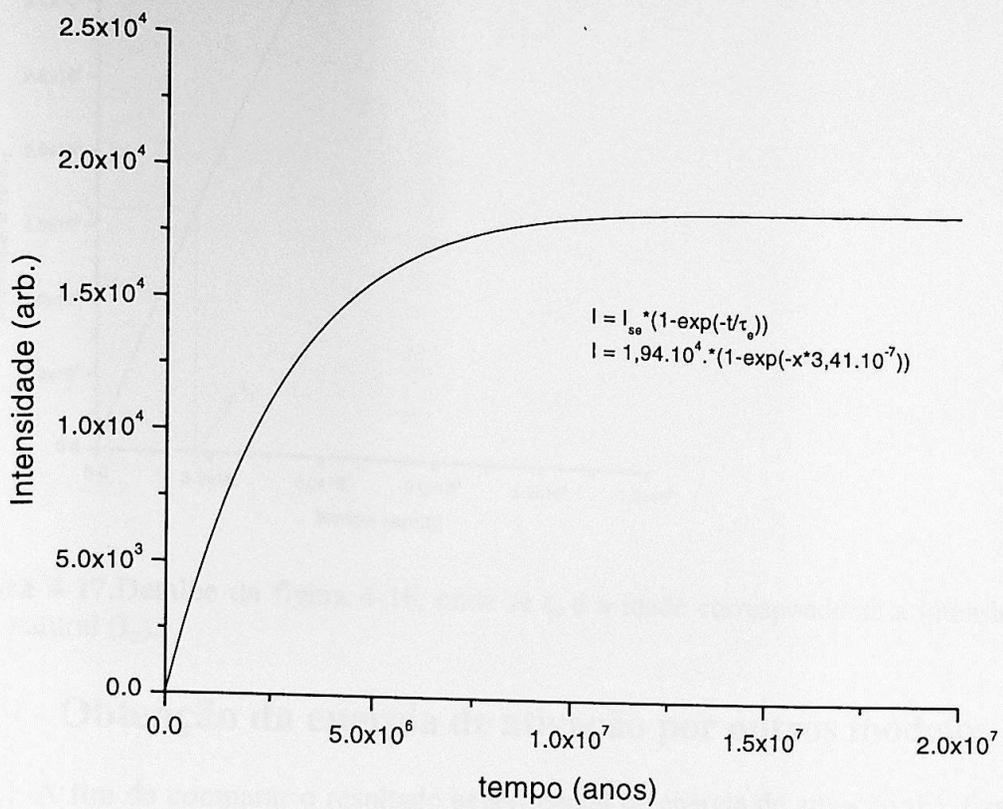
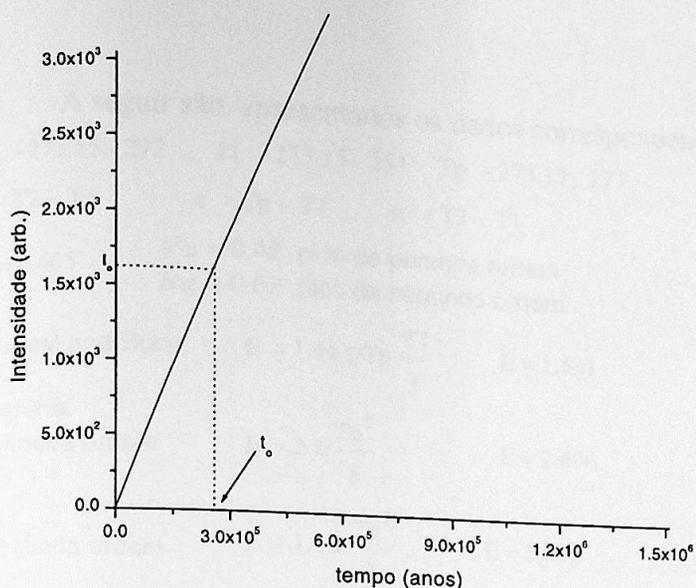


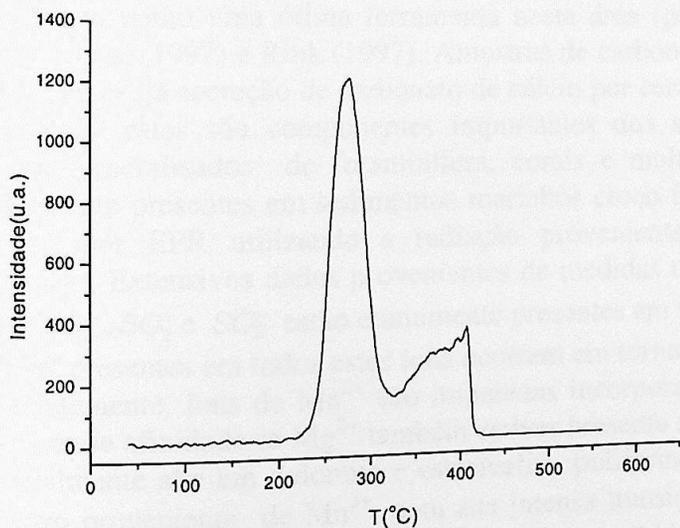
Figura 4-16. Curva teórica da intensidade  $I_e$  vs. tempo em anos.



**Figura 4-17.** Detalhe da figura 4-16, onde se  $t_0$  é a idade correspondente a intensidade de dose natural ( $I_0$ ).

#### IV-9 - Obtenção da energia de ativação por outros modelos

A fim de comparar o resultado experimental da energia de ativação ( $E$ ), fizemos os cálculos usando o método da forma do pico cujos resultados serão apresentados a seguir. Antes, porém fizemos o teste para saber se o pico era de primeira ou segunda ordem. Na figura 4-18 é apresentado o pico estudado no presente trabalho.



**Figura 4-18 - Curva de emissão de TL após pré-aquecimento de  $205^\circ\text{C}$  por 14 minutos.**

A seguir são apresentados os dados correspondentes a meia altura do pico:

$$T_2 := 273.15 + 297 \quad T_1 := 273.15 + 254 \quad T_p := 273.15 + 277$$

$$\delta := T_2 - T_p \quad \tau := T_p - T_1 \quad \omega := T_2 - T_1 \quad k := 8.61 \cdot 10^{-5} \text{ eV/K}$$

$$\frac{\delta}{\omega} = 0.465 \quad \delta/\omega = 0.42 \text{ pico de primeira ordem}$$

$$\delta/\omega = 0.52 \text{ pico de segunda ordem}$$

Dussel and Bube  $E := 1.41 \cdot k \cdot T_p \cdot \frac{T_1}{\tau}$   $E = 1.531$

Luschik  
primeira ordem  $E := 2 \cdot k \cdot \frac{T_p^2}{\delta}$   $E = 2.606$

segunda ordem  $E := 1.7 \cdot k \cdot \frac{T_p^2}{\delta}$   $E = 2.215$

De acordo com o resultado apresentado anteriormente o pico é de primeira ordem. Quanto à energia de ativação percebe-se que a Energia de ativação obtida pela expressão de Dussel e Bube é a que mais se aproxima do cálculo feito na seção III-7.

## IV-10 Medidas de EPR

Desde o trabalho pioneiro de Ikeya (1995) em datação por EPR para calcita em stalagmites, a técnica EPR vem sendo usada para determinar a idade geológica e tem sido aceita como uma ótima ferramenta nesta área (para trabalhos recentes veja : Ikeya (1993), Jonas(1997) e Rink (1997). Amostras de carbonato de cálcio biomineralizados são provenientes da secreção de carbonato de cálcio por certos organismos. Depois da morte do organismo, estes são componentes importantes dos sedimentos da era quaternária. Os tecidos mineralizados de foraminífera, corais e moluscos são conhecidos por estarem amplamente presentes em sedimentos marinhos como fósseis, e podem ser utilizados para datação por EPR utilizando a radiação proveniente dos íons (radicais) sitiados no carbonato. Extensivos dados provenientes de medidas de amostras de calcita mostram que  $CO_2^-$ ,  $CO_3^-$ ,  $SO_2^-$  e  $SO_3^-$  estão comumente presentes em biocarbonatos irradiados. Os sinais de EPR presentes em todos estes íons ocorrem em torno de  $g = 2,00$  (1,997 a 2,016). Muito freqüentemente, íons de  $Mn^{2+}$  são impurezas incorporadas no fóssil calcítico/aragnítico e com grande afinidade se  $Mg^{2+}$  também estiver presente no fóssil. A concentração de  $Mg^{2+}$  é especialmente alta em dolomita e estromalita, poliformas dos carbonatos. Em tais casos o espectro proveniente de  $Mn^{2+}$ , com sua intensa transição central  $1/2 \leftrightarrow -1/2$  tendo uma estrutura hiperfina de sexteto ( $\Delta m_I = 0$ ) e linhas proibidas associadas  $\Delta m_I = \pm 1$ , completam a “máscara” dos sinais dos íons (radicais), e a técnica de EPR não é tão apropriada, Ikeya (1993), para datação.

Godbole e Sastry (1996) têm apresentado um método utilizando a transferência de EPR na saturação, um método desenvolvido por Thomas (1976) originalmente para esclarecer a dinâmica lenta das moléculas em grandes biomoléculas, para delinear completamente a superposição de linhas provenientes de dois diferentes centros paramagnéticos tendo diferentes propriedades de saturação. Ele tem sido demonstrado utilizando  $\text{CaF}_2$  dopado com  $\text{Gd}^{3+}$  e  $\text{U}^{3+}$  e também o centro E' no quartzo. O experimento foi realizado a 35 K, onde a intensidade e o sinal longo de  $\text{U}^{3+}$  apareceu "mascarando" completamente alguns dos sinais provenientes do  $\text{Gd}^{3+}$  e também do centro E' do quartzo. Aqui serão apresentados os resultados da transferência de EPR na saturação obtida a temperatura ambiente, no peixe fóssil, mostrando que os sinais "fracos" provenientes da radiação dos centros induzidos podem ser delineados convenientemente a partir dos sinais bastante intensos de  $\text{Mn}^{2+}$  que mascaram os sinais fracos sob condições normais de operação do espectrômetro EPR. Exceto por um breve relato descrevendo a separação do sinal de OH do sinal do centro E' no quartzo por Rink e Shimoyama (1991), a ST-EPR não tem sido utilizada em datação. Neste foi usada esta técnica e acredita-se que os resultados experimentais presentes vão abrir novas possibilidades de estender os métodos de datação de EPR para aquelas amostras que geralmente são consideradas inadequadas, Ikeya (1993), para a datação por EPR devido a grande concentração de  $\text{Mn}^{2+}$ .

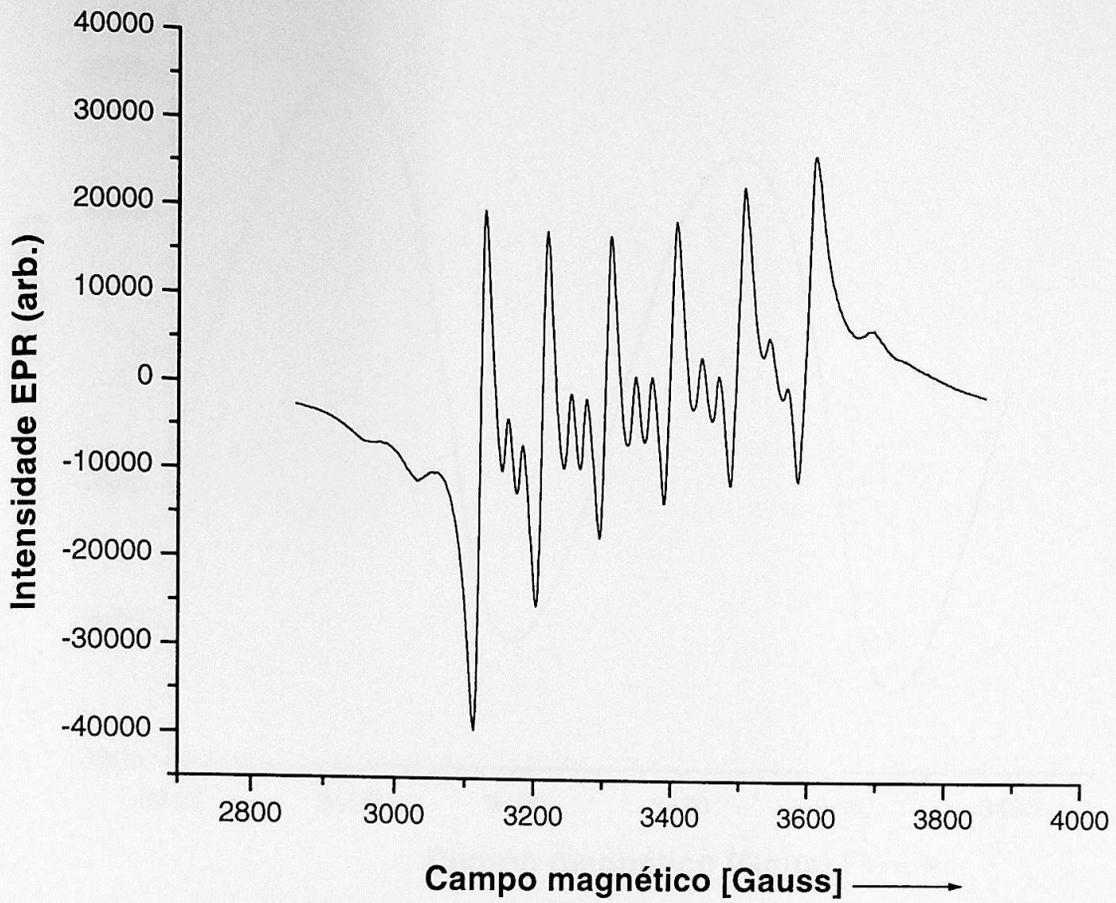
O espectrômetro EPR utilizado é da M/S Bruker (série EMX, com ER041 XG X-band microwave bridge e ER 083 CS magnet power supply). A modulação do campo foi selecionada com sendo 100 kHz. A operação do espectrômetro é totalmente controlada por computador com a possibilidade de escolher o ângulo de fase do detector sensível com referência a fase de modulação de fase do sinal. Nos experimentos de ST-EPR, o sinal é detectado em  $90^\circ\text{C}$  fora de fase, com a potência da microonda fixada aproximadamente na região de saturação. Na temperatura ambiente a potência mais apropriada foi encontrada no intervalo 40-50 mW para a amostra do fóssil de peixe.

A figura 4-19 mostra o espectro EPR (em fase) da amostra de fóssil depois de uma irradiação gama de 15 kGy. O espectro foi obtido a uma potência de microonda de 10mW, onde o sinal proveniente de  $\text{CO}_2^-$  (designado como sinal C na notação de Ikeya) esperado deve ser bastante intenso. A partir do espectro obtido da figura 4-12, pode ser visto que o sinal de  $\text{Mn}^{2+}$  é bastante intenso e não foram detectados sinais provenientes da radiação induzida nos íons (radicais). Na figura 4-18 é mostrada a parte central do espectro de  $\text{Mn}^{2+}$ , que confirma a ausência de sinais provenientes dos íons (radicais). A figura 4-21 mostra a mesma amostra sob a condição de saturação de transferência (potência de 50 mW e fora de fase para detecção).

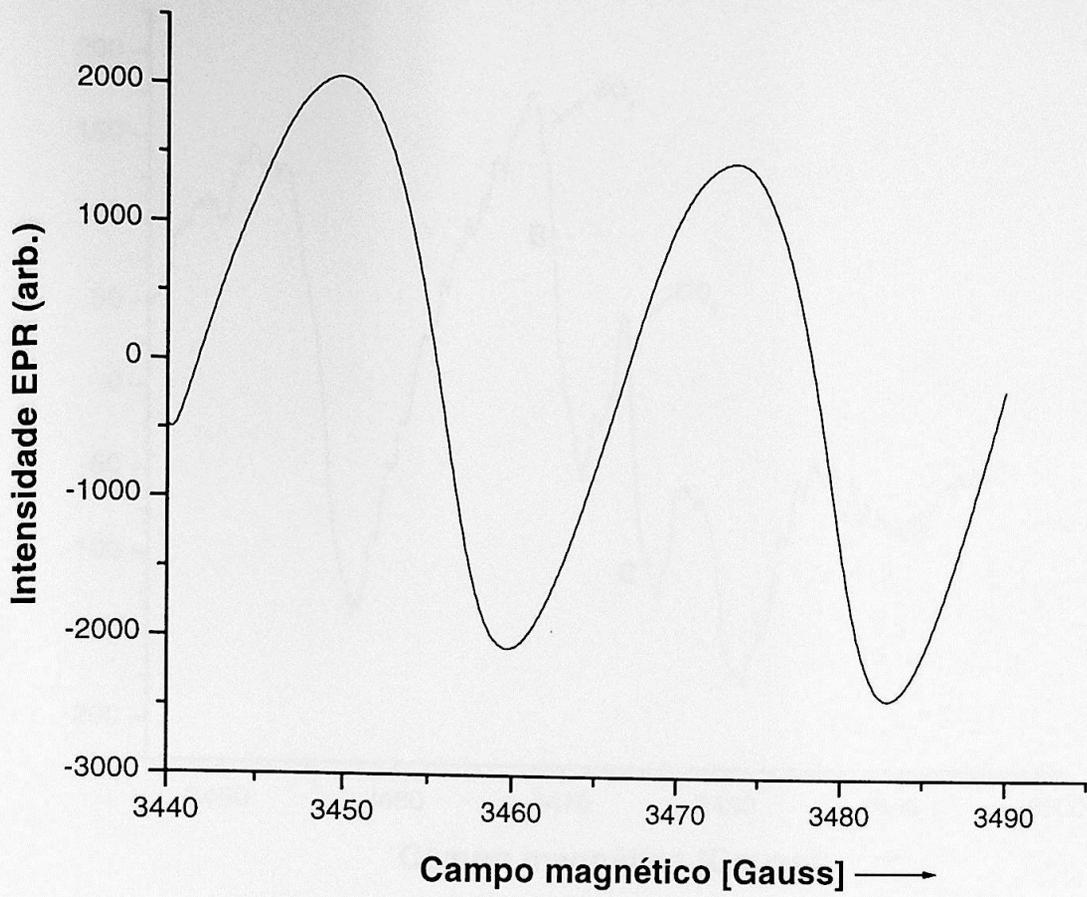
É bastante claro a partir desta figura que novas linhas aparecem entre as linhas proibidas de  $\text{Mn}^{2+}$  ( $\Delta m_I = \pm 1$ ), exatamente os mesmos valores de g, como foi reportado por uma série de trabalhos de Ikeya (1993) e Rink (1997). A linha identificada pela letra B em  $g = 2,004$ , é relativamente larga quando comparada com a linha C em  $g = 2,000$ . Baseado em trabalhos anteriores os sinais B e C são atribuídos a  $\text{SO}_3^-$  e o  $\text{CO}_2^-$  dinâmico respectivamente. A figura 4-20, apresenta o espectro ST-EPR de uma amostra depois de um tratamento térmico de  $600^\circ\text{C}$  antes da irradiação gama. Esta figura mostra que o sinal C desaparece nas amostras tratadas termicamente. O  $\text{CO}_2^-$  dinâmico é descrito como sendo

estabilizado pela água presente na amostra e que ele desaparece também em tratamentos térmicos segundo Ikeya (1993). De qualquer maneira, a ausência do sinal C, depois do tratamento térmico suporta a tese da relação entre C e  $CO_2^-$  dinâmico (radical). Este sinal é descrito como sendo apropriado para datação. A intensidade dos sinais varia linearmente com a dose, e foi mais fácil seguir a forma do sinal (C) em doses menores. A figura 4-23 dá a dependência da intensidade do sinal e estima a dose natural acumulada. O resultado final foi obtido como sendo uma média em três diferentes "alíquotas" da amostra. A dose residual média é de  $(11.5 \pm 0.5)$  kGy. Tomando a taxa de dose média na área onde o fóssil foi encontrado como sendo 1,6 mGy/a, a idade geológica como sendo  $(7 \pm 1)$  Ma.

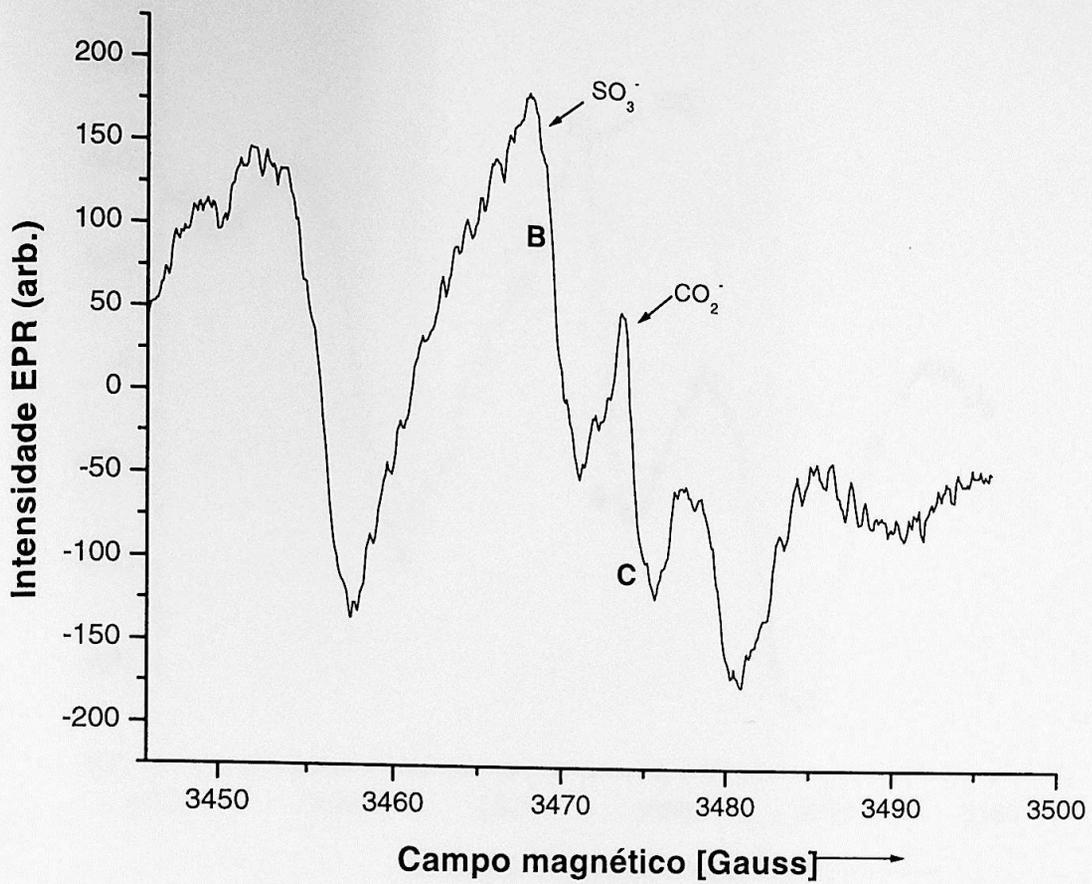
Em resumo, o presente demonstra, que as medidas ST-EPR à temperatura ambiente podem separar os sinais EPR de radiação dos centros fracos do sinal de intenso das ressonâncias de  $Mn^{2+}$ . O espectro ST-EPR pode ser usado para medidas de datação corretas.



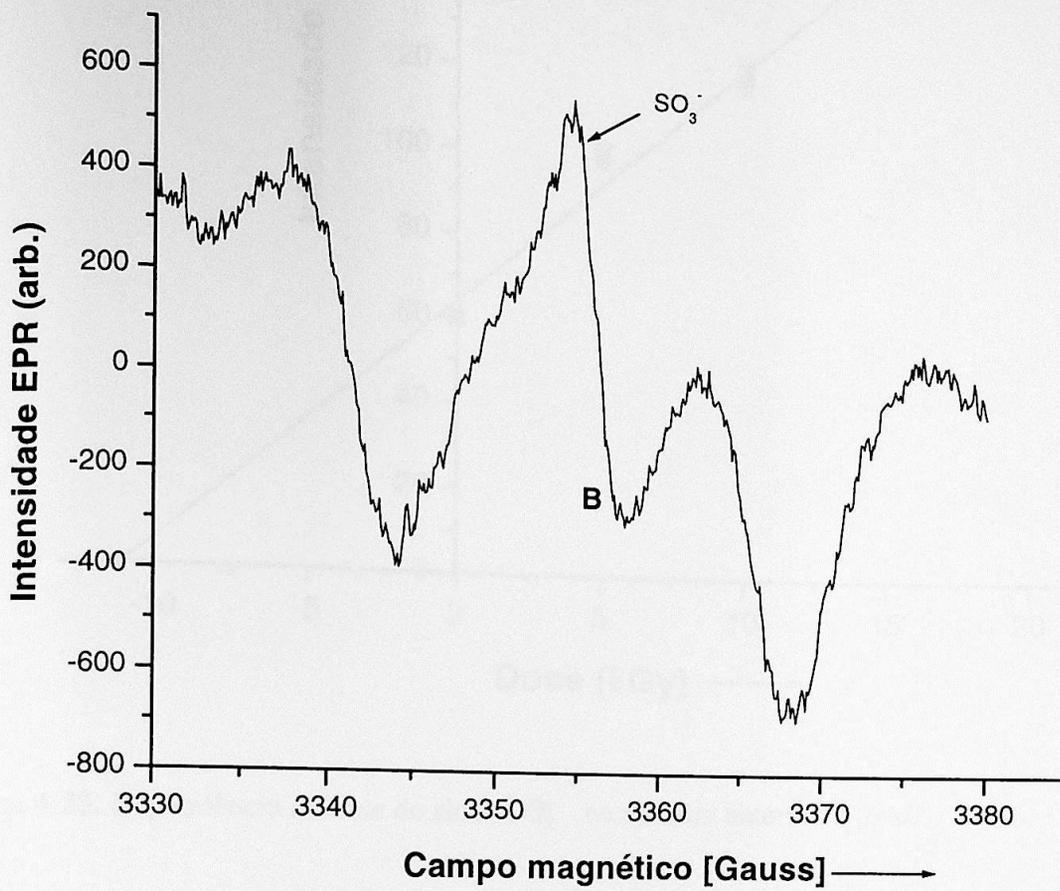
**Figura 4-19.** Espectro EPR (potência: 10 mW) da camada central do peixe fóssil irradiada com uma dose de 10kGy. O espectro é típico de  $Mn^{2+}$ , os sinais provenientes dos íons radicais não são observáveis.



**Figura 4-20.** Espectro EPR comum da camada central do peixe fóssil, com uma potência de microonda de 50 mW.



**Figura 4-21.** Espectro ST\_EPR da camada central do peixe. Aparecimento de novas linhas entre as linhas proibidas de  $Mn^{2+}$ .



**Figura 4-22.** Espectro ST – EPR da amostra tratada termicamente. A ausência do sinal proveniente de  $CO_2^-$  (compare com a figura 4-12) pode se notado.

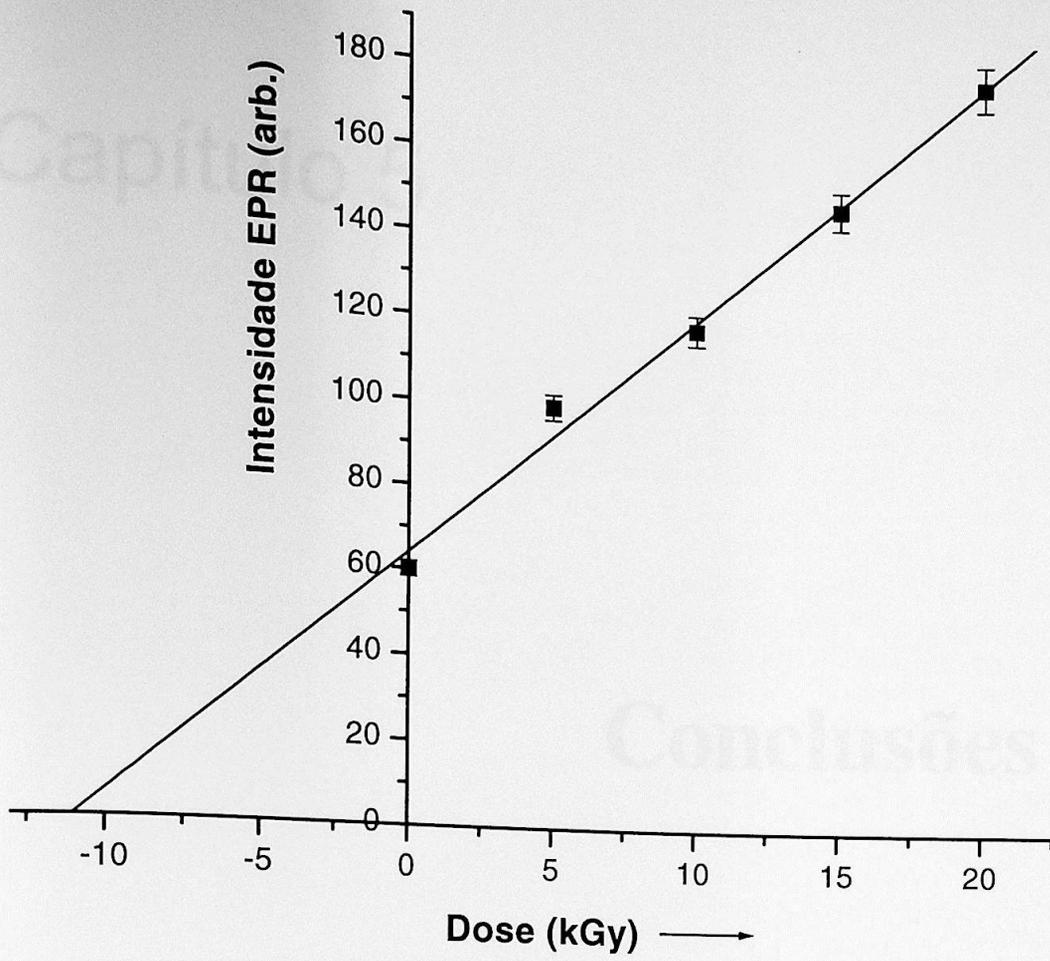


Figura 4-23. Dependência da dose do sinal  $CO_2^-$  na amostra natural do fóssil.

# Capítulo 5

## Conclusões

## Conclusões

No método TL, por irradiação adicional sobre a amostra natural, obteve-se uma idade de cerca de 250.000 anos. O pico TL em torno de 275°C (foi usado, por satisfazer o teste de plateau. Tendo em vista, uma vida média não muito longa deste pico, isto é, que no decorrer do tempo geológico, uma parte do pico poderia ter sido esvaziado espontaneamente a temperatura ambiente, foi usada a equação (3-32) de Ikeya (1993) com pouca variação. A razão está no fato de que, o valor da termoluminescência acumulada (dose natural acumulada) no peixe fóssil aqui usado é muito pequena, da ordem de  $1,6 \times 10^3$  comparada com o valor de TL de saturação de  $3 \times 10^4$  (na unidade dada pelo aparelho, isto é, arbitrária nesse sentido). Matsuoka et al (1984) haviam obtido para outra amostra de peixe fóssil de Santana do Cariri – CE, um valor de TL natural cerca de 100 vezes maior.

Porque a amostra aqui usada, apesar de, aparentemente, ser de mesma origem, apresentou um valor pequeno de TL natural, não há explicação, por não ser conhecida a história dessa amostra, embora seja possível que ela tenha sido exposta ao ambiente quente de Santana de Cariri, durante longuíssimos anos. De fato, como foi mencionando no capítulo 4, essas amostras são encontradas próximo à superfície do solo, em particular, muitas delas diretamente expostas ao sol durante o dia.

Posteriormente, foi estendida a medida de intensidade TL para doses adicionais de 5 kGy a 100 kGy, figura 4-8. As curvas de emissão apresentaram, então, a altura do pico TL em 360°C crescendo como uma função monotônica da dose de radiação, como mostra a figura 4-9. A extrapolação dessa até o eixo das doses dá uma  $Dac \cong 9,4$  kGy, e a idade do peixe fóssil foi estimada em cerca de 6 Ma.

Na tentativa de aplicar a equação (3.32) de Ikeya (1993) para o pico TL em 275°C; foi feita uma série de decaimento isotérmico e, daí o cálculo da energia de ativação  $E$  e o fator de frequência  $s$ . Foram obtidos  $E = 1,60$  eV e  $s = 3,10 \times 10^{13} \text{ s}^{-1}$ .

A meia vida deste pico TL na temperatura ambiente ( $T = 300$  K) foi calculada de  $(\tau)^{-1} = s \cdot \exp(-E/kT)$  obtendo-se  $\tau \cong 7,76 \times 10^6$  anos. Com o valor de  $\tau_s$  (meia vida da curva experimental de laboratório, obtida com taxa de irradiação de  $f' = 5,19$  kGy/h) e o valor de  $\tau$ , foi obtida a curva de crescimento da termoluminescência acumulada no peixe fóssil, descontando o decaimento espontâneo do pico TL de 275°C, a qual está plotada na figura 4-16. Como a TL da amostra natural é cerca de  $1,6 \times 10^3$ , obtém-se uma idade aproximadamente 250.000 anos, praticamente sem a correção esperada. Aparentemente, o valor pequeno de TL da amostra é a causa. Porque esse valor é tão pequeno, resta continuar investigando.

Essa correção não foi aplicada ao pico TL em 360°C, o que ficará como um trabalho futuro.

Em relação ao uso de EPR, vale mencionar que, a amostra aqui investigada, contém teor relativamente elevado de  $Mn^{2+}$ , o espectro normal EPR é dominado pelo sinal de  $Mn^{2+}$ . Usando a técnica de “saturation transfer – EPR”, isto é, alta potência de microonda que satura o sinal de  $Mn^{2+}$  e, registrando o sinal com 90° de fase, o sinal radical  $CO_2^-$  torna-se visível. Com doses de radiação na região de kGy, foi possível obter a curva (reta) de intensidade do sinal  $CO_2^-$  em função da dose, cuja extrapolação ao eixo negativo da

dose forneceu a dose acumulada de cerca de 10 kGy, obtendo-se uma idade de cerca de 7 Ma.

Porque essa diferença entre as idades obtidas por pico TL em 275°C e por EPR?" Não se encontrou uma explicação. Se o centro paramagnético for diferente do do centro TL, sendo o primeiro muito estável na temperatura ambiente, é possível ter perdido pouco sinal comparado com a perda TL acumulada no pico em 275°C; mas, comparável com a perda TL acumulada no pico em 360°C.

É necessário examinar esse particular ponto usando outro peixe fóssil, além de reexaminar a determinação experimental da energia de ativação e fator de frequência s, tanto do pico TL em 275°C com em 360°C, e recalculando a correção sugerida por Ikeya (1993).

# Capítulo 6

## Bibliografía

### Referência bibliográfica

## Bibliografia

- Baffa Filho O. and Mascarenhas S. (1985). ESR Dating and Dosimetry (Ionics, Tokyo) 139 –143.
- Barabas M, Bach A., Mangini A. (1988). An analytical model for the growth of electron-spin-resonance signals. Nuclear tracks an radiation 14: (1-2) 231-235.
- Garlick, G.F. J. and Gibson, A. F., (1948). The electron trap mechanism of luminescence in sulphide and silicate phosphors. Proc. Phys. Soc.,60, 574-90.
- Goslar T. and Hercman H.(1988). TL and ESR dating of speleothems and radioactive disequilibrium in the uranium series, Quat. Sci. Rev. 7,423.
- Ikeya M. (1982). Electron-spin of petrified woods for Geological age assessment, JPN J. Appl. Phys 2 21, (1) L28-L30 1982.
- Ikeya M. (1986). Dating and Age Determination of Biological Materials, ed. Zimmerman M.R. & Angel S. L., Croom Helm, London.
- Ikeya M. (1993). New Application of Electron Spin Resonance: Dating, dosimetry and Microscopy, World Science Publ. Co. Ltd, Singapore.
- Ikeya M. (1995). Dating a stalactite by electron paramagnetic resonance” Nature 255, 4-8-50.

- Ikeya M. and Ohmura K (1983), Comparison of electron-spin-resonance ages of corals from marine terraces with C-14 and Th-230-U-230 ages, Earth Planet Sc. Letter 65, (1) 34-38.
- Ikeya M., Baffa Filho O. and Mascarenhas S.(1984). J.speleol. Soc. Japan 9, 58.
- Itoh N. (1972). Crystal Lattice Defects 3, 115.
- Lapraz D. and Iacconi P. (1976), Some luminescent and optical properties of synthetic calcite single-crystals, Phys. Stat. Sol. A 36, (2) 603 – 616.
- Lyono R.G. & Brennan B.J. (1991) Nucl. Tracks 18, 223.
- M. Jonas “Concepts and Methods of ESR Dating” - Radiation Measurements 27,(1997) 943-973
- M. Matsuoka, U. E. Takatohi, S. Watanabe and T. Nakajima (1984). TL dating of fish fossil from Brazil” Radiation Protection Dosimetry, 6 (1984) 185 – 188.
- McKeever S. W. S.(1985), Thermoluminescence of Solids, Cambridge University Press, Cambridge.
- Maniatis Y., Mandi V. (1992). Electron-paramagnetic signals and effects in marble induced by working, J. Appl. Phys. 71, (10) 4859-4867 May 15.
- Matsuoka M. (1992) – Propriedades dosimétricas do quartzo natural brasileiro e suas aplicações na geocronologia - Tese para a obtenção do título de Livre-Docente apresentada ao Instituto de Física da USP.

- Matsuoka M., Takatohi U. E. and Watanabe S. (1984) – Rad. Prot. Dosimetry 6, 185.
- Medlin W.L. (1959), Thermoluminescent properties of calcite, J Chem. Phys. 30, (2) 451-458.
- Medlin W.L.(1963), Emission centers in thermoluminescent calcite, dolomite, magnesite, aragonite and anhydrite, J. Opt. Soc. Am. 53, (11) 1276-&.
- Medlin W.L.(1963), Thermoluminescence in quartz, J. Chem. Phys. 38, (5) 1132-&.
- Miki T. and Ikeya M. (1978), Thermoluminescence and ESR dating of Akiyoshi stalactite, JPN J. Appl. Phys. 17, (9) 1703-1704.
- Randall J.T. and Willkins M.H.F.(1945a), Phosphorescence and electrons traps. I. The study of distribution, Proc. Roy. Soc. (London), A184, 366.
- Randall, J.T. & Wilkins, M.H.F.(1945b). The phosphorescence of various solids, Proc. Roy. Soc. (London), A184, 390.
- Rink W. J. and Shimoyama Y. (1991). Improved detection of EPR signals used in quartz dating, Ancient TL, 9, 33 – 36.
- Saunders D. F., Morehead F.F. and Daniels F. (1953). A convenient source of gamma radiation, J. Am. Chem. Soc, 75, 3096.
- Saunders D.E.(1953)-Bull. Am. Ass. Petrol. Geologist. 37,114

- S. V. Godbole and M. D. Sastry (1996). A simple method for delineation of overlapping line in the EPR of centers of differing  $T_1$  : A case study using  $\text{CaF}_2$  codoped with  $\text{Gd}^{3+}$ ,  $\text{U}^{3+}$ , *Journal of Magnetic Resonance*, A 122, 78 –80.
- Serway R. A. and Marshall S. A. (1967a). Electron spin resonance absorption spectra of  $\text{CO}_3^-$  and  $\text{CO}_3^{3-}$  molecule-ions in irradiated single – crystal calcite, *J. Chem. Phys.* 46, 1949
- Serway R. A. and Marshall S. A. (1967b). Electron spin resonance absorption spectrum of orthorhombic  $\text{CO}_3^-$  molecule-ions in irradiated single – crystal calcite, *J. Chem. Phys.* 47, 868
- Takatohi U.E. (1988) – Propriedades termoluminescentes da calcita de fóssil de peixe da bacia de Araripe – CE; Dissertação de Mestrado apresentada ao Instituto de Física da USP.
- Tatumi S.H. (1987) – Datação de estalagmite e estalactites da Caverna do Diabo-SP, pelos métodos da Dosimetria Termoluminescente (DTL) e ESR; Dissertação de Mestrado apresentada ao Instituto de Física da USP
- Tatumi S.H. (1993) – Estudo das propriedades termoluminescentes e dos centros paramagnéticos da aragonita; Tese de doutoramento apresentada ao Instituto de Física da USP.
- Thomas D. D., Dalton L. R., and Hyde J. S. (1976). Rotational diffusion studied by passage saturation transfer electron-paramagnetic resonance, *J. Chem. Phys* 65 (1976) 3006 – 3024.
- Visocekas R., Ceva T., Marti C., Lefauchaux F. and Robert M. C, (1976). Tunneling processes in afterglow of calcite, *Phys. Status Solid A* 35, (1) 315-327.

- W.J.Rink (1997). Electron Spin Resonance (ESR) Dating and ESR applications in quaternary Science and Archaeometry, Radiation Measurements , 27 975-1025.
- Watanabe S. and Pretti W. L. (1984) – Rad. Prot. Dosimetry 6, 197.
- Wintle A. G. (1978). Canad. J. Faith Sci. 15, 1977.
- Yokoyama Y., Nguyen H. V., Quaegebeur J.P. and Poupeau G. (1982). Eletron-spin resonance dating of Tautavel mans site, Comptes Rendus de L Academie des Sciences Serie II, 294: (12) 759-764.
- Zeller E. J.(1954),Congress. Geol. Compt. 19<sup>th</sup> Session, Olyiers 1952, 365.
- LIMA J. F. (1991) -Tese de doutoramento sobre “Mecanismo de termoluminescência da calcita” apresentada ao Instituto de Física da USP.