

ALEXANDRE MALTA ROSSI

ESTUDO POR RESSONÂNCIA PARAMAGNÉTICA ELETRÔNICA (RPE) E
TERMOLUMINESCÊNCIA (TL) DOS DEFEITOS CRIADOS PELA RADIAÇÃO
IONIZANTE EM CALCITAS NATURAIS. APLICAÇÃO À GEOCRONOLOGIA

TESE DE

DOUTORADO

CENTRO BRASILEIRO DE PESQUISAS FÍSICAS

RIO DE JANEIRO - 1987

Aos meus pais,
Cleo e Heliette,
pela compreensão e amor.

Aos meus filhos,
Pedro e André,
pelo contagiante exemplo
de entusiasmo e vida.

AGRADECIMENTOS

Aos professores Jacques A. Danon e Gerard Poupeau pela sugestão do tema e orientação deste trabalho de Tese.

À professora Alice Rivera pelo estímulo e discussões sobre o trabalho.

Ao professor Coriolano M. Dias Neto, do Instituto de Geociências da USP pelos seus ensinamentos em Geologia e Espeleologia.

Aos professores Ney Vernon Vugman e Anibal Caride pelos ensinamentos na técnica de RPE, tão importantes na minha formação científica.

Ao professor George Bemski pelo seu grande apoio e compreensão durante meu trabalho no Laboratório de RPE do CBPF.

A Ricardo Rossi, Luiz Carlos Bertolino, Emílio Zuleta e Marta Telles pela importante colaboração em várias fases deste trabalho.

Aos Engenheiros Alexandre Mello e Ismar Thomaz Jabur, e ao professor José Eugênio Rangel Marins pelo auxílio na parte de instrumentação.

Ao professor Renato Debrize do Instituto de Radioproteção e Dosimetria do Rio de Janeiro, pelas irradiações na fonte de ^{60}Co .

Ao professor Adilson Curtis, do Instituto de Química da PUC do Rio de Janeiro, pelas análises químicas das amostras por Absorção Atômica.

Ao professor Augusto Batista, do Instituto de Energia Nuclear do Rio de Janeiro, pelas análises das amostras por Difração de Raios-X.

A Ronaldo Marques, João de Almeida sobrinho e Vanda Regina Ribeiro pelas irradiações no Acelerador Linear do CBPF.

À Helena de Souza Ferreira, pela datilografia deste trabalho e à Maria da Conceição Franco da Silveira, pela confecção dos desenhos.

Ao professor Raimundo Braz Filho, da Universidade Federal Rural do Rio de Janeiro, pelo estímulo à pesquisa.

À professora Maria do Socorro Silvino, da Universidade Federal Rural do Rio de Janeiro, por sua importância na minha formação na área de Físico-Química, por seu apoio e carinho.

A todos os amigos e colegas que me estimularam durante este trabalho.

À direção do CBPF-CNPq pelo incentivo à implantação no Departamento de Matéria Condensada e Espectroscopia de linhas experimentais de pesquisa na área da Geofísica Nuclear.

RESUMO

A radiação natural α , β , γ e os raios cósmicos produzem, em minerais, centros paramagnéticos muito estáveis à temperatura ambiente. Em 1978, Ykeya utiliza esses centros como geocronômetros e desenvolve um método de datação por RPE para materiais geológicos. Neste trabalho fazemos uma avaliação sobre essa metodologia aplicada a calcitas do Quaternário e discutimos os problemas, que dificultam a determinação da idade geológica.

Verificamos que os espectros de RPE de pó de calcitas na região de datação são bem mais complexos que os sugeridos na literatura. Medidas em monocristais revelam que a radiação β^- e γ produz nesses materiais duas espécies paramagnéticas isotrópicas, h_3 ($g = 2.0007$) e h_1 ($g = 2.0056$), e cinco com simetria axial e ortorrômbica, associadas a grupos CO_3^{--} , CO_2^- e provavelmente a CO_3^- . Destes resultados foi possível interpretar o espectro de pó na região de datação.

Estudamos a influência do tratamento químico, mecânico e da luz na estabilidade destas espécies à temperatura ambiente assim como o comportamento destes centros frente à dose de irradiação. Amostras de estalagmites da gruta de Arago (Tautavel-França) foram medidas por RPE e Termoluminescência e os resultados obtidos foram comparados com os de grupos internacionais que estudaram aquele sítio. Verificamos que a espécie h_3 e o pico de $280^\circ C$ da TL são os mais indicados para a datação e que a dose geológica determinada a partir deles são semelhantes.

Estudos sobre a estabilidade térmica das espécies h_3 e

h_1 revelam que o processo de redistribuição $h_3 \rightarrow h_1$, de primeira ordem, proposto por Yokoyama não é, geralmente, seguido. A metodologia desse autor para a determinação da dose de irradiação acumulada (D_T) é então discutida criticamente e dessa avaliação sugerimos que as idades obtidas por Yokoyama para os níveis estalagmíticos de Tautavel estão, provavelmente, superestimadas.

Experiências de aquecimento isotérmicos foram realizadas, e delas concluímos que a vida média (τ) da espécie h_3 utilizada na datação pode variar muito de amostra para amostra. Na estalagmite YC62 da gruta de Arago obtivemos um valor para $\bar{\tau}$ de 4.7×10^6 anos (a 15°C) com uma energia de destruição do defeito h_3 de 1,48 eV. Na estalagmite da caverna de Santana a meia vida de h_3 é de $4,8 \times 10^4$ anos (a $\bar{\tau} = 15^\circ\text{C}$) com uma energia de redistribuição de 1,33 eV. Estes resultados sugerem que nem todas as amostras calcáreas podem ser datadas por RPE. Por esta razão propomos que as datações devem ser precedidas de uma verificação da estabilidade térmica dos defeitos utilizados como geocronômetros.

S U M Á R I O

	<u>Pág.</u>
AGRADECIMENTOS	111
RESUMO	iv
INTRODUÇÃO	1
<u>PARTE I</u> - OS PRINCÍPIOS DA RESSONÂNCIA PARAMAGNÉTICA ELETRÔNICA (RPE) E DA TERMOLUMINESCÊNCIA (TL) E SUA APLICAÇÃO À GEOCRONOLOGIA DE MATERIAIS CALCÁREOS.	
<u>CAPÍTULO 1</u> - OS PRINCÍPIOS DA RESSONÂNCIA PARAMAGNÉTICA ELETRÔNICA (RPE)	5
1.1 - OS PRINCÍPIOS DA TÉCNICA	5
1.2 - O ESPECTRÔMETRO DE RPE	8
1.3 - SATURAÇÃO COM A POTÊNCIA E RELAXAÇÃO	11
1.4 - FORMA DA LINHA DE RPE E NÚMERO DE SPINS	14
1.5 - INTERAÇÃO HIPERFINA	16
1.6 - O HAMILTONIANO DE SPIN	17
1.7 - ESPECTRO DE RPE DE AMOSTRAS POLICRISTALINAS	20
1.8 - CENTROS PARAMAGNÉTICOS FORMADOS EM MINERAIS E SEUS PARÂMETROS DE RPE	22
<u>CAPÍTULO 2</u> - OS PRINCÍPIOS DA TERMOLUMINESCÊNCIA (TL)	25
2.1 - O FENÔMENO DA TERMOLUMINESCÊNCIA	25
2.2 - O ESPECTRO DE TERMOLUMINESCÊNCIA	27
2.3 - O APARELHO DE TERMOLUMINESCÊNCIA	31
2.4 - A APLICAÇÃO DA TERMOLUMINESCÊNCIA	33
<u>CAPÍTULO 3</u> - GEOCRONOLOGIA POR RPE E TL EM MATERIAIS CALCÁREOS	35
3.1 - A PRODUÇÃO DE DEFEITOS PELA RADIAÇÃO: MECANISMOS	35
3.2 - A CURVA DE VARIAÇÃO DO NÚMERO DE DEFEITOS COM A DOSE DE RADIAÇÃO	36
3.2.1 - Influência da Temperatura	36

3.2.2 - Efeito da Interação Entre os Defeitos	40
3.3 - CÁLCULO DA DOSE ACUMULADA E IDADE POR RPE E TL	41
3.4 - DETERMINAÇÃO DA IDADE	43
3.5 - A DOSE ANUAL	44
3.6 - PROBLEMAS NA DETERMINAÇÃO DA DOSE TOTAL ACUMULADA (D_T)	46
3.7 - DETERMINAÇÃO DA DOSE GEOLÓGICA POR RPE E TL, EM CALCITAS...	50

PARTE II - A CALCITA COMO DOSÍMETRO NATURAL: RESULTADOS EXPERIMENTAIS E DISCUSSÃO.

<u>CAPÍTULO 4</u> - TÉCNICAS E PROCEDIMENTOS EXPERIMENTAIS	52
4.1 - AS AMOSTRAS DE CALCITA: PROCEDÊNCIA E ORIGEM	52
4.2 - PREPARAÇÃO DAS AMOSTRAS: PROBLEMAS GERAIS	54
4.3 - PREPARAÇÃO DAS AMOSTRAS: PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL	57
4.4 - ANÁLISE QUÍMICA DAS AMOSTRAS	59
4.5 - MEDIDAS DE RPE E TL	59
4.6 - IRRADIAÇÕES: PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL	61

<u>CAPÍTULO 5</u> - CARACTERÍSTICAS DO ESPECTRO DE RPE DE CALCITAS NATURAIS. A DOSIMETRIA DA AMOSTRA SP2 POR RPE E TL	64
5.1 - ESPECTRO DE RPE DE PÓ DE CALCITAS NATURAIS	64
5.2 - ESPECTROS DE CALCITAS IRRADIADAS COM RAIOS γ E β^-	69
5.3 - INFLUÊNCIA DO TAMANHO DO GRÃO DO PÓ NO ESPECTRO DE RPE	71
5.4 - A INFLUÊNCIA DO TRATAMENTO QUÍMICO	73
5.5 - COMPORTAMENTO COM A POTENCIA DE MICROONDAS	75
5.6 - A ESTABILIDADE DAS LINHAS DE RPE APÓS A IRRADIAÇÃO	77
5.7 - DETERMINAÇÃO DA DOSE GEOLÓGICA NA AMOSTRA SP2 POR RPE E TL.	79

PARTE III - ESTUDO POR RPE E TL DOS NÍVEIS ESTALAGMÍTICOS DA CAVERNA DE ARAGO EM TAUTAVEL (FRANÇA)

<u>CAPÍTULO 6</u> - A RADIADOSIMETRIA DA CALCITA: ESTUDOS POR RPE E TL DA CAVERNA DE ARAGO EM TAUTAVEL (FRANÇA)	86
6.1 - INTRODUÇÃO	86
6.2 - DESCRIÇÃO DAS AMOSTRAS	88
6.3 - TERMOLUMINESCÊNCIA: PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL	91
6.4 - TERMOLUMINESCÊNCIA: RESULTADOS	91
6.5 - RESSONÂNCIA PARAMAGNÉTICA ELETRÔNICA: RESULTADOS	100
6.6 - CONCLUSÕES SOBRE OS RESULTADOS DE RPE E TL	114

<u>CAPÍTULO 7</u> - O MÉTODO DE YOKOYAMA PARA DETERMINAÇÃO DA DOSE GEOLÓGICA..	117
7.1 - EXPOSIÇÃO DO MÉTODO	117
7.2 - UMA PRIMEIRA AVALIAÇÃO DO MÉTODO DE YOKOYAMA	119
7.2.1 - A Dosimetria das linhas h_1 e h_3 e dos Picos de 280°C e 350°C nas Amostras YC26, YC18 e YC62	119
7.2.2 - O Método de Yokoyama e a Dosimetria de uma Calci ta Jovem	119
 <u>PARTE IV</u> - A ESTABILIDADE TÉRMICA DOS DEFEITOS PARAMAGNÉTICOS CRIADOS PELA RADIAÇÃO EM CALCITAS	
<u>CAPÍTULO 8</u> - A ESTABILIDADE TÉRMICA DOS DEFEITOS h_3 E h_1	123
8.1 - INTRODUÇÃO: LOCALIZAÇÃO DO PROBLEMA	123
8.2 - O COMPORTAMENTO TÉRMICO DAS LINHAS h_3 E h_1 EM CALCITAS : RESULTADOS EXPERIMENTAIS E DISCUSSÃO	126
 <u>CAPÍTULO 9</u> - A VIDA MÉDIA DO DEFEITO PARAMAGNÉTICO h_3 NAS AMOSTAS YC62 E SPI	135
9.1 - EXPERIÊNCIAS DE AQUECIMENTOS ISOTÉRMICOS: PROCEDIMENTO GERAL	135
9.2 - EXPERIÊNCIAS DE AQUECIMENTOS ISOTÉRMICOS: PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL	136
9.3 - CINÉTICA TÉRMICA DO DEFEITO h_3 NA AMOSTRA YC62	140
9.4 - CINÉTICA DA AMOSTRA SPI: RESULTADOS E DISCUSSÃO	157
 <u>PARTE V</u> - AS ESPÉCIES PARAMAGNÉTICAS INDUZIDAS EM MONOCRISTAIS DE CAL- CITA DO QUATERNÁRIO POR IRRADIAÇÃO COM RAIOS β E γ : A INTER- PRETAÇÃO DO ESPECTRO DE PÓ DESTES MATERIAIS.	
<u>CAPÍTULO 10</u> - A INTERPRETAÇÃO DO ESPECTRO DE RPE DE MONOCRISTAIS DAS CALCITAS SANTA BÁRBARA (SB) E SANTANA (SPI) IRRADIADAS COM RAIOS β	168
10.1 - INTRODUÇÃO	168
10.2 - AS ESPÉCIES PARAMAGNÉTICAS FORMADAS EM MONOCRISTAIS DE CALCITA	169
10.3 - A ESTRUTURA DA CALCITA	171
10.4 - CONDIÇÕES EXPERIMENTAIS	173
10.5 - RESULTADOS E DISCUSSÃO	175
10.6 - A INTERPRETAÇÃO DO ESPECTRO DE PÓ DE CALCITAS DO QUATER- NÁRIO: CONSEQUÊNCIAS NA GEOCRONOLOGIA POR RPE	188

<u>CAPÍTULO 11</u> - CONCLUSÕES E PERSPECTIVAS	191
11.1 - CONCLUSÕES	191
11.2 - PERSPECTIVAS DA DATAÇÃO DE MATERIAIS GEOLÓGICOS POR RPE.	197
<u>BIBLIOGRAFIA</u>	199

INTRODUÇÃO

Desde o seu aparecimento, nos fins dos anos 40, a Resonância Paramagnética Eletrônica (RPE) tornou-se rapidamente uma das técnicas fundamentais para o estudo da estrutura de moléculas e íons, como também, dos efeitos criados pela radiação ionizante. Neste sentido, verificou-se, através da RPE, que certos sólidos isolantes e semicondutores acumulavam defeitos de forma estável podendo, por isto, ser utilizados como dosímetros naturais. Em 1967, Zeller sugeriu que a RPE fosse aplicada à datação geológica ⁽⁵⁵⁾.

A idéia de utilizar, em geocronologia, as danificações "permanentes" produzidas, em minerais, pela radioatividade natural e os raios cósmicos, não é nova. Já nos anos 50, foram feitas tentativas de datar minerais tais como zircões e olonitas utilizando-se as danificações da rede cristalina causadas pelo recuo dos átomos durante o processo de desintegração α (Pellas 1964) ⁽⁵⁶⁾. Estas tentativas foram logo abandonadas devido a dificuldades metodológicas e em virtude do desenvolvimento, nos anos 60, de outros métodos geocronológicos, agora clássicos, como o do K-Ar, U-Pb, Rb-Sr (Faure 1960) ⁽⁵⁷⁾.

Apesar dos progressos ocorridos nesses métodos isotópicos, não foi possível datar, durante as décadas de 60 e 70, o Quaternário. Este período é de importância fundamental não apenas pelo início (± 2.5 milhões de anos) dos ciclos climáticos, com alternância (± 100.000 anos) de fases glaciais e intergla

ciais, como também pelo surgimento do homem.

Preocupações com as variações temporais atuais do meio ambiente e suas influências sobre a biosfera resultaram, nos últimos 10 anos, no desenvolvimento de inúmeros métodos de investigação sobre esse período, principalmente na área de geocronologia.

É neste contexto que os princípios de datação utilizando as propriedades dosimétricas dos minerais foram retomados. Primeiramente, nos anos 60, com a Termoluminescência, que firmou-se definitivamente como método de datação de cerâmicas nos anos 70 (Fleming 1976) ⁽²⁰⁾, e de materiais geológicos, no início dos anos 80 (Aitken 1986) ⁽⁵⁸⁾.

Curiosamente a proposta de Zeller, em 1967, de usar a RPE na datação ficou esquecida até 1975 quando, no Japão, Ikeya iniciou as primeiras tentativas neste sentido ⁽²¹⁾. De 1975 a 1978 Ikeya, praticamente sozinho, publicou vários trabalhos de datação em diferentes tipos de materiais, tais como: estalactites, ossos e dentes fósseis, além de conchas ^(28,29,31). Segundo ele, este método permitia a datação de todo o período do Quaternário. A partir de então, diversos laboratórios internacionais de RPE iniciaram trabalhos sobre a aplicação dessa técnica em datação. Foi nessa época que, na França, iniciou-se um programa de cooperação internacional que tinha como objetivo a comparação, por diferentes métodos, de datações de materiais arqueológicos e paleontológicos encontrados em grutas, ambientes mais favoráveis à concentração e conservação de fósseis e artefatos culturais. Para esse trabalho foi escolhido a "Caune d'Arago" perto da aldeia de Tautavel (França). Esta gruta possui uma importância paleontológica muito grande, porque foi encontrado, no seu

interior um crânio de Homo Erectus, em excelente estado de conservação.

Os resultados deste estudo comparativo, publicado em 1981 (de Lumley e Labeiry 1981) ⁽³⁸⁾ mostraram discordâncias entre as idades obtidas por diferentes técnicas, especialmente entre a RPE e a TL.

Essas diferenças entre as idades das amostras de Tautavel revelaram divergências na metodologia utilizada nessas datações, o que deu origem a um debate internacional entre grupos que trabalham com essas técnicas (Yokoyama 1982, Skinner 1983) ^(27,45).

Nossa participação neste debate centrou-se na avaliação da metodologia da datação por RPE e TL, que será o assunto deste trabalho. Os materiais escolhidos foram calcitas formadas no Quaternário, provenientes de concreções calcáreas de grutas (espeleotemas) como estalactites e estalagmites. As amostras utilizadas foram da caverna de Tautavel, estudadas também por outros grupos, assim como calcitas de grutas brasileiras.

Na primeira parte deste trabalho (Capítulos 1 a 3), fazemos um resumo dos princípios das técnicas de RPE e TL e das suas aplicações à geocronologia de materiais calcáreos. Na segunda parte (Capítulos 4 e 5) discutimos nossos resultados sobre as propriedades dosimétricas dos defeitos criados pela radiação ambiental e de laboratório, em calcitas. A seguir, nos Capítulos 6 e 7, aplicamos o método de datação por RPE e TL às amostras de Tautavel e comparamos nossos resultados com os de outros grupos. A metodologia de Yokoyama para o cálculo da dose geológica é, então, discutida.

Nos Capítulos 8 e 9 estudamos o equilíbrio térmico das

espécies paramagnéticas que são utilizadas como geocronômetros, e fazemos medidas da meia vida destas espécies. No Capítulo 10 investigamos a natureza das espécies paramagnéticas, formadas por irradiação em monocristais de calcita, e identificamos estas espécies no espectro de pó das mesmas amostras.

Encerramos o trabalho destacando as conclusões mais importantes que obtivemos e fazendo considerações sobre as perspectivas futuras da aplicação da RPE e TL na geocronologia.

PARTE I

OS PRINCÍPIOS DA RESSONÂNCIA PARAMAGNÉTICA ELETRÔNICA (RPE)
E DA TERMOLUMINESCÊNCIA (TL) E SUA APLICAÇÃO À
GEOCRONOLOGIA DE MATERIAIS CALCÁREOS

CAPÍTULO 1

OS PRINCÍPIOS DA RESSONÂNCIA PARAMAGNÉTICA ELETRÔNICA (RPE)

1.1 - OS PRINCÍPIOS DA TÉCNICA

Nos últimos 20 anos a Ressonância Paramagnética Eletrônica (RPE) tem sido muito utilizada na Mineralogia, Geoquímica e mais recentemente na Geocronologia. Através dela pode-se distinguir íons de impurezas, radicais livres e defeitos na rede cristalina de minerais, assim como obter informações sobre a valência, coordenação, ligação química, simetria local e posição estrutural destes complexos. A RPE fornece também dados sobre a rede cristalina do mineral, tais como distribuição de densidade eletrônica, campo cristalino, iônica e covalência⁽¹⁾.

A irradiação de minerais ampliou o potencial da RPE à mineralogia e à geoquímica porque, através dela, pôde-se transformar íons de impurezas e defeitos, originalmente diamagnéticos, em centros paramagnéticos. Na metade dos anos 70 a RPE começou a ser aplicada à geocronologia. Defeitos paramagnéticos muito estáveis à temperatura ambiente (meia vida de ordem de 10^8 anos), criados pela radiação natural, foram utilizados para datação de minerais^(2,3).

A técnica de RPE é utilizada para estudar sistemas paramagnéticos como átomos e moléculas com número ímpar de elé -

trons, íons com camadas eletrônicas incompletas, defeitos em sólidos, radicais livres e elétrons de condução em metais e semicondutores⁽⁴⁾. Em minerais estes centros paramagnéticos são geralmente elétrons "presos" a íons da rede cristalina. A cada um destes íons paramagnéticos associa-se um momento magnético dado por:

$$\mu_e = -\beta_e (\underline{L} + g_0 \underline{S}) \quad (1.1)$$

onde: β_e é o magneton de Bohr ($\beta_e = 9.27 \times 10^{-21}$ erg Gauss⁻¹),
 g_0 vale 2.0023,
 \underline{L} é o momento angular total,
 \underline{S} é o momento de spin total.

Um campo magnético aplicado sobre uma amostra de um mineral fará com que os níveis Zeeman dos íons paramagnéticos, inicialmente degenerados, sejam desdobrados por uma diferença de energia dada por:

$$\Delta E = g\beta_e H_0 \quad (1.2)$$

onde: g é o fator de proporcionalidade entre o campo magnético, H_0 , e a diferença de energia entre dois estados Zeeman consecutivos.

Esta interação entre o momento magnético do íon e o campo externo pode ser expressa através do operador H_{Zeeman} :

$$H_{\text{Zeeman}} = \beta_e H_0 (\underline{L} + g_0 \underline{S}) \quad (1.3)$$

A Figura 1.1 mostra o desdobramento dos níveis Zeeman para um sistema que possui momento angular total, \underline{L} , igual a zero e momento de spin \underline{S} , igual a 1/2.

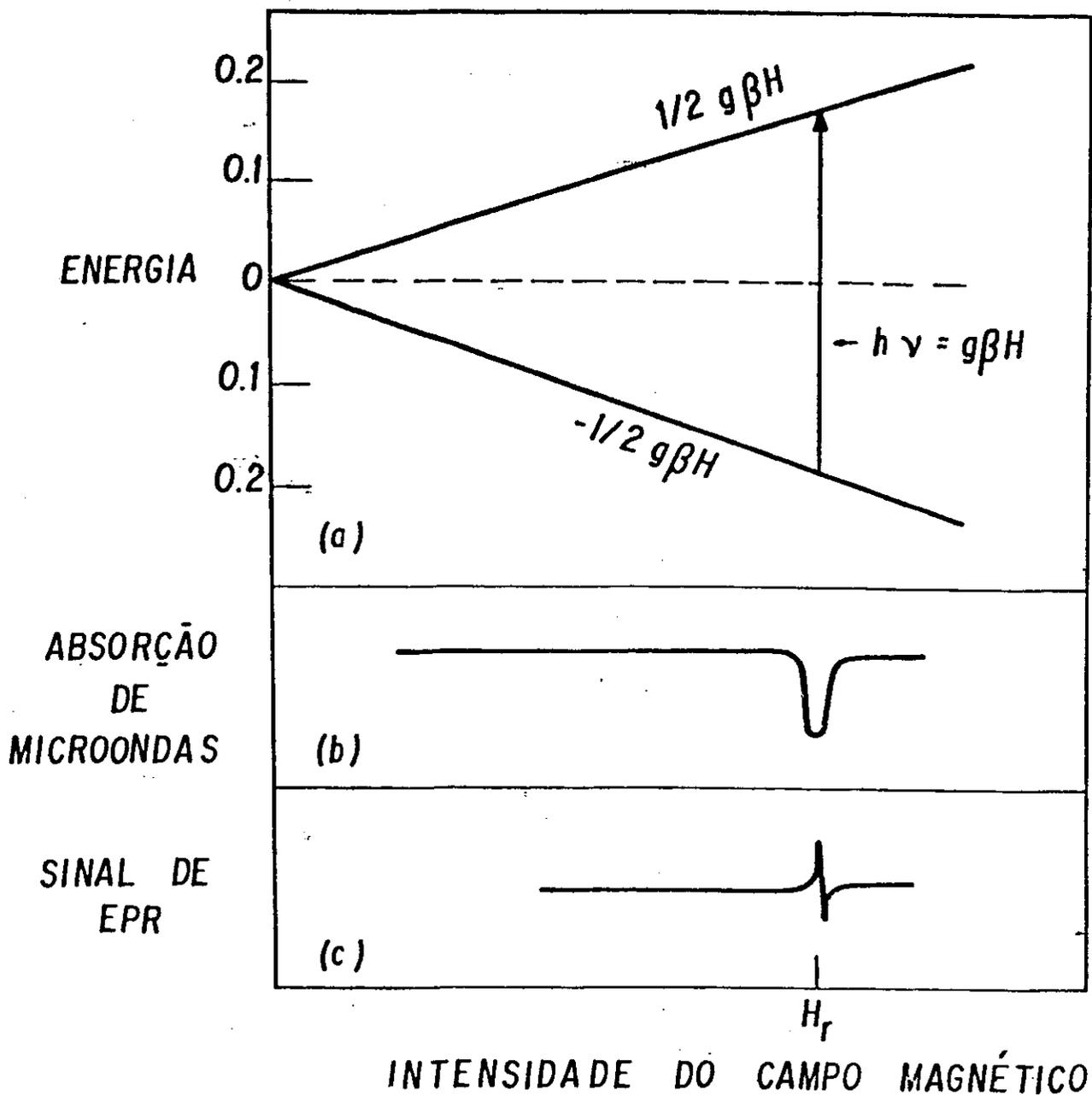


FIGURA 1.1 - Desdobramento dos níveis Zeeman ($S = 1/2$) de um elétron em um campo magnético H .

Submetendo-se então o material paramagnético - sob a ação do campo externo H_0 - à microondas de frequência ν , poderão ocorrer transições eletrônicas entre os níveis Zeeman desde que seja satisfeita a seguinte condição:

$$h\nu = g\beta H_0 \quad (1.4)$$

Esta relação estabelece uma interdependência entre:

1. o campo magnético externo, que separa os estados de generados de spin e estabelece a diferença de energia entre eles;

2. a energia da radiofrequência, que produz as transições eletrônicas entre os estados Zeeman causando com isto, na região da amostra, uma absorção de microondas e o sinal de RPE;

3. o fator g , que define a posição do sinal de absorção de RPE. Seu valor, como será visto mais adiante, está diretamente relacionado com os orbitais moleculares do centro paramagnético e com o campo cristalino produzido pelas vizinhanças.

Os defeitos paramagnéticos de interesse neste trabalho possuem fatores g próximos ao do elétron livre ($g_0=2.0023$). Para frequências de microondas de 9.0 GHz (banda X), o espectro de RPE apresentará absorções na região em torno de 3400 Gauss.

1.2 - O ESPECTRÔMETRO DE RPE

O espectrômetro de RPE ⁽⁵⁾ (Figura 1.2) é constituído, basicamente, por 4 unidades: um eletroímã que produz o campo magné

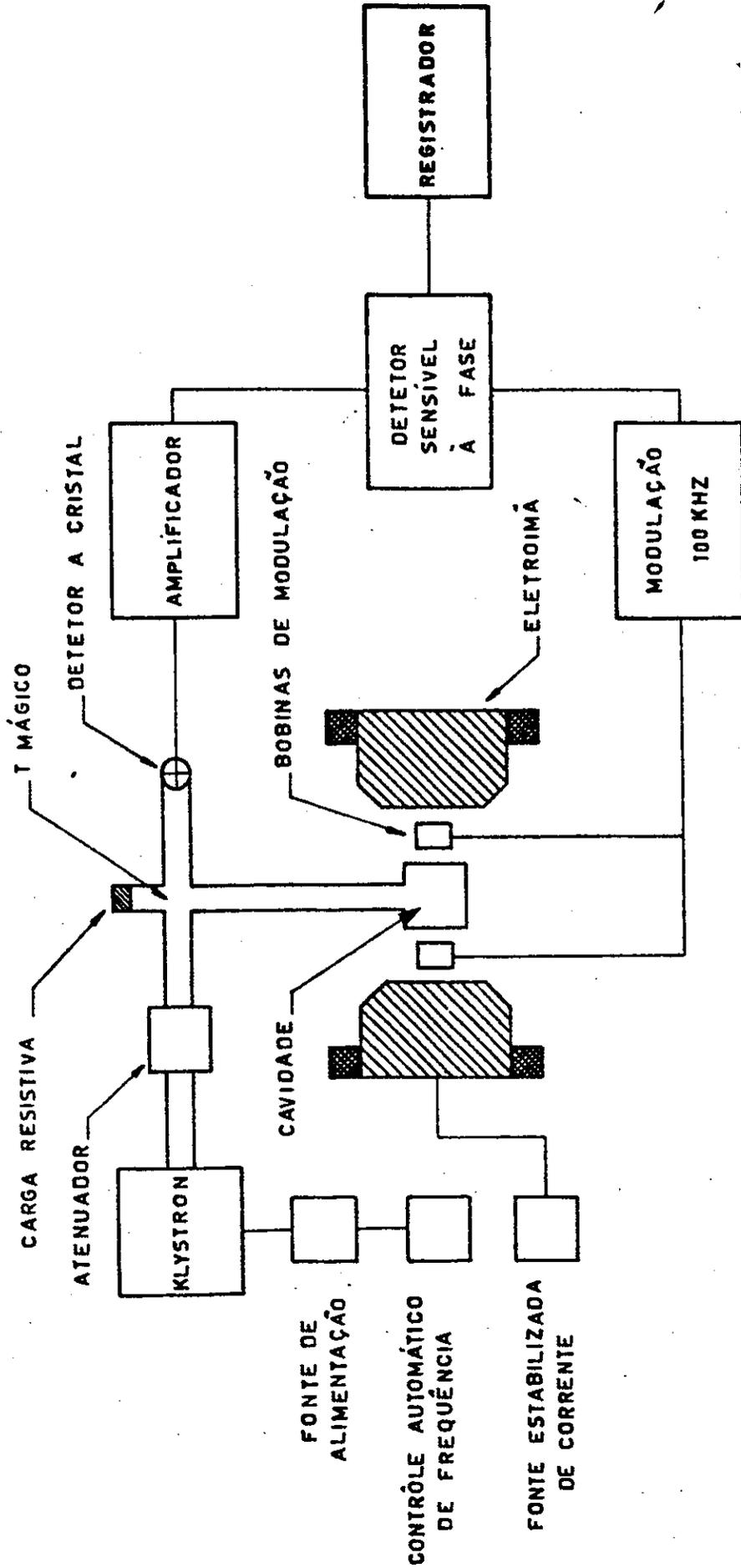


FIGURA 1.2 - Diagrama de Bloco do Espectrômetro de RPE.

tico, uma fonte de microondas que gera o sinal, a cavidade ressonante que contém a amostra e uma unidade que detecta, amplifica, modula e registra o sinal de RPE.

1. Unidade do Campo Magnético: o campo magnético, gerado por um eletroímã, é estabilizado e uniforme na região da amostra. Suas variações podem ser controladas até 10^{-2} Gauss. O controle do campo é feito através de um "probe Hall" ou de NMR.

2. Unidade de Microondas: as microondas são produzidas por uma "klystrone" e estabilizadas por um sistema de controle automático de frequência.

3. Cavidade Ressonante: as microondas geradas pela "klystrone" são conduzidas por um guia de onda até a cavidade ressonante. A energia das microondas é então acumulada em ondas estacionárias produzidas na cavidade. O sinal é então amplificado por um fator de 10^2 a 10^4 . A amostra é colocada no centro da cavidade ressonante em uma posição tal que o campo magnético da radiação seja máximo e o campo elétrico seja mínimo.

4. Unidade de Modulação e de Detecção: para melhorar a relação sinal/ruído, o sinal de absorção é modulado por um campo magnético, H_{mod} . A frequência de H_{mod} pode variar desde 10 KHz até 100 KHz. O sinal modulado é então detectado, em fase, por um detector que atua como retificador de microondas. O sinal resultante é o da primeira derivada da absorção original. Finalmente o sinal é impresso por um registrador.

A modulação de 100 KHz pode trazer dificuldades para a interpretação dos espectros de RPE devido à presença de linhas laterais às de absorção, denominadas de "side bands" (6). Isto acontece quando a largura das linhas de RPE são menores que 50m Gauss.

Nos espectros de RPE de monocristais de calcita pode-se observar estas "side bands" quando se utiliza a modulação de 100 KHz.

1.3 - SATURAÇÃO COM A POTÊNCIA E RELAXAÇÃO

Estando o sistema de spins em equilíbrio termodinâmico com a rede cristalina, e considerando os spins interagindo entre si fracamente, podemos dizer que a razão entre as populações dos níveis Zeeman, N_+ e N_- , (Figura 1.3) segue uma distribuição de Boltzmann:

$$\frac{N_+}{N_-} = e^{-\frac{\Delta E}{kT}} = e^{-\frac{g\beta_e H_0}{kT}} = e^{-\frac{h\nu}{kT}} \quad (1.5)$$

onde ΔE é a diferença de energia entre os níveis Zeeman e T a temperatura.

Para frequências (ν) de 9 GHz e temperatura (T) ambiente a relação (1.5) nos dá um valor de 16×10^{-4} . Ou seja, a razão N_+/N_- é de 0.16%.

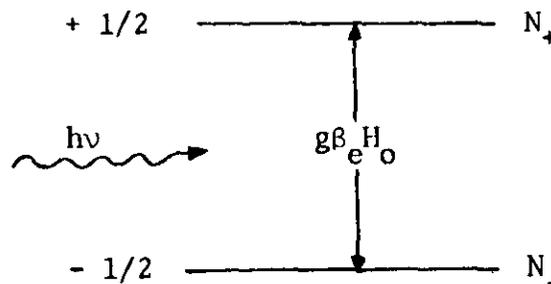


FIGURA 1.3 - Transições eletrônicas entre dois níveis Zeeman ($S = 1/2$).

A absorção de microondas pela amostra induz transições entre os dois estados de spin fazendo com que a razão N_+/N_- tenda à unidade (1). Sendo a probabilidade de ocorrer uma emissão ou uma absorção de energia igual a P, pode-se expressar a variação de população do estado $m_g = -1/2$ com o tempo, através da relação:

$$\frac{dN_-}{dt} = P(N_+ - N_-) \quad (1.6)$$

ou também:

$$\frac{dN_-}{dt} = \frac{1}{2} \frac{dn}{dt} = -Pn \quad (1.7)$$

onde $n = N_- - N_+$ e $N_- + N_+ = N_T$

A diferença de população, n, pode ser então encontrada resolvendo-se a equação diferencial:

$$n = n(0) e^{-2Pt} \quad (1.8)$$

Utilizando-se as equações (1.7) e (1.8), pode-se escrever a expressão da potência absorvida (P_T) pela amostra da seguinte forma:

$$P = \frac{dE}{dt} = (N_- - N_+) Ph\nu \quad (1.9)$$

$$= nPh\nu = Ph\nu n(0) e^{-2Pt} \quad (1.10)$$

De (1.8) e (1.10) conclui-se que a aplicação de

uma radiofrequência sobre o sistema de spins produz uma diminuição exponencial da diferença de população entre os dois estados. O resultado deste fenômeno seria a rápida saturação da linha de absorção de RPE. Isto, no entanto, não ocorre devido aos mecanismos de transferências de energia do sistema de spins para as vizinhanças. Estes mecanismos, denominados de relaxação, mantêm a diferença de população entre os estados de spin em valores que possibilitam a visualização do sinal de RPE. Pode-se destacar dois tipos de relaxação: o de spin-rede e o spin-spin. A relaxação spin-rede provém de flutuações de campos magnéticos próximos ao elétron desemparelhado. Estes campos são gerados por vibrações da rede cristalina e se acoplam ao momento magnético do elétron, produzindo transições de spin. A relaxação spin-rede associa-se um tempo de relaxação, T_1 , que caracteriza a meia vida do processo. Pelo princípio da incerteza $\Delta E \cdot T_1 \geq h/2\pi$ pode-se concluir que a largura de linha da ressonância aumenta à medida que T_1 diminui. Em radicais livres, a influência de T_1 no alargamento da linha é, geralmente, pequena ⁽⁷⁾. Para estes sistemas a relaxação do tipo spin-spin é a mais importante.

A relaxação spin-spin é proveniente da interação do momento magnético do elétron paramagnético com campos magnéticos criados por elétrons e núcleos nas vizinhanças deste. O tempo de relaxação, T_2 , associado a este processo, é também inversamente proporcional à largura de linha.

Os centros paramagnéticos criados pela radiação natural, em materiais calcáreos, se caracterizam por possuírem linhas de RPE com largura, Γ , da ordem de 0.1 Gauss. Este pequeno valor de Γ sugere que os tempos de relaxação nestes centros sejam muito grandes, caracterizando uma pequena interação destes com as vizi-

nhanças e a rede cristalina.

Para separar linhas de ressonância pertencentes a centros paramagnéticos diferentes recorre-se geralmente a medidas de variação do espectro de RPE com a potência de microondas. As linhas que pertencem a uma mesma espécie terão o mesmo tempo de relaxação e, por isto, o mesmo comportamento em relação à variação da potência das microondas.

1.4 - FORMA DA LINHA DE RPE E NÚMERO DE SPINS

As formas características da linha de RPE são: a Gaussiana e a Lorentziana. As formas, analítica e gráfica, destas linhas são mostradas na Figura 1.4.

Quando utilizamos a RPE para a datação de minerais é necessário o conhecimento da função de variação do número de centros paramagnéticos com a dose de radiação. Isto quer dizer que devemos conhecer o número de spins criados pela radiação que estão envolvidos na transição de RPE. Esta medida, no entanto, é difícil de ser realizada com precisão porque envolve o conhecimento dos parâmetros da linha de ressonância assim como de parâmetros das condições experimentais da medida. Como necessitamos, de fato, de valores relativos das concentrações de spins, trabalhamos com a área sob a curva de ressonância. Para linhas gaussianas e lorentzianas estas áreas podem ser calculadas pela expressão abaixo:

$$\begin{aligned} A^{Ia} \text{ DERIV} &= 1.03 y'_m (\Delta H_{pp})^2 && \text{GAUSSIANA} \\ A^{Ia} \text{ DERIV} &= 3.63 y'_m (\Delta H_{pp})^2 && \text{LORENTZIANA} \end{aligned} \quad (1.11)$$

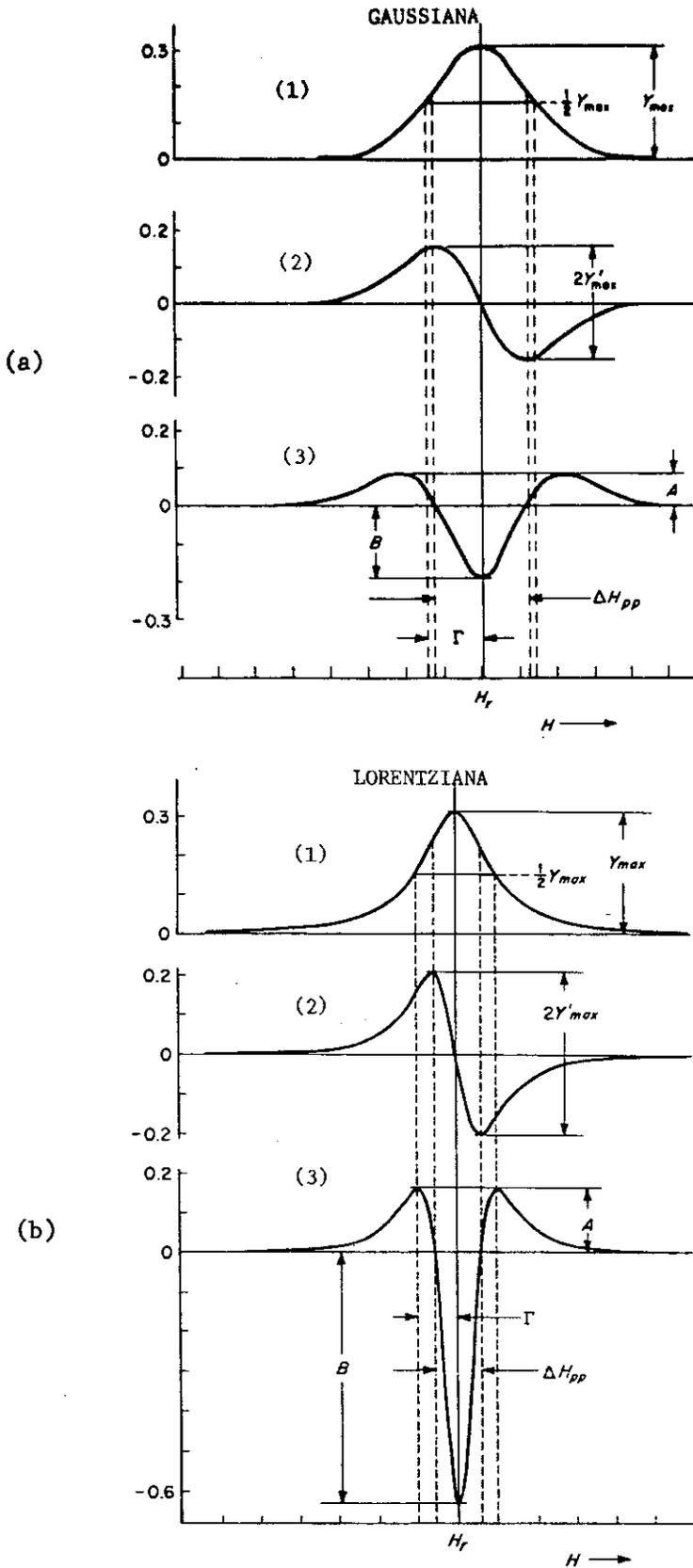


FIGURA 1.4 - Forma da linha de RPE, Gaussiana (1.4a) e Lorentziana (1.4b). (1) Curva de absorção, (2) 1ª derivada, (3) 2ª derivada.

onde y'_m = amplitude da derivada pico a pico;
 ΔH_{pp} = é a largura da linha pico a pico.

Das expressões acima podemos concluir que a razão entre o número de spins de duas ressonâncias, N_1/N_2 , pode ser expressa por:

$$\frac{N_1}{N_2} = \frac{y'_{m1} (\Delta H_{pp})_1^2}{y'_{m2} (\Delta H_{pp})_2^2} \quad (1.12)$$

Quando a forma e a largura da linha entre duas ressonâncias são iguais a relação (1.12) pode ser calculada utilizando apenas as intensidades máximas das linhas.

1.5 - INTERAÇÃO HIPERFINA

Na relação (1.4) consideramos que o momento magnético do elétron interagia somente com o campo magnético externo, resultando num espectro de RPE constituído por uma linha de ressonância. Em geral os espectros de RPE são bem mais complexos devido à existência de outras interações com os elétrons paramagnéticos. A mais frequente é a interação do momento magnético eletrônico com o momento magnético nuclear do seu íon. Esta interação, denominada de hiperfina, pode ser expressa pelo operador ⁽⁸⁾:

$$H_{SI} = S \sum_i \tilde{a}_i \cdot I_i \quad (1.13)$$

onde a_i são as constantes de acoplamentos hiperfinos, I_i os spins.

nucleares e S os spins eletrônicos.

A interação hiperfina desdobra a linha Zeeman em $(2I+1)$ linhas, com mesmo espaçamento. Na Figura 1.5 pode-se observar o desdobramento hiperfino do átomo de hidrogênio no radical $\text{CO}_3\text{-HA}$ em uma espécie paramagnética formada por irradiação, em uma amostra de esmalte de dente ⁽⁹⁾.

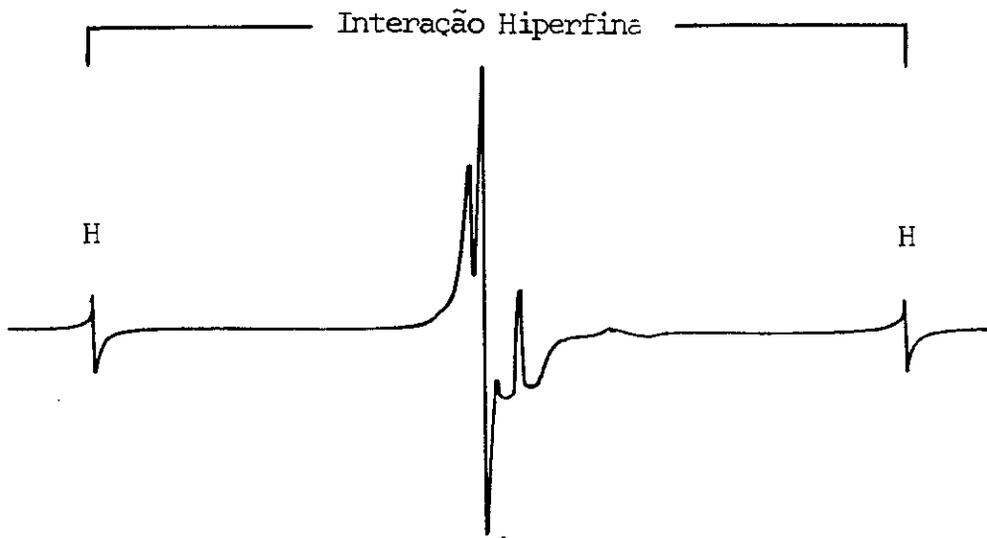


FIGURA 1.5 - Desdobramento hiperfino do átomo de hidrogênio no radical $\text{CO}_3\text{-HA}$ (onde A é a apatita) em amostra de esmalte de dente ⁽⁹⁾.

1.6 - O HAMILTONIANO DE SPIN

A idéia central do Hamiltoniano de Spin, desenvolvida por A. Abragam e Pryce ⁽¹⁰⁾, se baseia na construção de um hamiltoniano magnético dependente somente dos operadores de spin e parâmetros ajustáveis experimentalmente que possua elementos de ma

triz entre estados de spins $|SM_S IM_S\rangle$ proporcionais aos elementos de matriz do hamiltoniano da molécula entre as autofunções spin-orbitais $|\alpha\Gamma M_S \gamma\rangle$ (10) .

$$H_{SPIN} = H_{SPIN} (S^m, I^m) \quad (1.14)$$

$$\langle \alpha\Gamma SM_S \gamma | H_{MOL} | \alpha'\Gamma' S'M'_S \gamma' \rangle = \langle SM_S IM_S | H_{SPIN} | S'M'_S I'M'_I \rangle \quad (1.15)$$

Para o termo Zeeman e Hiperfino o Hamiltoniano de Spin é escrito da seguinte forma:

$$H_{SPIN} = \beta_e \tilde{H} \cdot \tilde{g} \cdot \tilde{S} + \tilde{S} \cdot \tilde{a} \cdot \tilde{I} \quad (1.16)$$

S é denominado de spin efetivo do íon e seu valor é tirado experimentalmente da degenerescência $\alpha = 2S+1$ do estado fundamental. Para um dubleto de Kramers duas vezes degenerados, $S = 1/2$.

Sendo $|E'\alpha'\rangle$ e $|E'\beta'\rangle$ as duas componentes de um dubleto de Kramers, os valores principais dos tensores do Hamiltoniano de Spin serão dados pelas seguintes expressões (11) :

$$\begin{aligned} g_x &= 2\langle E'\alpha' | L_x + g_0 S_x | E'\beta' \rangle \\ g_y &= 2i\langle E'\alpha' | L_y + g_0 S_y | E'\beta' \rangle \\ g_z &= 2\langle E'\alpha' | L_z + g_0 S_z | E'\alpha' \rangle \\ A_x &= 2\langle E'\alpha' | h_x | E'\beta' \rangle \\ A_y &= 2i\langle E'\alpha' | h_y | E'\beta' \rangle \\ A_z &= 2\langle E'\alpha' | h_z | E'\alpha' \rangle \end{aligned} \quad (1.17)$$

Os fatores g e A são, portanto, tensores 3×3 do tipo:

$$g = \begin{pmatrix} g_{xx} & g_{xy} & g_{xz} \\ g_{yx} & g_{yy} & g_{yz} \\ g_{zx} & g_{zy} & g_{zz} \end{pmatrix} \quad (1.18)$$

$$A = \begin{pmatrix} A_{xx} & A_{xy} & A_{xz} \\ A_{yx} & A_{yy} & A_{yz} \\ A_{zx} & A_{zy} & A_{zz} \end{pmatrix} \quad (1.19)$$

Os elementos do tensor g podem ser determinados experimentalmente a partir de rotações da amostra em relação ao campo magnético, onde θ é o ângulo entre H e o eixo z . O valor de g pode ser escrito como:

Para uma rotação no plano xz :

$$g^2 = g_{xx}^2 \sin^2 \theta + 2g_{xz}^2 \sin \theta \cos \theta + g_{zz}^2 \cos^2 \theta \quad (1.20)$$

Para uma rotação no plano yz :

$$g^2 = g_{yy}^2 \sin^2 \theta + 2g_{yz}^2 \sin \theta \cos \theta + g_{zz}^2 \cos^2 \theta \quad (1.21)$$

Para uma rotação no plano xy teremos:

$$g^2 = g_{xx}^2 \cos^2 \theta + 2g_{xy}^2 \sin \theta \cos \theta + g_{yy}^2 \sin^2 \theta \quad (1.22)$$

Das relações (1.17) pode-se observar que a cada espé -

cie paramagnética estará associado um conjunto de valores g_{xx} , g_{yy} e g_{zz} e que estes estão relacionados diretamente com o orbital molecular do elétron e com a simetria na sua vizinhança.

1.7 - ESPECTRO DE RPE DE AMOSTRAS POLICRISTALINAS

Num pó, os centros paramagnéticos estão orientados aleatoriamente em relação ao campo magnético externo. Todas as orientações são, portanto, igualmente prováveis. Considerando um sistema com simetria axial, $g_{xx} = g_{yy} = g_{\perp}$ e $g_z = g_{\parallel}$, teremos ressonâncias para todos os valores do campo entre H_1 (correspondente a g_{\perp}) e H_2 (correspondente a g_{\parallel}) (4). A Figura 6a mostra a linha de absorção ideal para um sistema com simetria axial (curva cheia). O efeito do alargamento da linha devido às suas ca-

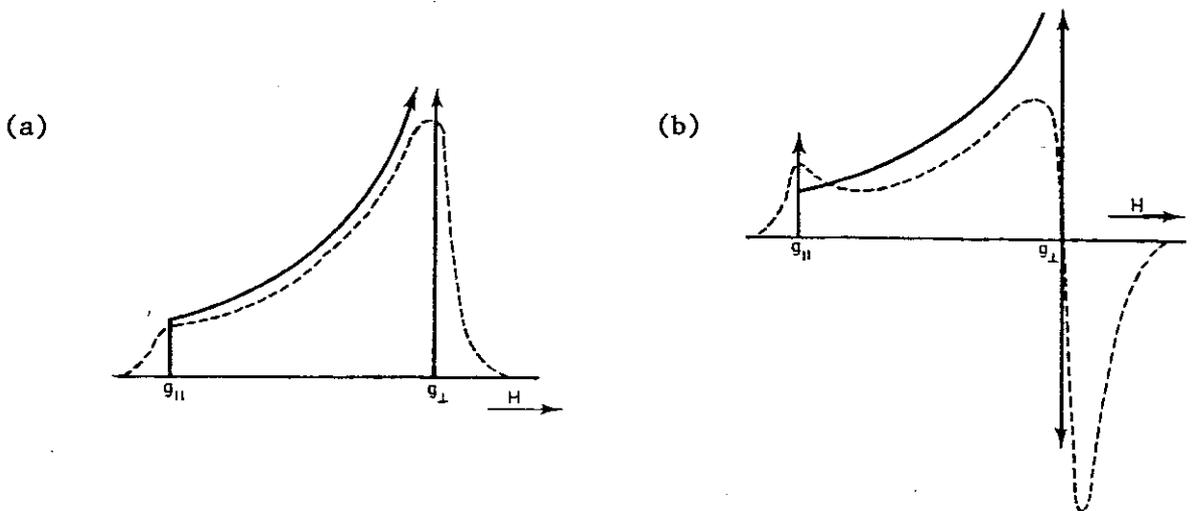


FIGURA 1.6 - Espectro de pó para um sistema com simetria axial. (a) curva de absorção; (b) curva 1ª derivada.

racterísticas Gaussianas é mostrado pela curva pontilhada. Observa-se que g_{\perp} e g_{\parallel} estão situadas nas extremidades da curva envolvente. O espectro da 1ª derivada para um sistema axial é mostrado na Fig. 1.6b.

Para um sistema com simetria ortorrômbica, $g_{xx} \neq g_{yy} \neq g_{zz}$, a forma da linha ideal e a que resulta do alargamento gaussiano é mostrada na Figura 1.7 a e b. A curva de absorção possui um máximo num dos valores principais de g . Os outros valores principais de g situam-se próximo às extremidades da curva.

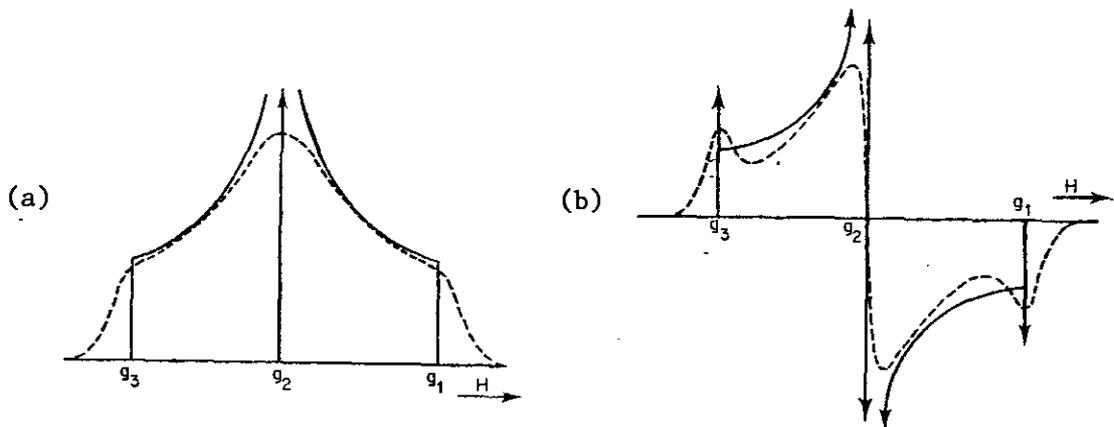


FIGURA 1.7 - Espectro de p̄ com simetria ortorrômbica. (a) curva de absorção ; (b) curva 1ª derivada.

Na Figura 1.8 podemos observar o espectro de RPE de p̄ de um grupo CO_2^- em uma amostra de MgO (12).

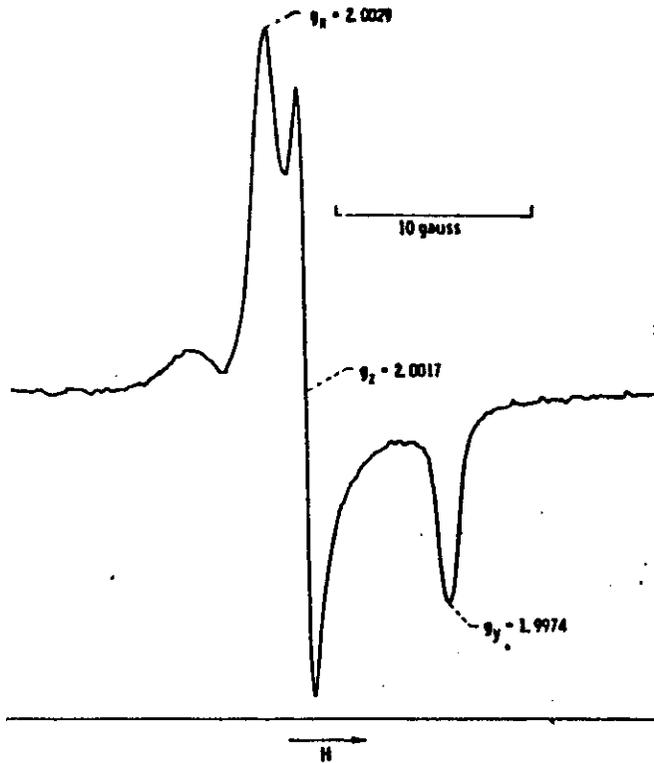


FIGURA 1.8 - Espectro de p \ddot{o} do CO_2^- em MgO .

1.8 - CENTROS PARAMAGNÉTICOS FORMADOS EM MINERAIS E SEUS PARÂMETROS DE RPE

Os Centros paramagnéticos observados por RPE em minerais podem ser agrupados em cinco tipos:

1. Elétrons armadilhados por vacâncias aniônicas ou centros F.
2. Elétrons ou buracos armadilhados por impurezas catiônicas.
3. Buracos armadilhados por anions próximos a um defeito.
4. Buracos armadilhados por oxigênio ou estruturas contendo O^- como SiO^-Al .

5. Elétrons ou buracos armadilhados por radicais inorgânicos.

A Tabela 1.1 nos dá alguns exemplos destes centros em minerais e a Tabela 1.2 nos mostra alguns parâmetros medidos por RPE, fator g e A, de radicais estudados em minerais (1).

a)	Elétrons armadilhados por vacâncias aniônicas										
$n = 1$	$F = \text{center}$	$F^+ = \alpha$	F^-								
2	$F_2 = M$	F_2^+	F_2^-								
3	$F_3 = R$	F_3^+	F_3^-								
4	$F_4 = N$										
	X										
b)	Elétrons ou buracos armadilhados por cátions										
s^1	$H^+ Li^+ Na^+ Mg^+ Ca^+ Be^{2+} Pb^{3+}$										
p^1	$Tl^+ Pb^+$										
d^1	$Ti^{3+} V^{4+} Cr^{3+} Mn^{2+} Y^{2+} Zr^{3+} Nb^{4+} Mo^{5+} Hf^{3+} Ta^{4+} W^{5+} \dots$										
d^{n+1}	$Fe^+ \rightleftharpoons Fe^{2+} \rightleftharpoons Fe^{3+} \rightleftharpoons Fe^{4+}; Ni^+ \rightleftharpoons Ni^{2+} \rightleftharpoons Ni^{3+} \dots$										
$d^{10}s^1$	$Cu^0 Ag^0 Zn^+ \dots$										
f^{n+1}	$TR^+ \rightleftharpoons TR^{2+} \rightleftharpoons TR^{3+} \rightleftharpoons TR^{4+}$										
c)	Buracos armadilhados por ânions										
p^3	$O^- S^- Se^- Te^- F^0 (F^- + F^0 = F_2^-) Cl^0 (Cl_2^-) Br^0 (Br_2^-) I^0$										
d)	Elétrons armadilhados por radicais inorgânicos										
AB ₁₁	BO ₂ ⁻	CO ⁻	SiO ⁻	NO	PO	AsO	SO ^{+a}				ClO ^d
13							SO ⁻	O ₂ ⁻	S ₂ ^{-1c}		
15								O ₂ ²⁻	S ₂ ³⁻		
15								F ₂ ⁻	Cl ₂ ⁻		
AB ₂ 17	BO ₂ ²⁻	CO ₂ ⁻	SiO ₂ ⁻	NO ₂	PO ₂	AsO ₂	SO ₂ ²⁻				
19				NO ₂ ⁻	PO ₂ ⁻	AsO ₂ ⁻	SO ₂ ⁻	O ₃ ⁻	S ₃ ⁻		ClO ₂
AB ₃ 23	BO ₃ ⁻	CO ₃ ⁻	SiO ₃ ⁻	NO ₃	PO ₃	AsO ₃	SO ₃ ^{+b}				
25		CO ₃ ²⁻	SiO ₃ ²⁻	NO ₃ ⁻	NO ₃ ⁻	AsO ₃ ⁻	SO ₃ ⁻	O ₄ ⁻	S ₄ ⁻		ClO ₃
27								O ₄ ²⁻	S ₄ ²⁻		
AB ₄ 31	BO ₄ ⁻		SiO ₄ ²⁻	NO ₄ ⁻	PO ₄ ⁻	AsO ₄ ⁻	SO ₄ ⁻				
33			SiO ₄ ²⁻	NO ₄ ²⁻	PO ₄ ²⁻	AsO ₄ ²⁻	SO ₄ ²⁻				
MB ₄	VO ₄ ²⁻	CrO ₄ ²⁻	MnO ₄ ²⁻		WO ₄ ²⁻						

TABELA 1.1 - Centros do tipo elétron-buraco em minerais e compostos inorgânicos. (1)

- a - Elétrons armadilhados por vacâncias aniônicas.
- b - Elétrons ou buracos armadilhados por cátions.
- c - Buracos armadilhados por ânions.
- d - Elétrons armadilhados por radicais inorgânicos.

Radical	Mineral	$g_x(g_1)$	g_y	$g_z(g_2)$	$A_x(A_1)$	A_y	$A_z(A_2)$	Nu- cleus
O ⁻	Apatite(970)	2.0012	—	2.0516	7.0	—	0.3	F ¹⁹
	Fluorite(877)	2.0016	—	2.0456	53.7	—	15.0	F ¹⁹
	Microcline(945)	2.0043	2.0070	2.0555	9.2	9.2	4.5	Al ²⁷
O ₂ ⁻	Zeolite(926)	2.0046	2.0090	2.057	—	—	—	—
O ₂ ²⁻	Fluorite(877)	2.0042	2.0090	2.0180	—	—	—	—
	Anhydrite(885)	2.0029	2.0262	2.0122	6.3	4.9	4.9	Y ⁸⁹
O ₃ ⁻	Anhydrite(875)	2.0056	2.0144	2.0140	—	—	—	—
CO ₃ ²⁻	Calcite(984)	2.0013	—	2.0031	171.22	—	111.33	C ¹³
	Calcite(883)	2.0055	2.0194	2.0132	—	—	—	—
CO ₂ ⁻	Calcite(948)	2.0016	1.9973	2.0032	141	145	182	C ¹³
SO ₄ ⁻	Baryte(976)	2.003	2.016	2.071	—	—	—	—
SO ₃ ⁻	Celestine(871)	2.003	—	2.005	—	—	—	—
SO ₂ ⁻	Anhydrite(871)	2.0058	2.0092	2.0022	—	—	—	—
S ₂ ⁻	Baryte(871)	3.972	—	0.42	—	—	—	—
S ₃ ⁻	Lazurite(951)	2.005	2.036	2.046	—	—	—	—
SiO ₄ ⁴⁻	Zircon(995)	2.0020	—	2.0007	457	—	420	Si ²⁹
SiO ₃ ³⁻	Zircon(995)	2.062	2.004	2.003	(19)	—	—	Si ²⁹
SiO ₂ ²⁻	Zircon(995)	2.004	1.9993	2.0048	218	168	168	Si ²⁹
SiO ₃ ⁻	Sheelite(902)	2.001	2.011	2.017	(10)	—	—	Si ²⁹
SiO ₂ ⁻	Zircon(995)	1.9920	1.9960	2.005	202	168	161	Si ²⁹
PO ₄ ³⁻	Phenakite(898)	2.002	—	2.001	1230	—	1095	P ³¹
PO ₃ ²⁻	Apatite(970)	2.0010	2.0010	2.0010	608	444	459	P ³¹
PO ₂ ⁻	Calcite(867)	1.996	2.0007	2.0036	45	38	88	P ³¹
PO ₂ ²⁻	Calcite(867)	2.0011	2.0036	2.0045	9.4	4.9	6.6	P ³¹

TABELA 1.2 - Parâmetros de RPE de radicais em minerais (Gauss)⁽¹⁾.

CAPÍTULO 2

OS PRINCÍPIOS DA TERMOLUMINESCÊNCIA (TL)

2.1 - O FENÔMENO DA TERMOLUMINESCÊNCIA

A Termoluminescência é a emissão de luz por um material quando este é aquecido. Para a produção da Termoluminescência são necessárias três condições básicas ⁽¹³⁾:

1. O material deve ser isolante ou semicondutor
2. O material deve ter, durante a sua existência, absorvido energia por exposição à radiação
3. A emissão luminescente é gerada pelo aquecimento do material.

Os princípios físicos que regem a Termoluminescência são os mesmos dos outros processos luminescentes. Dependendo do tipo de radiação utilizada para excitar a emissão luminescente poderemos ter:

- a) - Fotoluminescência - excitação por luz ultravioleta
- b) - Radioluminescência - excitação por radiações nucleares: raios γ , β^- , X , etc.
- c) - Catodoluminescência - feixe eletrônico
- d) - Quimioluminescência - energia química
- e) - Triboluminescência - energia mecânica
- f) - Eletroluminescência - energia elétrica

- g) - Bioluminescência - energia bioquímica
- h) - Sonoluminescência - ondas sonoras
- i) - Termoluminescência - energia térmica

Estes processos luminescentes podem ser classificados de acordo com o tempo característico, τ_c , transcorrido entre a emissão de energia e a sua absorção. A Figura 2.9 mostra o valor de τ_c para os vários tipo de luminescência. Pode-se observar que τ_c para a Termoluminescência pode ser até 10^7 vezes maior do que o valor de τ de qualquer outro processo luminescente.

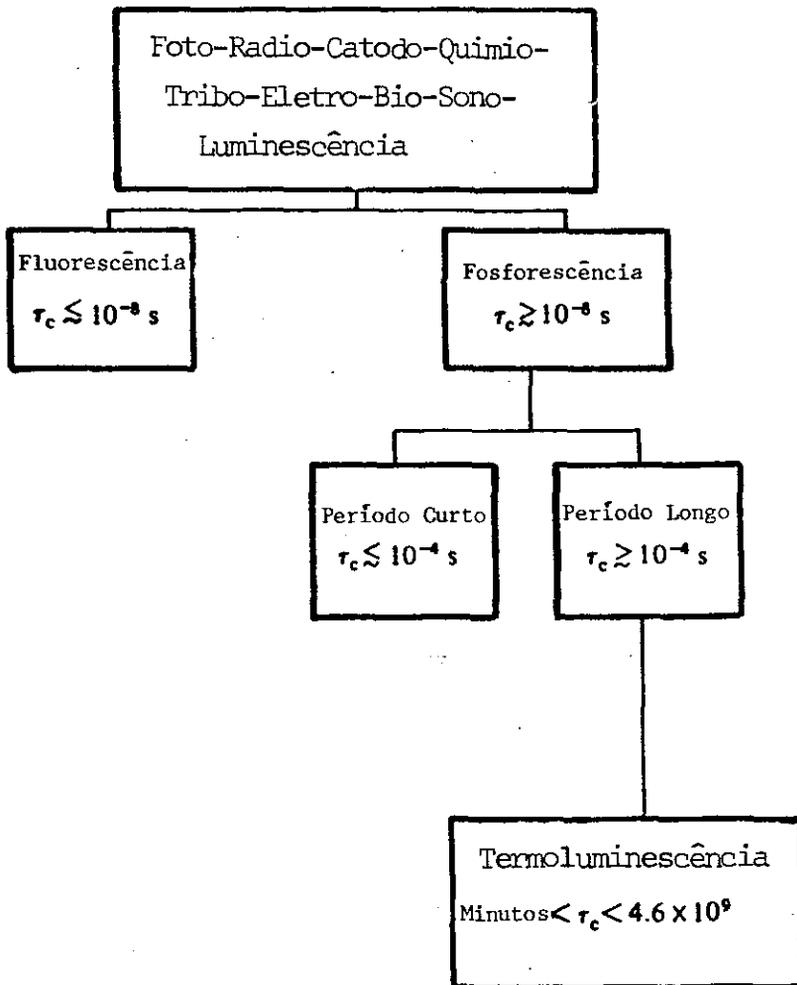


FIGURA 2.9 - Classificação dos processos luminescentes de acordo com o tempo característico τ_c .

2.2 - O ESPECTRO DE TERMOLUMINESCÊNCIA

A emissão luminescente é esquematizada na Figura 2.10. Ao receber energia, os elétrons da banda de valência do sólido são excitados até a banda de condução, criando "buracos" na banda de valência. Na fosforescência os elétrons excitados podem ser armadilhados em estados metaestáveis (Figura 2.10b) e lá permanecendo até que possuam energia suficiente para retornar à banda de valência.

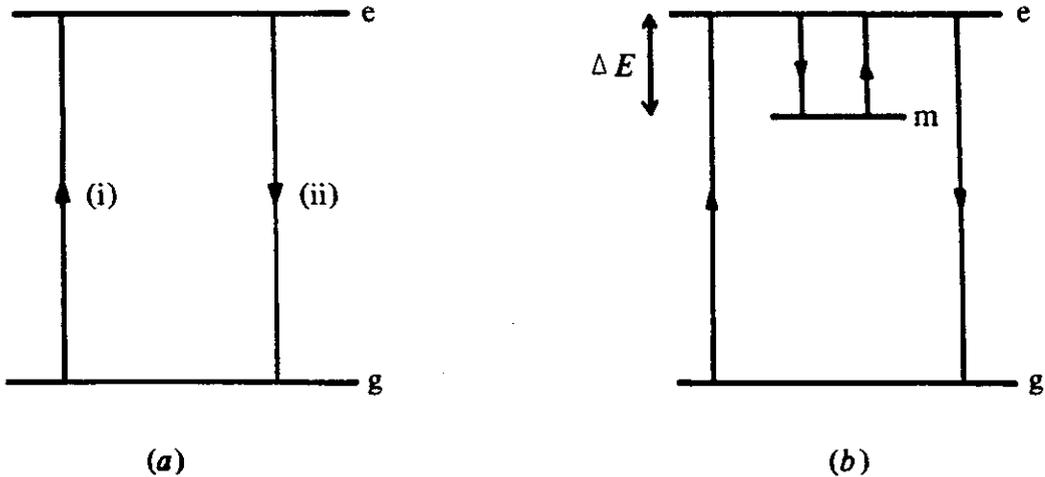


FIGURA 2.10 - Esquema da emissão Luminescente: a) Processo Fluorescente ; b) Processo Fosforescente.

A vida média de um elétron em uma armadilha (nível m), na temperatura T, pode ser escrita da forma:

$$\tau = S^{-1} e^{\Delta E/kT} \quad (2.1)$$

onde S é o fator pré-exponencial; ΔE é a diferença de energia entre os níveis m e e; k constante de Boltzman.

A intensidade da emissão fosforescente I(t) é propor -

cional à taxa de recombinação dos elétrons nas transições $e \rightarrow g$. Para transições simples $m \rightarrow e \rightarrow g$ pode-se pensar que este processo pode ser descrito por uma função de decaimento de primeira ordem, ou seja (14,15):

$$I(t) = -C \frac{dn}{dt} = \frac{Cn}{\tau} \quad (2.2)$$

onde C é uma constante e n é o número de elétrons armadilhados em m . Integrando-se a relação (2.2) teremos:

$$I = I_0 e^{-t/\tau} \quad (2.3)$$

O processo de decaimento será de segunda ordem se existir a probabilidade dos elétrons, após a transição $m \rightarrow e$, se recombinarem com g ou retornarem ao estado m . Neste caso a intensidade da emissão será dada por:

$$I(t) = -C \frac{dn}{dt} = \alpha n^2 \quad (2.4)$$

ou

$$I(t) = \frac{I_0}{(n_0 \alpha t + 1)^2} \quad (2.5)$$

Quando os valores de ΔE forem menores que kT_0 a vida média dos elétrons, à temperatura ambiente, será curta e com isto a luminescência pode ser observada.

Para valores de $\Delta E \gg kT_0$ a vida média será longa e o fenômeno não poderá ser observado. Para armadilhas com $\Delta E = 1.5\text{eV}$ e $S = 10^{12} \text{ s}^{-1}$ teremos $\tau = 7 \times 10^5$ anos à temperatura de 298°K .

Neste caso a luminescência pode ser estimulada aumentando-se a temperatura. Se o aumento da temperatura for linear, a uma

taxa de $\beta = dT/dt$, chegaremos a valores de T para os quais a luminescência pode ser detectada ($I(t) = n/\tau$). À medida que a temperatura aumenta, a intensidade da emissão também aumentará até va-
lores de T em que o número de elétrons disponíveis para a recombinação seja muito pequeno. A partir daí a emissão decresce.

O resultado deste processo é o espectro de Termoluminescência do material (Figura 2.11).

À cada recombinação de elétrons de uma armadilha corresponderá um pico de Termoluminescência. Quanto mais "profunda" for a armadilha (maior ΔE) maior será a temperatura do ponto de máxi-
mo do pico de TL.

Levando-se em conta um crescimento linear da temperatura do tipo $\beta = dT/dt$ e um processo de recombinação de primeira ordem, pode-se chegar a uma expressão para a forma do pico de TL do tipo (14,15).

$$I = n_0 s \exp(-E/kT) \exp\left[-(S/\beta) \int_{T_0}^T e^{-E/kT} dT\right] \quad (2.6)$$

Para uma recombinação de segunda ordem a forma do pico será dada por (16):

$$I = n_0^2 s \exp(-E/kT) / N \left[1 + (n_0 s / N \cdot \beta) \int_{T_0}^T \exp(-E/kT) dT \right]^2 \quad (2.7)$$

onde n_0 é o número de elétrons armadilhados na temperatura T_0 e N o número de armadilhas disponíveis.

A Figura 2.12 mostra o mecanismo mais simples da Termo-
luminescência envolvendo dois estados localizados T e R que atu-
am como armadilha para elétrons (T) e centros de recombinação (R) respectivamente.

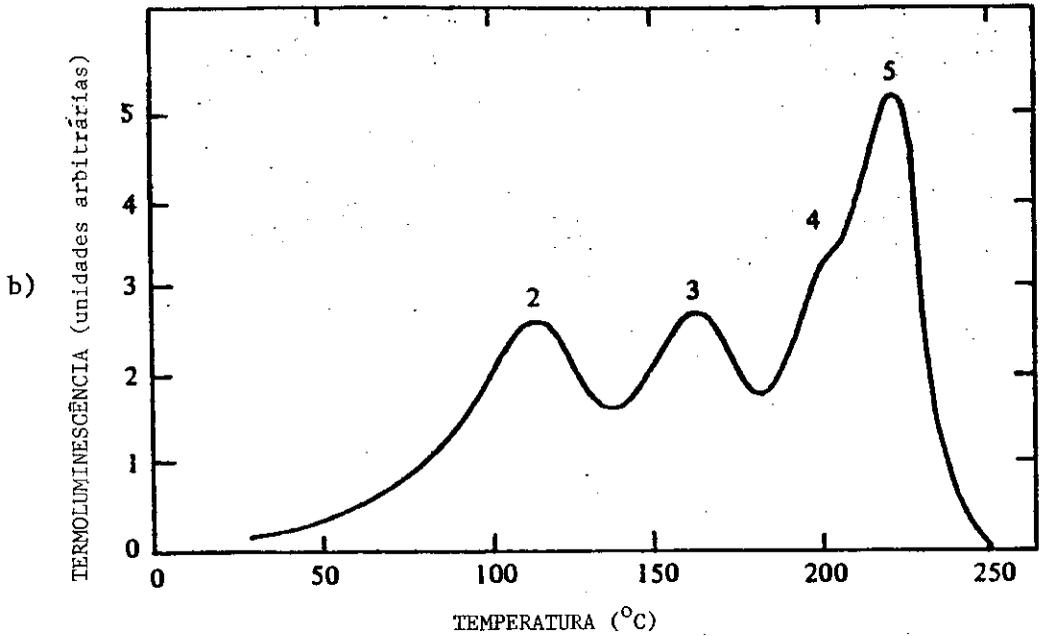
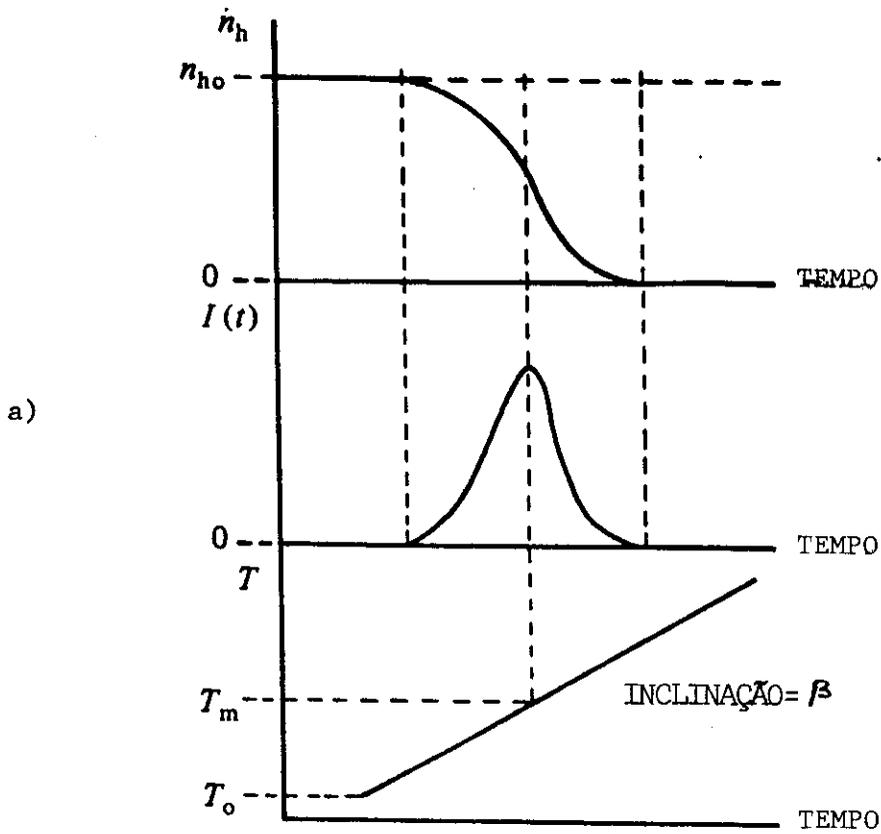


FIGURA 2.11 - O espectro de Termoluminescência. a) Variação de I , n e T com o tempo. b) O espectro de TL do LiF dopado com Mg e Ti, após irradiação com 250 rad ($\beta = 3^{\circ}\text{C}\cdot\text{s}^{-1}$).

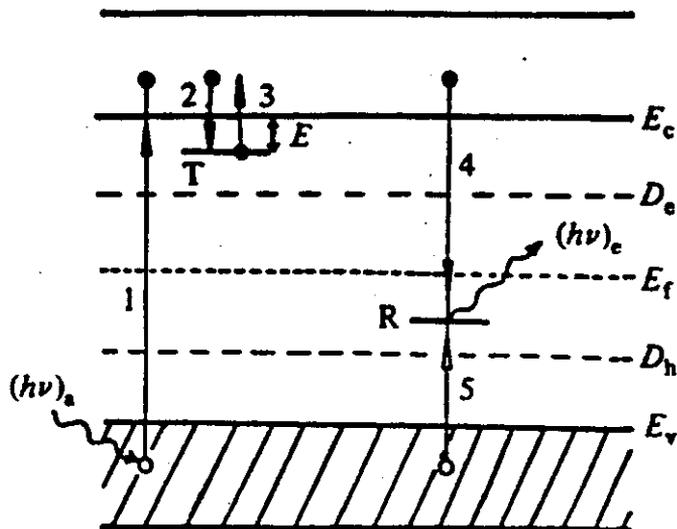


FIGURA 2.12 - Mecanismo de Termoluminescência com dois níveis, T e R: (1) ionização; 2) e 5) armadilhamento; 3) Liberação térmica; (4) Recombinação radioativa e emissão de luz. Os elétrons são descritos por círculos pretos; os buracos por círculos brancos.

2.3 - O APARELHO DE TERMOLUMINESCÊNCIA

O diagrama de bloco do aparelho de TL é mostrado na Figura 2.13. As partes principais deste equipamento são:

1. Um forno trabalhando em atmosfera neutra com resistência sobre o qual é depositada e aquecida a amostra. A corrente de aquecimento é controlada por um mecanismo que permite elevar a temperatura segundo uma taxa constante.
2. Filtros para absorver a radiação térmica criada pelo aquecimento e selecionar uma faixa de comprimentos de onda da luz emitida.

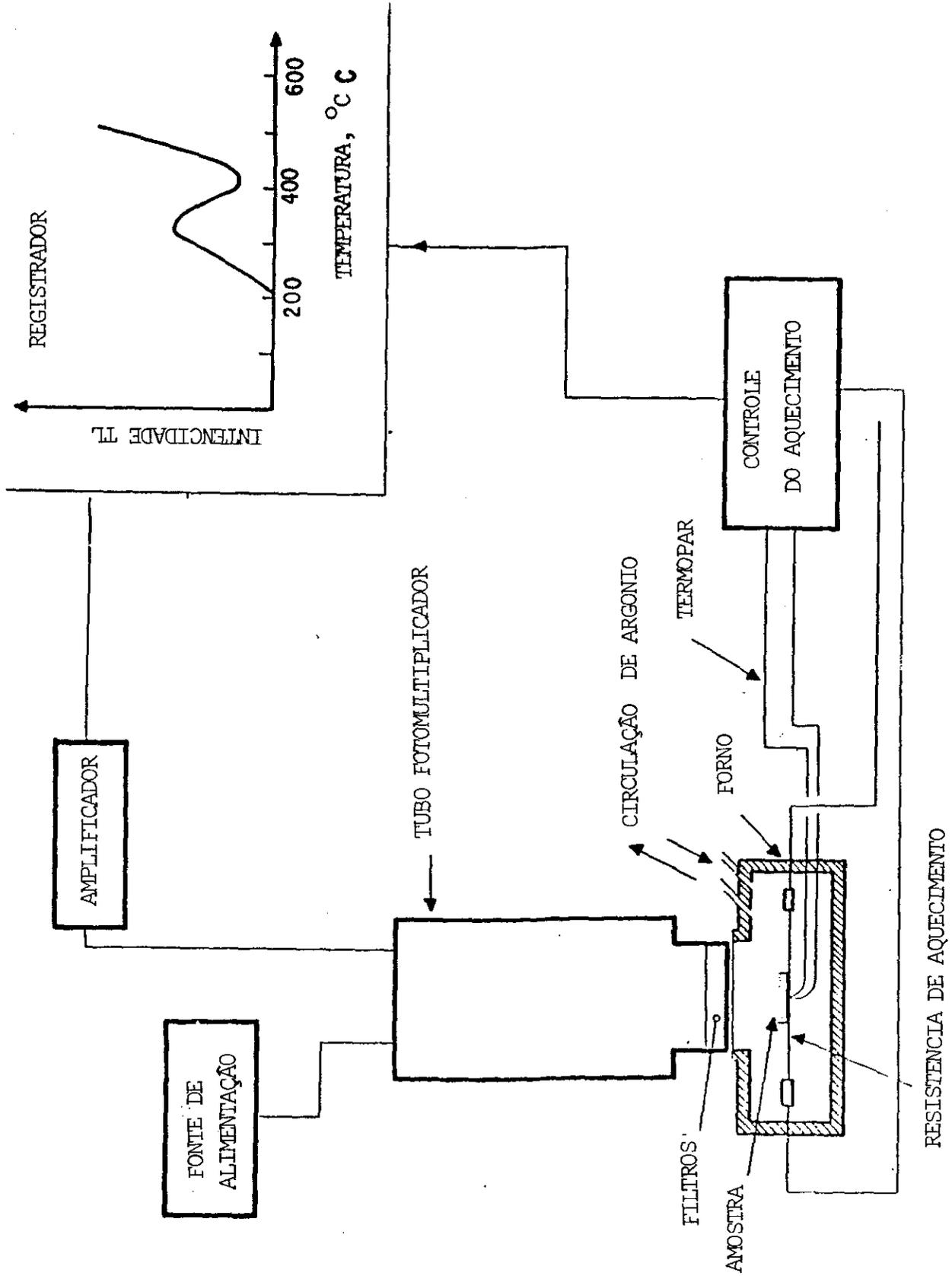


FIGURA 2.13 - O aparelho de Termoluminescência.

3. Uma fotomultiplicadora que detecta a radiação luminescente. Os pulsos no anodo da fotomultiplicadora são integrados em forma de corrente dc.
4. Um registrador guiado pelo termopar do aquecedor.

2.4 - A APLICAÇÃO DA TERMOLUMINESCÊNCIA

A Termoluminescência foi inicialmente utilizada - década de 40 - em estudos dos mecanismos de captura e redistribuição de elétrons por defeitos da rede cristalina. Sua utilização no estado sólido ocorreu nos últimos 20 anos, aplicada em áreas como condutividade iônica, difusões e reações entre defeitos.

Na década de 50 a TL foi utilizada em dosimetria, utilizando-se a propriedade da radiação ionizante, natural e artificial, de aumentar o sinal de TL do material termoluminescente proporcionalmente à dose absorvida. Em 1953 o LiF foi usado pela primeira vez como dosímetro termoluminescente ⁽¹⁷⁾.

A aplicação à datação foi proposta por Daniell et al. (1953) ⁽¹⁸⁾ partindo da hipótese que o sinal natural de TL (TLN) de rochas provinha da radiação do decaimento do U, Th e K contidos nestes materiais. Estes autores propuseram que a idade da rocha poderia ser calculada pela razão entre a dose de radiação total acumulada (D_T) e a dose recebida anualmente ($I = D_T/D_T$).

O método de datação por TL foi inicialmente aplicado a amostras de cerâmica arqueológica ^(18,19). Nos últimos anos esta metodologia teve grande desenvolvimento e atualmente pode-se datar, através da TL, materiais geológicos como rochas, sedimentos,

quartzo, feldspato, zircões, calcários, assim como materiais de origem orgânica como conchas, ossos e dentes fósseis ⁽²¹⁾.

Fora da datação, em geologia ⁽²²⁾, a TL é também empregada na detecção de traços de materiais radioativos nas rochas, como também no estudo de meteoritos e material lunar ⁽²³⁾.

Finalmente, através das modificações dos picos de TL, pode-se investigar a história térmica e as deformações em rochas ocasionadas por atividades tectônicas.

CAPÍTULO 3

GEOCRONOLOGIA POR RPE E TL EM MATERIAIS CALCÁREOS

3.1 - A PRODUÇÃO DE DEFEITOS PELA RADIAÇÃO: MECANISMOS

A radiação ionizante, natural ou artificial, produz em minerais, pares elétrons-buracos. Os mecanismos pelos quais estes pares são criados são os mais variados. Nas calcitas, são dois os mecanismos geralmente propostos. O primeiro, sugerido por Medlin (24,25), supõe que a radiação produz centros de cor do tipo Ca^+ e CO_3^- . Estes centros transferem energia para impurezas (substitucionais ao Ca^{++}), como, por exemplo, o íon Mn^{+2} . O pico de TL, segundo este modelo, é resultado da desexcitação luminescente do íon Mn^{+2} através da transição entre o estado eletrônico ^4G e ^6S do Mn^{+2} (Figura 3.14).

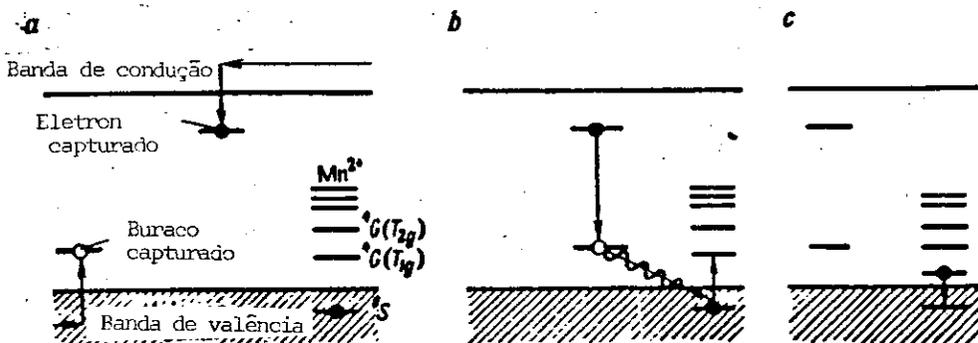
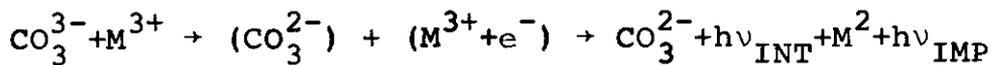


FIGURA 3.14 - Mecanismo do processo termoluminescente na calcita. a) Elétrons ou buracos são armadilhados. b) Recombinação e excitação dos estados do Mn^{+2} . c) Desexcitação do Mn^{+2} .

O mecanismo proposto por Calderon ⁽²⁶⁾ supõe que a radiação β , γ , e α produz elétrons livres na rede cristalina que são capturados por grupos CO_3^{--} tornando-se centros CO_3^{---} . Devido ao aquecimento os grupos CO_3^{---} se movimentam na rede até encontrar impurezas de valência M^{+3} , geralmente ocupando um sítio do Ca^{++} . Por um mecanismo de tunelamento os elétrons são transferidos para o íon M^{+3} recriando o grupo CO_2^{--} em um estado excitado. A desexcitação do CO_2^{--} gera a radiação termoluminescente. Este mecanismo pode ser expresso pelo esquema:



Até o momento não existem provas conclusivas a favor de um ou de outro modelo.

3.2 - A CURVA DE VARIAÇÃO DO NÚMERO DE DEFEITOS COM A DOSE DE RADIAÇÃO

3.2.1 - Influência da Temperatura

Experimentalmente, observa-se nos espectros tanto de RPE como de TL de calcitas que algumas linhas de ressonância e picos termoluminescentes aumentam de intensidade à medida que as amostras são irradiadas (Figuras 3.15 e 3.16).

A curva de crescimento destes sinais com a dose de irradiação varia com o tipo de defeito associado e, também, de amostra para amostra. Para doses altas ($\approx 10^6$ Rad), a produção de defeitos atinge à saturação conforme pode-se observar na Fig. 3.17 ⁽²⁷⁾.

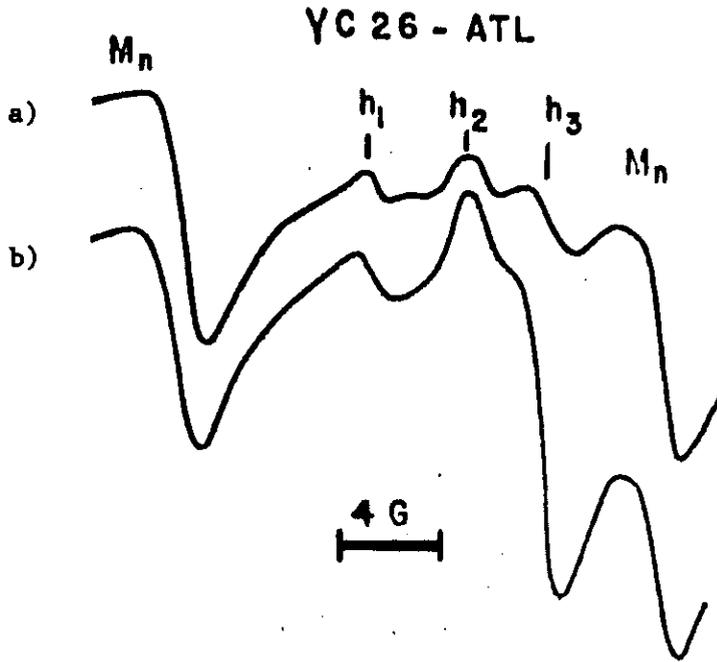


FIGURA 3.15 - Espectro de RPE de amostra de calcita da caverna de Arago (França). a) Espectro natural; b) Espectro após irradiação de 14.8 krad.

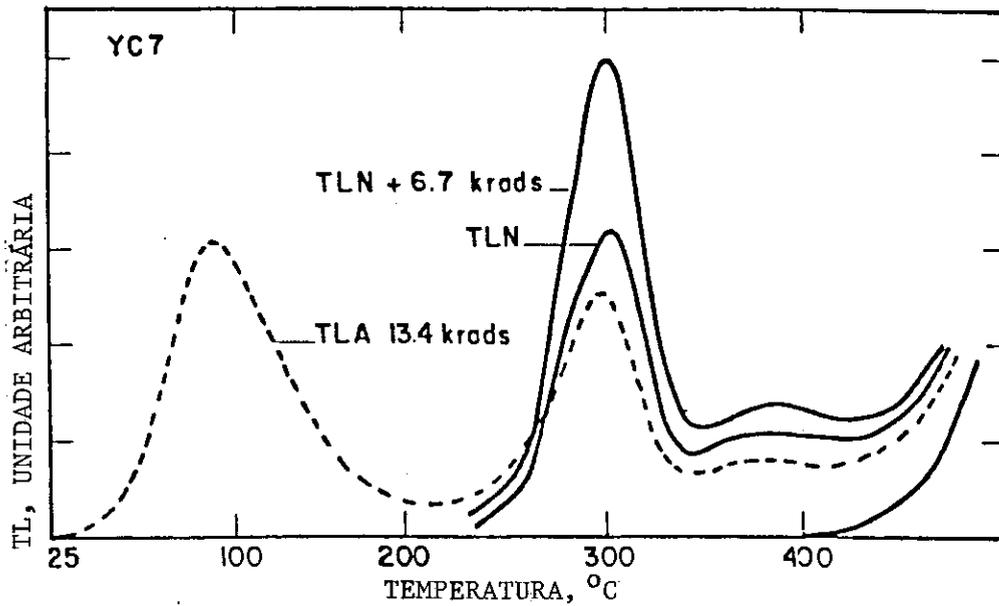


FIGURA 3.16 - Espectro de TL de amostra de calcita da caverna de Arago (França).

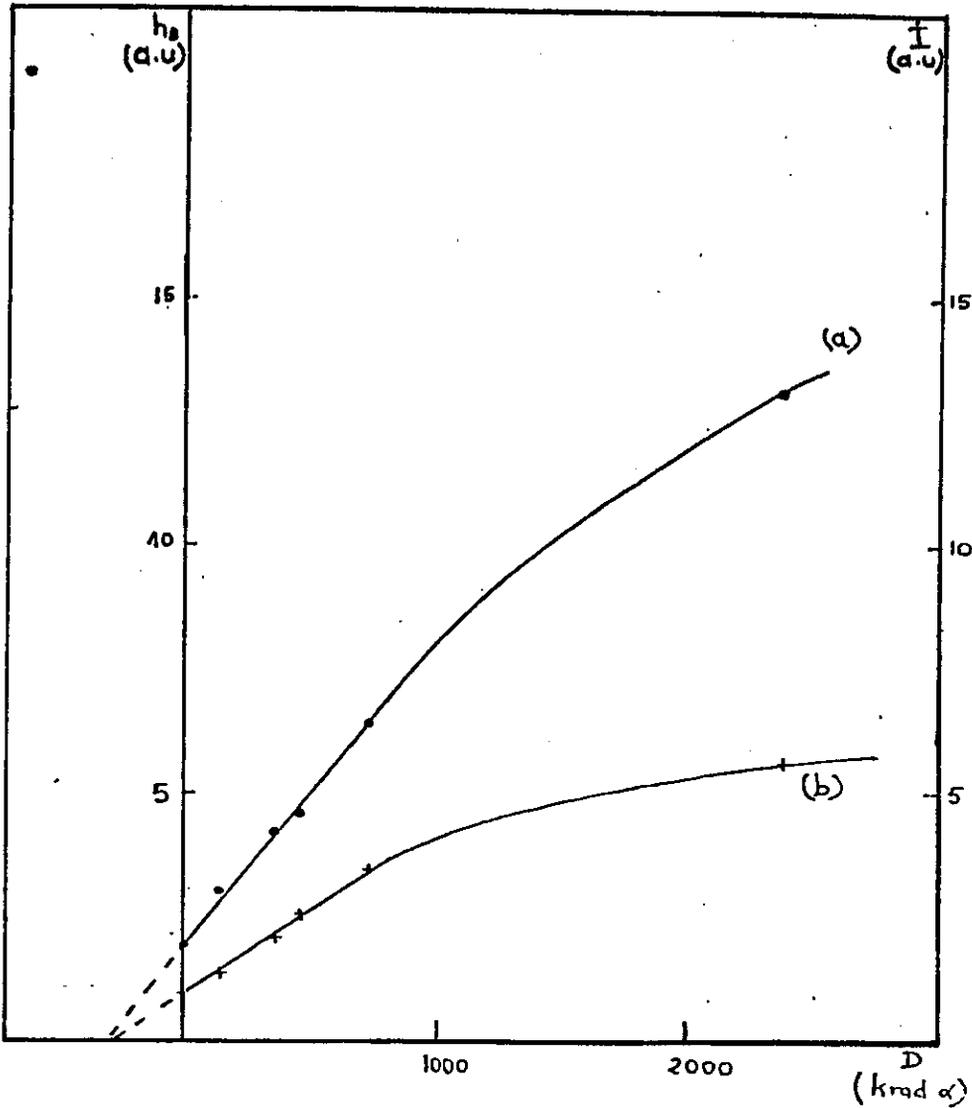


FIGURA 3.17 - Crescimento do sinal de RPE ($g=2.0007$) com a dose de irradiação. Amostra de calcita da caverna de Arago (França) (27). a) Curva construída através da área do sinal de absorção. b) curva construída através da intensidade da linha.

A curva da Fig. 3.17 pode ser interpretada como uma competição entre a produção, pela radiação, de defeitos paramagnéticos e termoluminescentes e a destruição dos mesmos, pela agitação térmica e pela interação entre defeitos próximos.

Ao processo de decaimento térmico pode-se associar uma vida média dada pela expressão (28) :

$$\frac{1}{\tau} = \nu_0 e^{-E/kT} \tag{3.1}$$

onde ν_0 é o fator pré-exponencial.

E é a energia de ativação de destruição do defeito

k é a constante de Boltzman

T é a temperatura absoluta (°Kelvin).

Considerando que a concentração de defeitos cresce linearmente com a dose de irradiação, pode-se escrever:

$$\frac{dN}{dt} = \alpha D_{TOTAL} - \frac{N}{\tau} \quad (3.2)$$

onde N = concentração de defeitos ou spins por cm³

α = concentração de defeitos por cm³ produzidos por 1 rad de radiação

τ é a vida média dos defeitos à temperatura ambiente

D_T é a dose de irradiação geológica necessária para produzir N defeitos por cm³.

Se N = 0 para t = 0, teremos:

$$N = \alpha D_T [1 - \exp(-t/\tau)] \quad (3.3)$$

Para t << τ a curva é linear e N será dado por:

$$N = \alpha D_T \quad (3.4)$$

Se a amostra for irradiada artificialmente com uma dose D_{ART} , a expressão (3.4) deve ser então modificada para:

$$N(D) = \alpha (D_T + D_{ART}) = \alpha D_T (1 + D_{ART}) \quad (3.5)$$

Esta expressão reproduz a parte linear da curva da Figura 3.17.

3.2.2 - Efeito da Interação Entre os Defeitos

Vamos considerar que dois defeitos paramagnéticos estão afastados por uma distância d , e que nesta distância, a interação entre eles é suficientemente forte para instabilizá-los. Neste caso, um volume V constituído por $b = V/a^3$ átomos será o volume crítico para a instabilidade dos defeitos. Podemos, então, escrever a relação entre o crescimento do número de defeitos e a dose de irradiação da forma ⁽²⁸⁾:

$$\frac{dN}{dD} = \alpha \frac{(N_0 - bN)}{N_0} \quad (3.6)$$

onde N_0 é o número de sítios da rede cristalina por unidade de volume, e D é a dose de irradiação.

Assumindo que $N = 0$, para $D = -D_T$, teremos

$$N = \frac{N_0}{b} \left[\left(1 - \exp\left(-\frac{\alpha b}{N_0} (D + D_T)\right) \right) \right] \quad (3.7)$$

Para $D \ll \frac{N_0}{b\alpha}$ teremos:

$$N = \alpha (D + D_T) = \alpha D_T \left(1 + \frac{D}{D_T} \right) \quad (3.8)$$

Pode-se observar que a expressão (3.8) é igual à relação (3.5).

Para valores de $N_0 = 2 \times 10^{22}/\text{cm}^3$, $\alpha = 2 \times 10^{12}/\text{cm}^3 \cdot \text{rads}$ e, para uma dose de saturação de 10^6 rad, característica de amostras de calcitas, teremos $b \approx 10^3 - 10^4$.

Isto significa que os defeitos deverão estar afastados a uma distância de 10 espaçamentos da rede cristalina. O va-

lor de saturação N_0/b será de 10^{18} - 10^{19} .

O efeito das impurezas na saturação dos defeitos modifica a expressão (3.6) da seguinte forma:

$$\frac{dN}{dD} = \alpha \frac{(N_0 - b_I N_I - bN)}{N_0} \quad (3.9)$$

onde N_I é a concentração de impurezas. Para carbonatos a saturação, devido à contribuição das impurezas, ocorre para valores de $N_I/N_0 = 10^{-3}$.

3.3 - CÁLCULO DA DOSE ACUMULADA E IDADE POR RPE E TL

As expressões (3.2) e (3.3) estabelecem relações entre o número de defeitos produzidos pela radiação e a dose necessária para a produção dos mesmos.

Vamos considerar que N_0 seja o número de um dado tipo de defeito, paramagnético ou termoluminescente, que uma amostra mineral possui no presente e que t_0 é o tempo decorrido desde a produção do primeiro defeito. Este tempo, t_0 , representará, então, a idade da amostra se estes defeitos começarem a ser produzidos no momento da formação do material geológico (ou recristalização). Quando a idade da amostra for muito menor que a meia vida dos defeitos, podemos utilizar a expressão (3.4) (Fig.3.18). Por esta relação o número de defeitos crescerá linearmente com a dose desde o momento da formação da amostra até o presente.

Irradia-se, então, a amostra no laboratório com raios γ ou β^- de uma fonte radioativa de dose conhecida. Após várias irradiações com doses $D_1, D_2, D_3, \dots, D_n$, o número de defeitos aumentará, conforme é mostrado na Figura 3.18 (29,30).

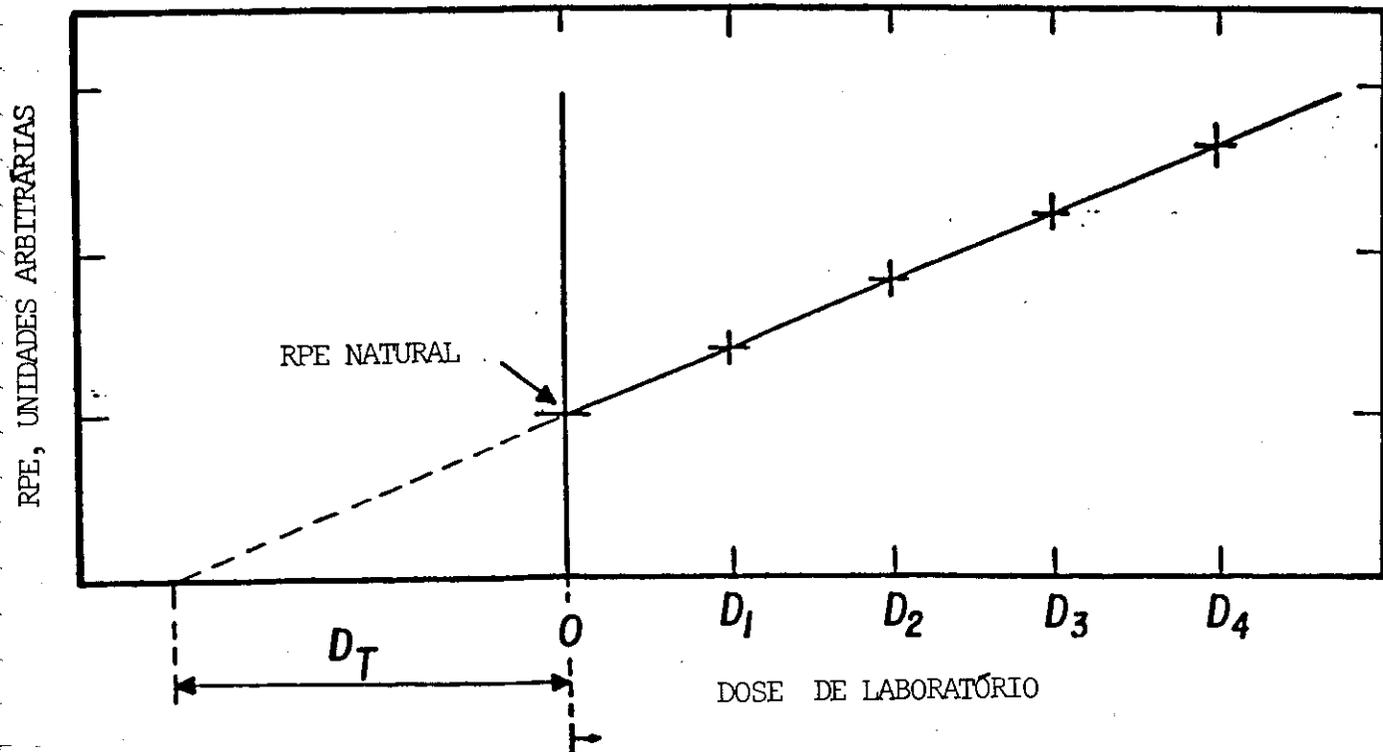


FIGURA 3.18 -Determinação da dose total acumulada, D_T , pelo método das doses aditivas.

Uma extrapolação linear permite determinar o valor da dose γ ou β acumulada, D_T , na amostra, desde a sua formação.

Esta determinação parte da suposição fundamental que a taxa de produção do par elétron-armadilha do processo natural é a mesma do processo artificial de laboratório. Esta hipótese é verificada quando se compara idades de amostras já datadas por outras técnicas, como ^{14}C e $^{230}\text{Th}/^{234}\text{U}$ com as obtidas por RPE e TL (30,31).

Este método de determinação de D_T é denominado, na literatura, de "MÉTODO DAS DOSES ADITIVAS".

Pode-se verificar na Figura 3.18 que para a determina

ção do valor de D_T não é necessário conhecer o valor absoluto de N . Qualquer parâmetro que seja diretamente proporcional a N pode ser utilizado para calcular D_T .

Na RPE o parâmetro usado é a área sob a curva de absorção (A^{RPE}) do centro paramagnético estudado. Como vimos no Capítulo 1, esta área é proporcional ao número de spins que participam das transições entre os níveis Zeeman da amostra. À cada uma destas transições de spin está associado, portanto, um elétron armadilhado. Como o número destes elétrons é proporcional à dose de irradiação pode-se concluir que $D_T \propto A^{RPE}$. Quando a forma e a largura da linha de RPE não se modifica com a irradiação, pode-se utilizar a intensidade da linha como parâmetro para a determinação de D_T . Para amostras de calcita isto geralmente é aplicável.

Na TL o parâmetro proporcional ao número de pares elétrons-defeitos usado para determinar D_T é a intensidade da curva, I , em uma temperatura escolhida (geralmente na temperatura em que I é máximo). Isto pode ser constatado na expressão (2.6) que relaciona a intensidade da emissão termoluminescente com o número de elétrons armadilhados.

3.4 - DETERMINAÇÃO DA IDADE

Conhecendo-se o valor da dose de radiação total acumulada no material (dose geológica) desde a sua formação, e a dose acumulada em cada ano, D_A , calcula-se a idade da amostra pela relação:

$$I = \frac{D_T}{D_A} \quad (3.10)$$

Desta relação pode-se verificar que:

1. As técnicas de RPE e TL não fornecem o valor da ida de do material mas simplesmente o da dose acumulada (D_T). A dose anual D_A é determinada por outras técnicas (ver ítem 3.5)

2. O intervalo de tempo, no qual se pode determinar o valor de D_T , define a faixa de datação possível de um material geológico, por RPE e TL. Como será visto no decorrer deste trabalho, este limite, para materiais calcáreos, situa-se entre uns poucos mil anos até 1 a 2 milhões de anos ⁽³⁾.

3.5 - A DOSE ANUAL

A dose de radiação acumulada em uma amostra de calcita é constituída por uma dose α , β^- e γ , produzida pelo decaimento de íons radioativos existentes no interior do material, e uma dose externa devido a raios cósmicos e à radiação γ das vizinhanças. D_A pode ser expressa como:

$$D_A = kD_\alpha + D_\beta + D_\gamma + D_{\text{cosm}} \quad (3.11)$$

onde D_α , D_β e D_γ são, respectivamente, as doses anuais depositadas pela radioatividade α , β e γ do urânio, do tório e do potássio e dos seus descendentes. O fator k mede a eficácia dos raios α na produção de elétrons paramagnéticos (de acordo com o mineral, k poderá variar de 0.1 a 0.4). O termo D_{cosm} é a componente devido à radiação cósmica. Para amostras do pleistoceno a

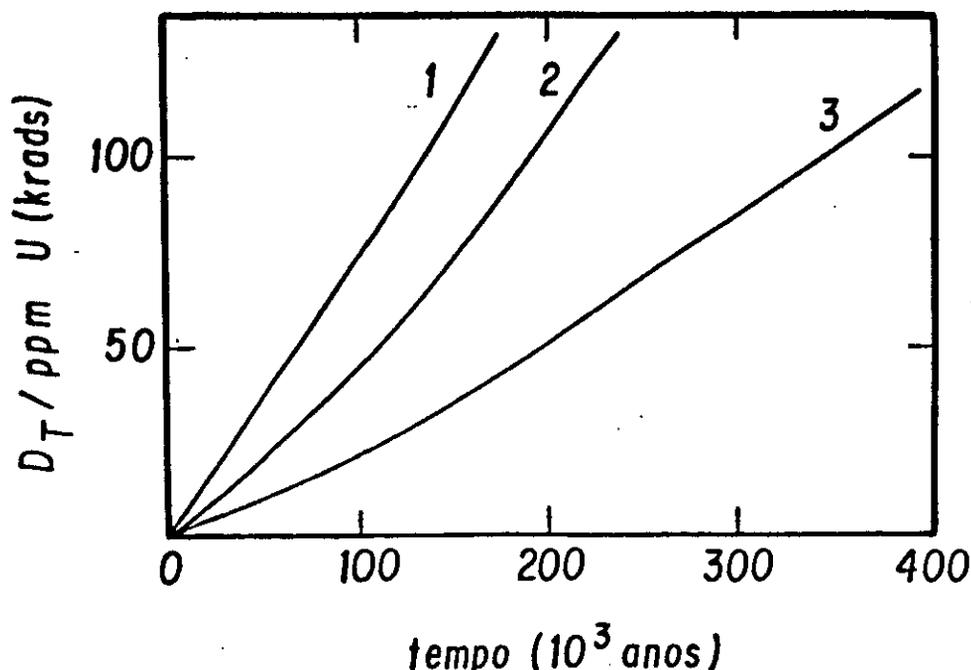


FIGURA 3.19 - Crescimento da dose total acumulada com o tempo por ppm de urânio. Curva 1) quando as séries do urânio estão em equilíbrio. Curva 2) Quando todo urânio já está presente na formação do material. Curva 3) Quando o urânio é acumulado linearmente com o tempo, no material.

dose anual, D_A , não possui um valor constante até uns 300000 anos, tempo necessário para equilibrar o urânio e seus descendentes (Figura 3.19). A dose anual é então calculada pela equação (32):

$$D = \lambda_{238} r \left\{ \Delta_1 t + \Delta_2 \left[(p-1) (e^{\lambda_{234} t} - 1) \right] / \lambda_{234} - \Delta_3 p q / \lambda_{230} \right\} \quad (3.12)$$

onde p e q são as razões entre as atividades atuais do ^{234}U e ^{238}U e do ^{230}Th e ^{234}U , respectivamente; λ_{238} , λ_{234} e λ_{230} são as constantes de decaimento do ^{238}U , ^{234}U e ^{230}Th ; Δ_1 , Δ_2 e Δ_3 são as doses efetivas devido ao decaimento de um átomo filho em 1g de amostra para os decaimentos $^{238}\text{U} \rightarrow ^{206}\text{Pb}$, $^{234}\text{U} \rightarrow ^{206}\text{Pb}$ e $^{230}\text{Th} \rightarrow ^{206}\text{Pb}$, respectivamente. A Figura 3.20 mostra um

esquema simples da cadeia de decaimento das séries do U.

A contribuição da radiação natural nas vizinhanças da amostra é geralmente medida por dosímetros termoluminescentes. Estes dosímetros são colocados nos mesmos locais de onde foi retirada a amostra e deixados nessa posição durante o período de alguns meses.

Em TL e RPE utiliza-se o conceito de dose de energia definido como: a quantidade de energia (ΔE) que é produzida pela ionização, por unidade de volume (ΔV) de massa específica ρ , ou por unidade de massa.

$$D = \frac{dE}{dm} = \frac{1}{\rho} \frac{dE}{dV} \quad (3.13)$$

As unidades de D usadas são o rad e o gray .

$$1 \text{ rad} = 10^{-2} \text{ Gray} = 100 \text{ erg g}^{-1} = 10^{-2} \text{ j kg}^{-1} .$$

3.6 - PROBLEMAS NA DETERMINAÇÃO DA DOSE TOTAL ACUMULADA (D_T)

No item 3.2 discutiu-se a influência da temperatura na estabilidade dos defeitos utilizados na datação por RPE e TL.

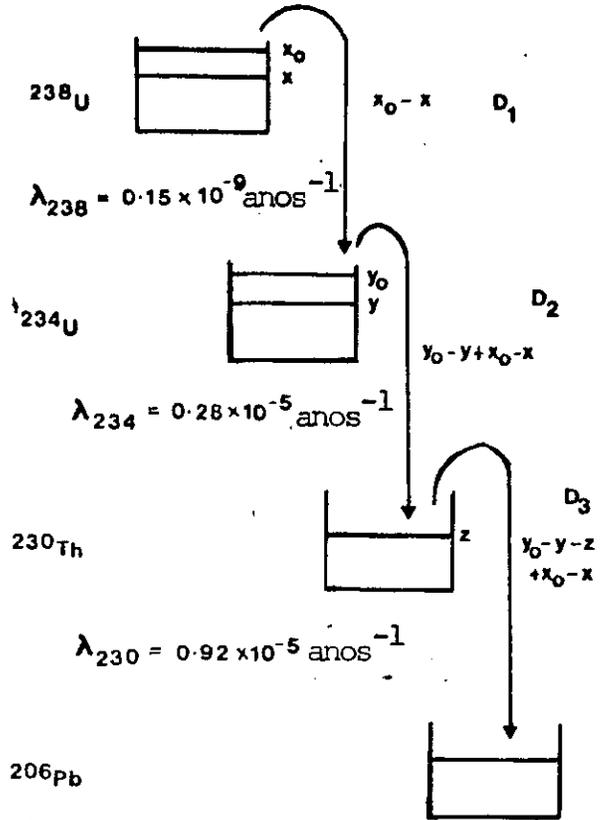


FIGURA 3.20 - Diagrama esquemático do decaimento da série do U. x_0 e y_0 são as concentrações iniciais de ^{238}U e ^{234}U . x , y e z são as concentrações atuais do ^{238}U , ^{234}U e ^{230}Th . D_1, D_2 e D_3 são as energias liberadas.

Da relação (3.3) observa-se que para $t \ll \tau$, o método das doses aditivas pode ser utilizado sem problemas. Este método poderá, en tretanto, indicar valores de D_T inferiores do real, caso a vida média dos defeitos for da mesma ordem de grandeza do tempo decorrido para acumular D_T . Isto é mostrado na Figura 3.21.

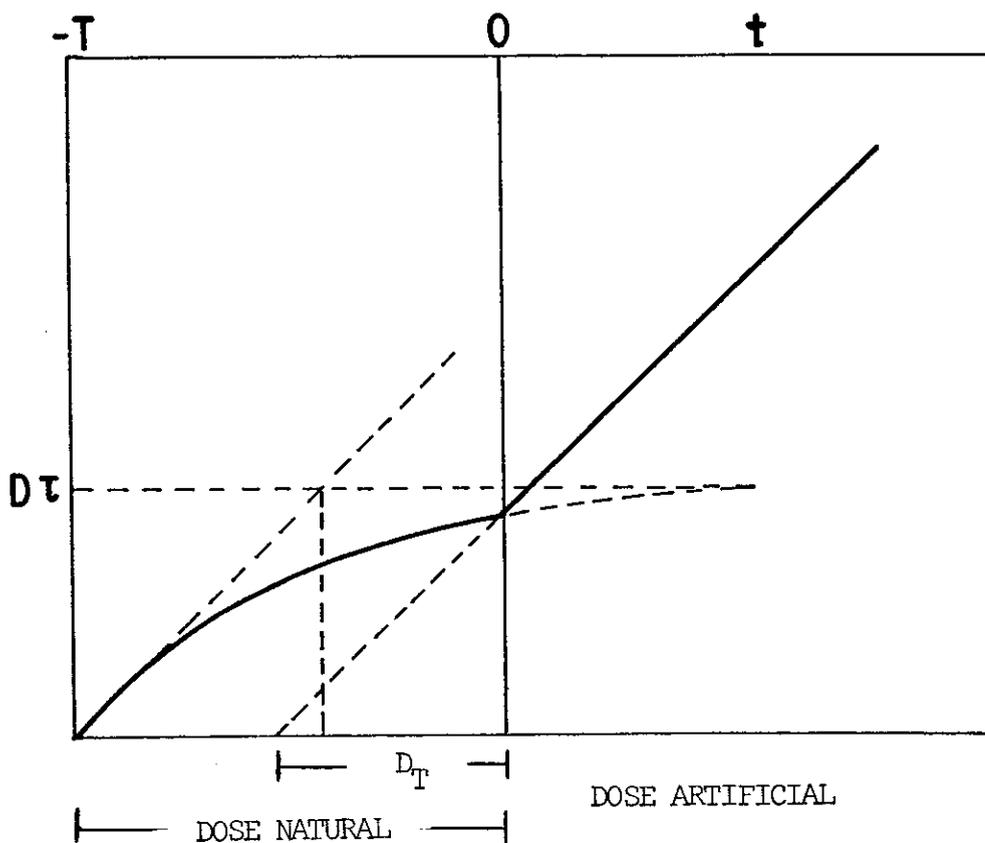


FIGURA 3.21 - Medida da dose acumulada quando $t \cong \tau$.

Quando se utiliza a RPE para datar materiais geológicos este problema só pode ser solucionado com a determinação quantitativa da vida média dos defeitos. Na TL, entretanto é possível investigar-se, de uma forma simples, a estabilidade térmica dos picos usados na determinação de D_T . Isto é feito através do chamado teste do "plateau" (19), onde se compara a forma do pico de TL da amostra natural (TLN) com o pico da amostra irradiada artificialmente por uma dose $D(TLN+TLA)$. Para cada temperatura T do pico se calcula a razão $R = \frac{TLN}{(TLN+TLA)}$ (Figura 3.22). Esta razão, geralmente cresce com a temperatura até chegar a um valor T_1 a partir do qual ela permanece constante. Nas temperaturas abaixo de T_1 se pode afirmar que os elétrons armadilhados não possuem estabilidade térmica comparável ao tempo t , necessário para acumular o sinal TLN. Para $T > T_1$, a condição $t \ll T$ é satisfeita e a relação (3.3) pode ser utilizada.

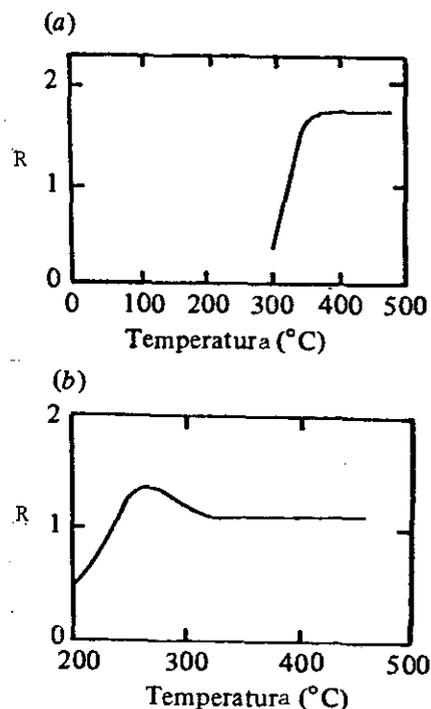


FIGURA 3.22 - Teste do "plateau" para:

- a) quartzo de cerâmica antiga.
- b) argila de objeto arqueológico (13,14).

A determinação da dose total acumulada na TL pode também ser dificultada nos casos em que a curva $I \times Dose$ possui um crescimento não linear seguido por outro linear (Fig. 3.33). Nestes casos, dizemos que esta curva I versus $Dose$ possui "supralinearidade". O modelo mais simples para explicar este comportamento é o da existência de duas armadilhas, A e B, que são ao mesmo tempo preenchidas, com elétrons, pe-

la radiação (33). Supondo que em uma dose D_1 ocorra a saturação no preenchimento da armadilha A, um maior número de elétrons fica disponível para ocupar a armadilha B. O resultado deste processo é o crescimento linear do sinal de TL até a dose D_1 , seguido por um crescimento também linear, mas com sensibilidade diferente a partir desta dose.

A existência de supralinearidade na curva I versus D_0 se pode levar a uma subestimação do valor de D_T , como mostra a Figura 3.23.

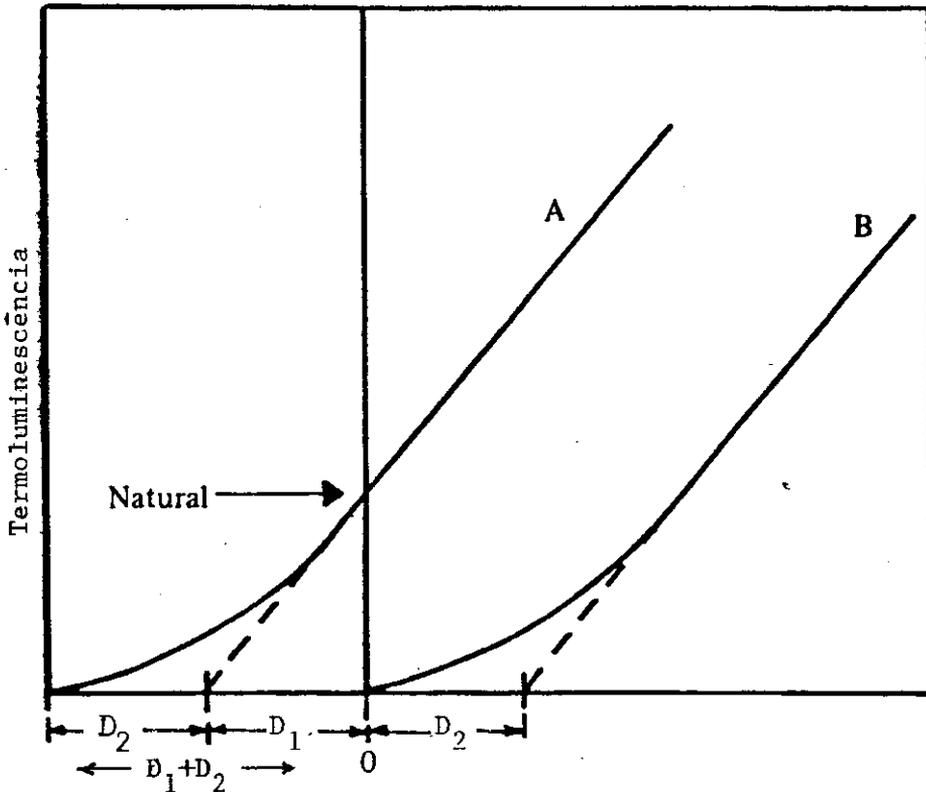


FIGURA 3.23 - O método da primeira e da segunda curva de TL para corrigir a supralinearidade. Curva A: crescimento da TL (A+N). Curva B: segunda curva da TL, TLA versus Dose.

Para se constatar a existência, ou não, de supralinearidade e se determinar D_T , procede-se da seguinte maneira: aquece-se a amostra até $\pm 500^\circ\text{C}$ para anular o sinal de TLN. Irradia-se a amostra novamente com doses diferentes, e traça-se a curva I versus Dose. Esta nova curva é denominada de "segunda curva de TL" da amostra. Se esta curva apresentar supralinearidade

conclue-se que a "primeira curva de TL" também apresenta. Neste caso, a D_T é determinada pela relação $D = D_1 + D_2$, como mostra a Figura 3.23.

Problemas experimentais inerentes às técnicas de RPE e TL também dificultam a determinação do valor de D_T .

Na RPE estes problemas são devidos, principalmente, à superposição no espectro de linhas associadas a impurezas paramagnéticas, como o Mn^{+2} e radicais orgânicos (como o ácido húmico), às linhas de datação. O espectro de TL pode também ser alterado por emissão termoluminescente associada a defeitos superficiais, criados pelo tratamento mecânico na preparação das amostras. Este fenômeno é denominado de Triboluminescência ⁽³⁴⁾.

3.7 - DETERMINAÇÃO DA DOSE GEOLÓGICA POR RPE E TL, EM CALCITAS

O espectro de RPE de calcitas naturais é constituído de linhas características de íons de impurezas e radicais paramagnéticos e linhas, geralmente pouco intensas, devido a centros formados por irradiação na região de $g = 2.000$ (Fig. 3.24a). Ao observar-se o espectro na região do g do elétron livre com intervalo de 100 Gauss pode-se distinguir, no mínimo, 3 linhas de ressonância denominadas de h_1 , h_2 e h_3 ⁽²⁷⁾ (Figura 3.24b). A literatura existente sobre datação por RPE geralmente associa as linhas h_1 , h_2 e h_3 a espécies paramagnéticas isotrópicas com fatores g respectivamente de $g_{h_1} = 2.0060$, $g_{h_2} = 2.0035$ e $g_{h_3} = 2.0007$. As linhas h_3 e h_1 são utilizadas para a determinação da dose acumulada.

O espectro de TL de calcitas naturais é constituído por 3 picos que ocorrem nas temperaturas de 110°C , 280°C e 350°C (Figura 3.24c).

Os picos de 280°C e 350°C são geralmente os utilizados para datação devido a sua grande estabilidade térmica.

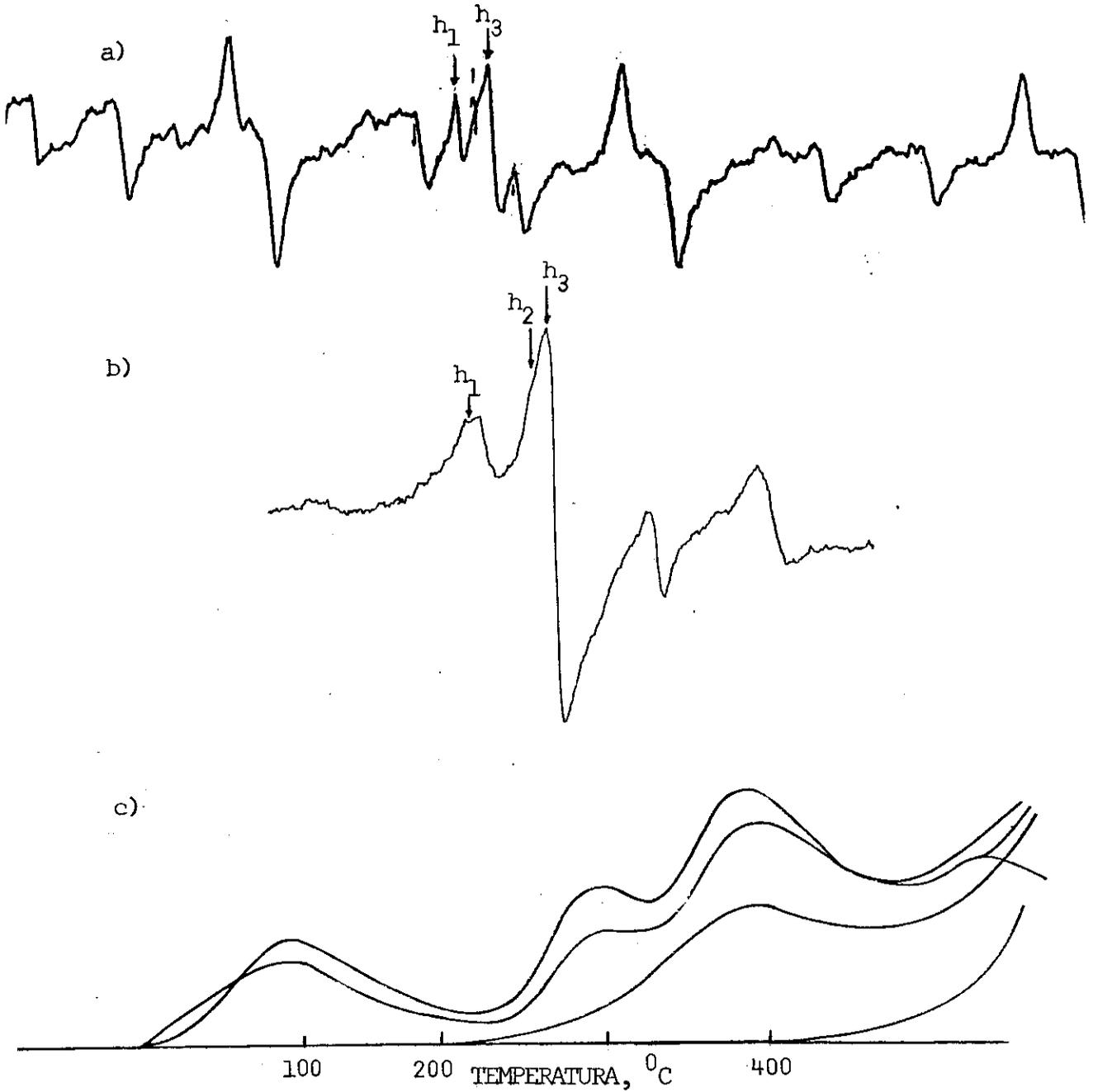


FIGURA 3.24 - Espectro de RPE e Termoluminescência de calcitas: a) Espectro de amostra de calcita da caverna de Arago-França (YC62) tirado com intervalo de 400 Gauss. b) Espectro da mesma amostra tirado com espaçamento de 100 Gauss. c) Espectro de TL de amostra de calcita da caverna Lambari de Baixo (Vale do Ribeira - S.Paulo).

PARTE II

A CALCITA COMO DOSÍMETRO NATURAL:
RESULTADOS EXPERIMENTAIS E DISCUSSÃO

CAPÍTULO 4

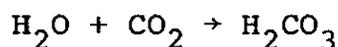
TÉCNICAS E PROCEDIMENTOS EXPERIMENTAIS

4.1 - AS AMOSTRAS DE CALCITA: PROCEDÊNCIA E ORIGEM

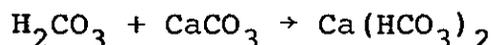
As amostras de calcita estudadas neste trabalho são to das provenientes de formações calcáreas de cavernas, como esta - lactites, estalagmites, cortinas, etc. Estas formações (espeleotemas) desenvolveram-se no período do Quaternário ($\pm 2 \times 10^6$ anos) e por isso são, em princípio, datáveis por RPE.

O processo de formação dos espeleotemas, que é mostrado na Figura 4.25, pode ser descrito da seguinte forma:

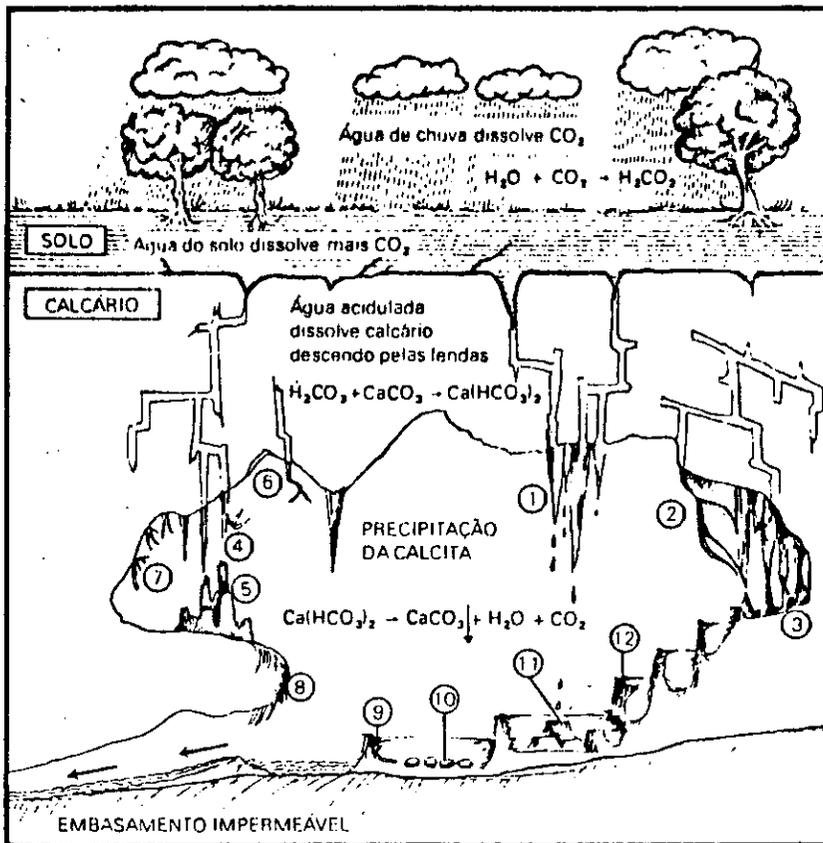
- 1) a água das chuvas dissolve o CO_2 da atmosfera e do solo, formando o ácido carbônico:



- 2) Esta água penetra nas fendas da rocha calcárea (formada no Précambriano, $\pm 6 \times 10^8$ anos) e dissolve o carbonato de cálcio, criando o bicarbonato de cálcio:



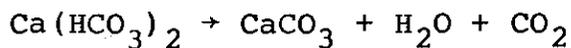
- 3) Ao escorrer ou gotejar no interior da caverna (gale



1 — estalactite, 2 — cortina, 3 — coluna, 4 — canudo (estalactite), 5 — estalagrinites; 6 — helictite, 7 — flores de aragonita, 8 — cascata de pedra, 9 — cristais "dente-de-cão", 10 — pérolas de caverna, 11 — "vulcões"; 12 — represas de travertino

FIGURA 4.25 - A formação da calcita em cavernas.

ria) o bicarbonato de cálcio decompõe-se recuperando a água e o CO_2 e precipitando a calcita:



As calcitas de espeleotemas contêm, geralmente, matéria orgânica, argilas e óxidos de metais em concentrações que variam de acordo com as características do solo onde se encontra a caverna. A estrutura da calcita será discutida no Capítulo 10 deste trabalho.

4.2 - PREPARAÇÃO DAS AMOSTRAS: PROBLEMAS GERAIS

Variações de intensidade e da posição das linhas de RPE são observadas em espectros de um pedaço de calcita, com formação policristalina, quando giramos a amostra no plano que contém o campo magnético externo (Fig. 4.26). Estas anisotropias devem ser, no entanto, evitadas, se estamos interessados em estudar as alterações das linhas de RPE com a dose de irradiação. Para contornar este problema utiliza-se, nos estudos da dosimetria da calcita, amostras em forma de pó. Desta maneira é assegurada a reprodutibilidade do espectro de RPE frente a mudanças de orientação das amostras em relação ao campo magnético.

Pela Termoluminescência constata-se que os defeitos sensíveis à radiação β^- e γ são também sensíveis à radiação luminosa de frequências altas, principalmente ultravioleta, e muito sensíveis ao tratamento mecânico: a triboluminescência (ver Fig. 4.27) (34). Por esta razão prepara-se as amostras evitando-se a luz e o atrito.

Quando iniciamos este trabalho a literatura sobre datação por RPE apresentava poucas evidências sobre a influência destes fatores no espectro de RPE de calcitas (35,36). Decidimos então:

- 1) preparar todas as amostras em pó seguindo o mesmo procedimento da datação por TL;
- 2) estudar a influência da luz e dos tratamentos, mecânico e químico, sobre o espectro das espécies paramagnéticas formadas pela radiação em calcitas.

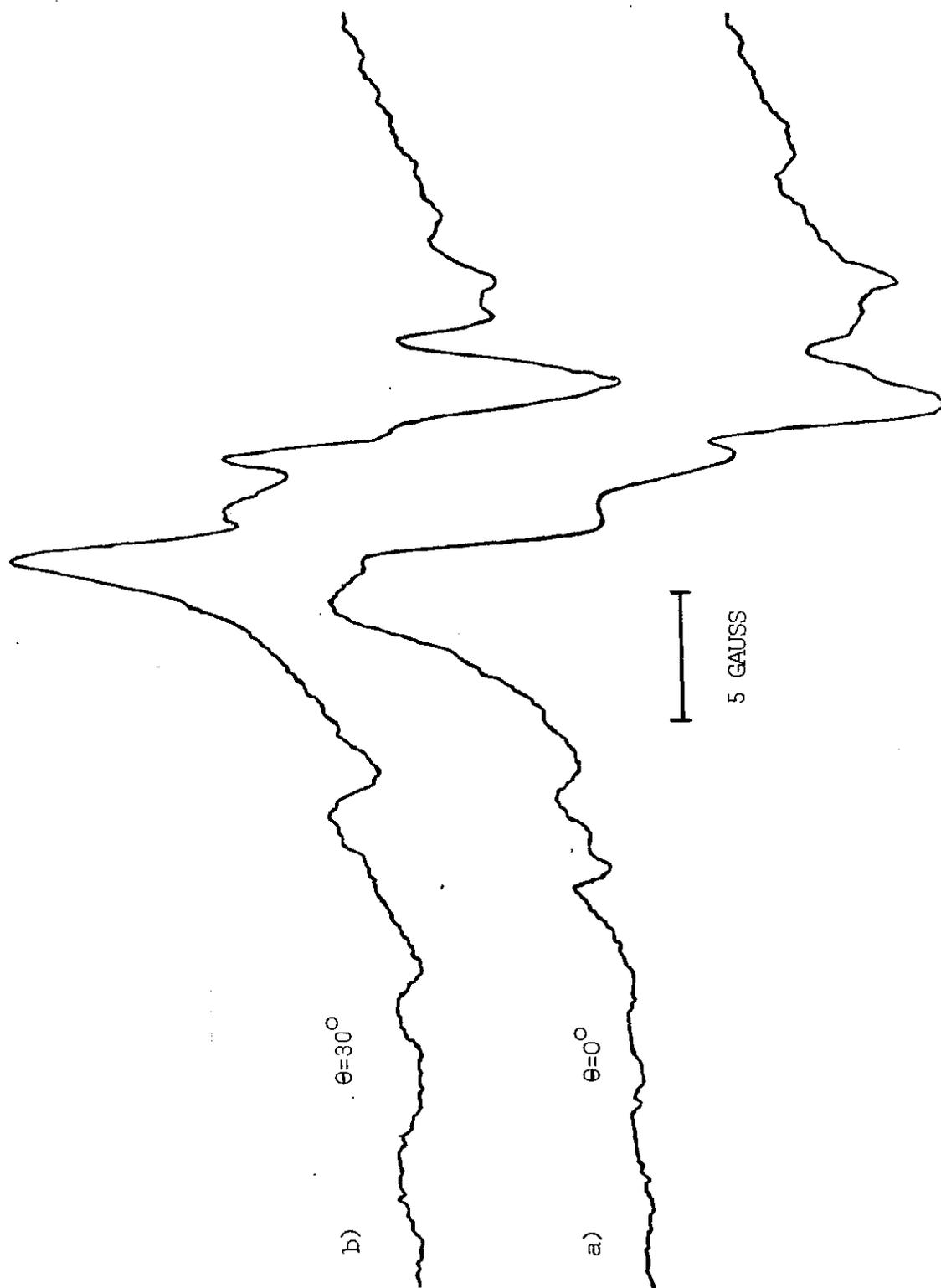


FIGURA 4.26 - Espectro de RPE da amostra YC62 (Tautavel - França) em pedaço. O espectro (b) foi tirado girando-se a amostra por 30° no plano do campo magnético.

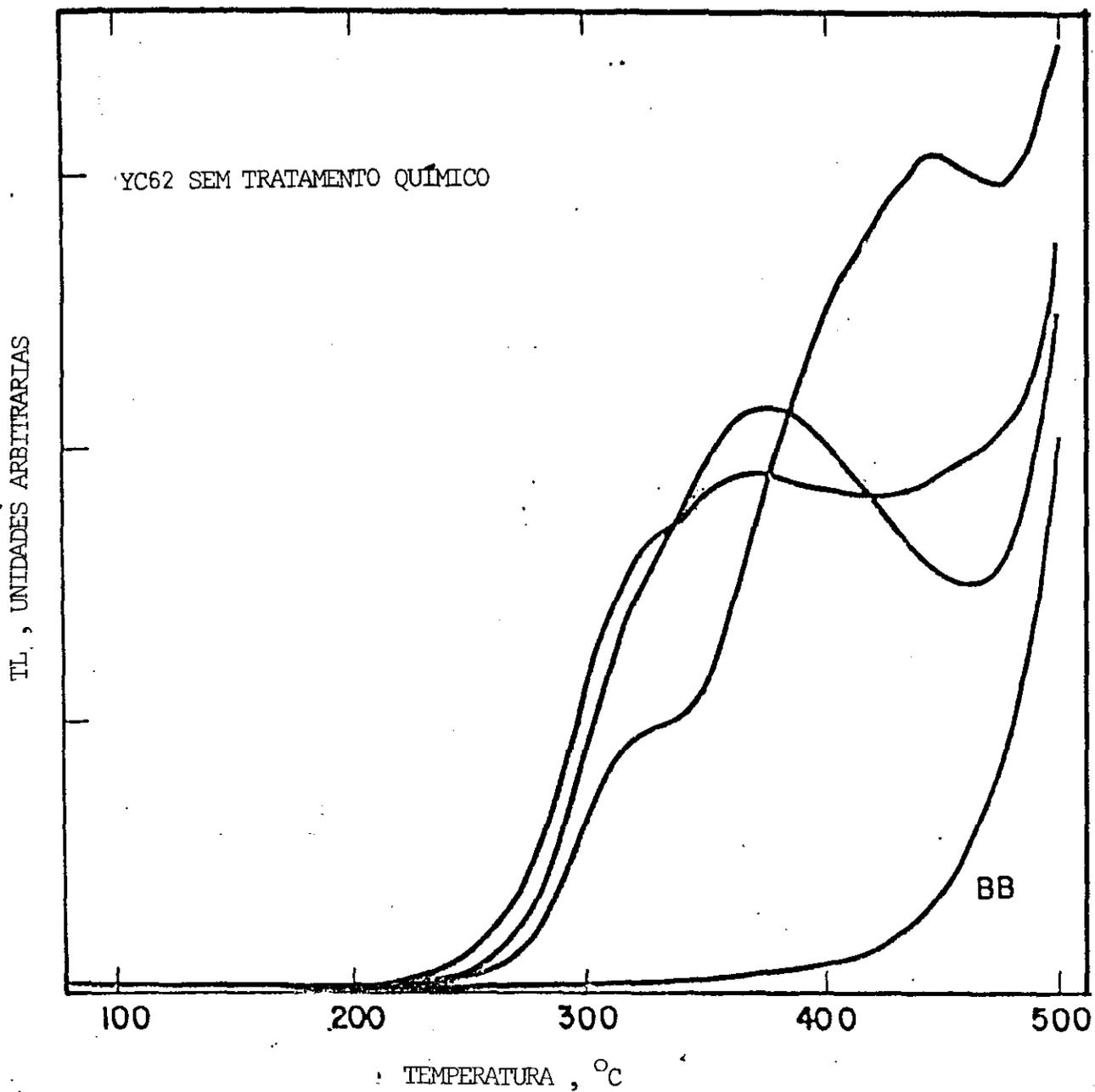


FIGURA 4.27 - Influência da Triboluminescência no espectro de Termoluminescência da calcita YC62 (Tautavel - França). Espectros da amostra não irradiada no laboratório.

4.3 - PREPARAÇÃO DAS AMOSTRAS: PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

Num bloco de calcita que pretendemos estudar, escolhe-se sempre, para retirar amostras, as regiões aparentemente menos impregnadas de impurezas, como argila e outros minerais. Geralmente estas partes são as mais claras.

Preparamos o pó de forma manual com auxílio de um grau e um bastonete. A amostra deve ser fragmentada com batidas verticais e secas, evitando-se ao máximo atritar o pó com as paredes do grau.

O pó é, então, peneirado e dividido em 4 granulometrias: $g < 0.088$, $g > 0.270$, $0.088 < g < 0.125$ e $0.125 < g < 0.177$ mm de diâmetro (Figura 4.28)

Para minimizar o efeito da Triboluminescência, tratamos quimicamente a fração de pó que é utilizada nas medidas de RPE, com ácido acético (0.1N) por 2 minutos, a 25°C.

A função do ácido é diluir uma pequena camada superficial de calcita eliminando defeitos da superfície que contribuem para a Triboluminescência.

O pó, retirado da solução ácida, é lavado várias vezes e deixado secar à temperatura ambiente em um dessecador por 2 a 3 dias. Finalmente é novamente peneirado.

Permanecendo a Triboluminescência, repetimos o tratamento químico, mas agora com ácido bórico diluído, por 2 dias. Após este período o pó é novamente lavado, seco e peneirado.

Esta preparação é realizada em um laboratório construído no CBPF especialmente para esta finalidade. A iluminação do laboratório é rigorosamente feita com luz vermelha.

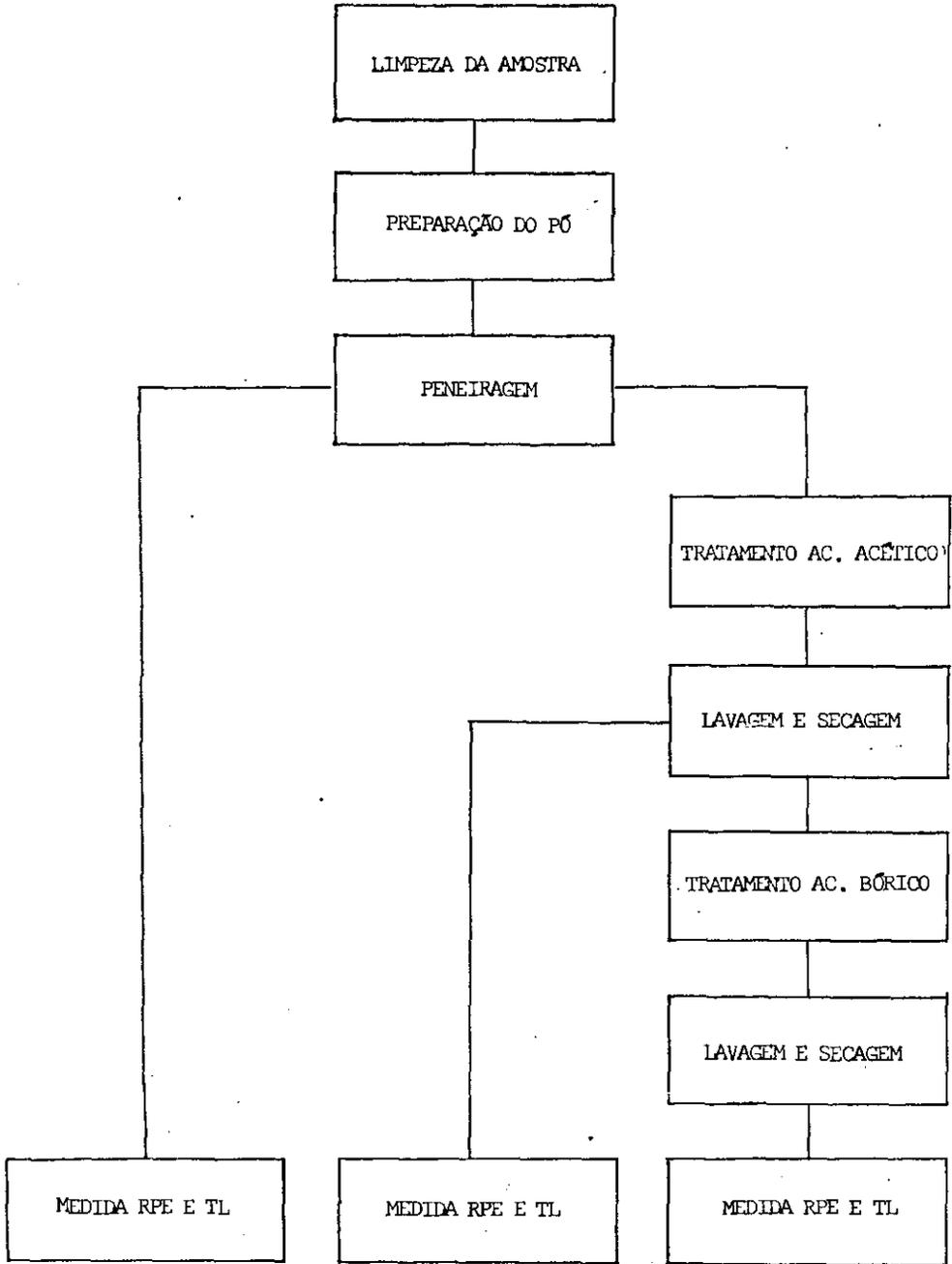


FIGURA 4.28 - Diagrama da preparação das amostras para TL e RPE.

4.4 - ANÁLISE QUÍMICA DAS AMOSTRAS

As amostras estudadas neste trabalho foram analisadas por difratometria de R-X para verificar se eram constituídas de calcita pura ou de uma mistura de calcita e outros carbonatos, como por exemplo a dolomita (CaMgCO_3). O equipamento de R-X utilizado foi o do Instituto de Energia Nuclear do Rio de Janeiro.

Para determinar a concentração de impurezas nas amostras fizemos análises por absorção atômica no aparelho do Instituto de Química da Pontifícia Universidade Católica-RJ.

4.5 - MEDIDAS DE RPE E TL

As medidas de RPE referentes à dosimetria da calcita foram feitas em um espectrômetro Varian Modelo E9, equipado com banda X e cavidade ressonante operando no modo TE₀₁₁. O campo magnético foi monitorado por um Gaussímetro Systron Donner 3193. A frequência de microondas foi medida com um aparelho Systron Donner Modelo 6054D.

Os espectros foram tirados à temperatura ambiente. As amostras foram depositadas em tubos de quartzo de 8 mm de diâmetro externo e 4 mm de diâmetro interno e colocadas dentro da cavidade ressonante sempre na mesma posição. Para isto construímos uma peça de alumínio que é colocada dentro da cavidade e sobre a qual o tubo de quartzo, contendo a amostra, se assenta. Após o posicionamento da amostra a peça é retirada (Fig. 4.29).

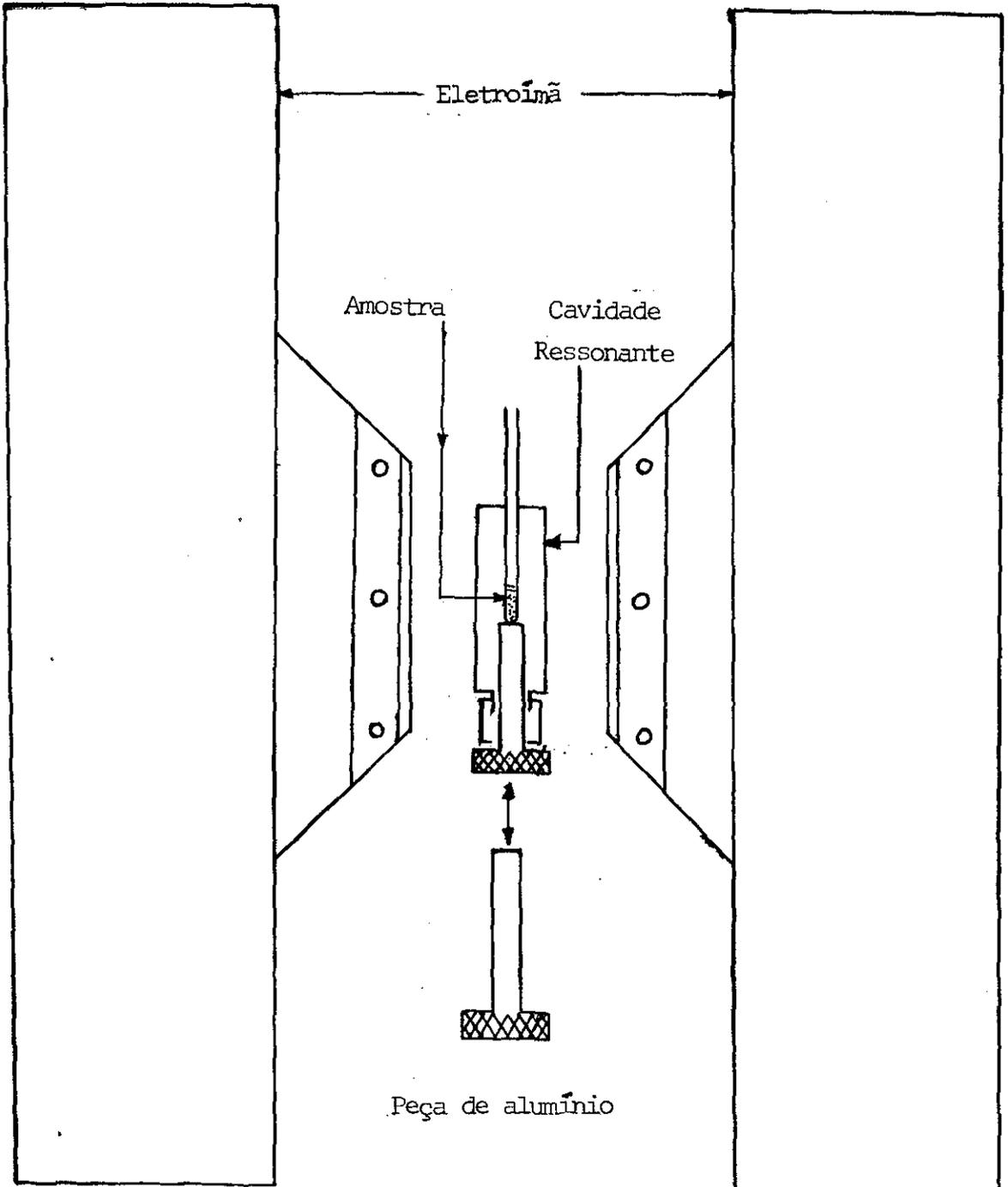


FIGURA 4.29 - Orientação das amostras na cavidade ressonante.

Com este procedimento asseguramos uma reprodutibilidade do espectro de RPE de 3% a 5% para medidas realizadas durante o mesmo dia e de menos de 10% para medidas durante 1 mês.

Os espectros de TL foram observados na região azul do espectro ótico (350 - 500 nm) com uma velocidade de aquecimento de 5°C/seg, da temperatura ambiente até 500°C.

4.6 - IRRADIAÇÕES: PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

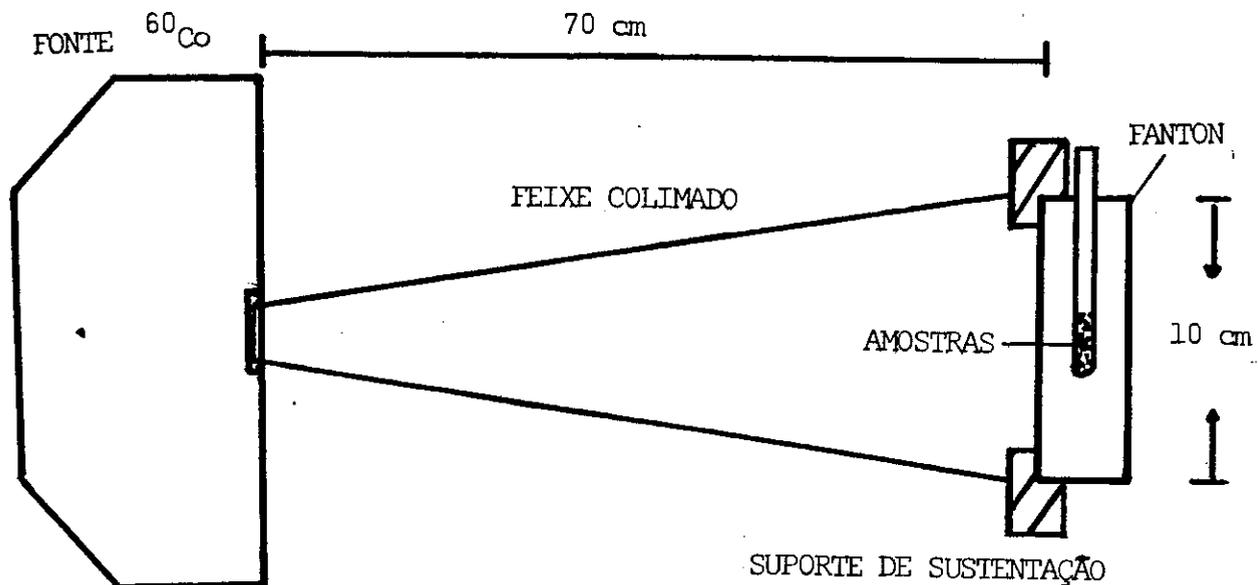
As amostras em pó foram irradiadas por uma fonte de ^{60}Co de 30 mCi do Instituto de Dosimetria do Rio de Janeiro. Esta fonte é permanentemente calibrada por solução de Fricke (FeSO_4).

Para assegurar medidas precisas da dose acumulada, (D_T), montamos na fonte de ^{60}Co um sistema específico para as irradiações das amostras, que é mostrado na Figura 4.30.

As amostras foram irradiadas dentro de tubos de quartzo de 8 mm de diâmetro em quantidades que variam de 50 mg a 200 mg. Os tubos são colocados dentro de um "fantom" de plastic-glass, que possui uma eficiência na produção de raios β^- , a partir da radiação γ , semelhante à calcita. Desta maneira asseguramos o equilíbrio entre a produção de elétrons na amostra e nas suas vizinhanças.

O "fantom" é colocado a 70 cm da fonte. Nesta distância a homogeneidade da dose absorvida abrange uma secção reta de 10 cm \times 10 cm.

No "fantom" existem 8 posições para os tubos de quar-



FANTON, VISTA LATERAL

FANTON VISTO DE CIMA

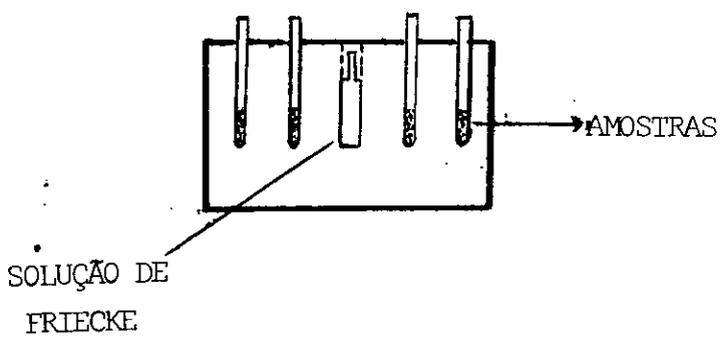


FIGURA 4.30 - A irradiação das amostras.

tzo que contém as amostras. Cada um dos buracos possui diâmetro ligeiramente maior que o dos tubos, para evitar que os elétrons secundários criados pela radiação γ passem por uma camada de ar entre o plasticglass e o quartzo modificando assim o valor da dose absorvida.

A cada irradiação estas condições são rigorosamente mantidas.

O valor da dose é calculado conhecendo-se a eficiência da fonte para amostras colocadas naquela geometria. Além disso, há no "fantom" uma posição na qual se coloca uma ampola de Fricke a cada irradiação. A leitura da dose absorvida pela solução de Fricke é sempre comparada com a dose calculada pela calibração da fonte. O erro na medida da dose absorvida é de $\pm 0.5\%$.

Amostras de calcita foram também irradiadas com elétrons produzidos no Acelerador Linear de 2 MeV do Centro Brasileiro de Pesquisas Físicas, com uma corrente de $2.5\mu\text{Amperes}$. Nessas irradiações não fizemos controle de dose.

CAPÍTULO 5

CARACTERÍSTICAS DO ESPECTRO DE RPE DE CALCITAS NATURAIS.

A DOSIMETRIA DA AMOSTRA SP2 POR RPE E TL.

5.1 - ESPECTRO DE RPE DE PÓ DE CALCITAS NATURAIS

A literatura geralmente considera que o espectro de RPE da calcita natural, na região de $g = 2.0000$, é constituído por 3 espécies paramagnéticas, formadas pela radiação. As linhas associadas a estas espécies, denominadas de h_1 ($g = 2.0060 \pm 0.0005$), h_2 ($g = 2.0030 \pm 0.0005$) e h_3 ($g = 2.0007 \pm 0.0005$), por Yokoyama ⁽²⁷⁾, são consideradas isotrópicas.

A dificuldade de se interpretar os espectros de RPE reside no fato de que as linhas associadas aos defeitos paramagnéticos, criados pela radiação, são sempre pouco intensas. A Figura 5.31 mostra espectros de amostras da caverna de Arago (França) ⁽²⁷⁾, na região do g do elétron livre. Podemos verificar que nestes espectros as espécies h_1 , h_2 e h_3 estão sempre presentes ao mesmo tempo.

Em nosso estudo sobre a calcita constatamos, entretanto, que os espectros de RPE de amostras naturais podem apresentar somente h_3 ou h_1 , h_2 e h_1 , ou h_3 e h_2 . A Figura 5.32 mostra exemplos destes casos.

A Figura 5.33 apresenta o espectro natural das calci-

cas da caverna de Matozinho (MG) e da Fazenda Caieira (MG), respectivamente. Observamos que na região $1,997 < g < 2,0035$ estão presentes, no mínimo, 6 linhas, em vez das 2 linhas, h_2 e h_3 habituais. Do nosso conhecimento, estes são os primeiros espectros de amostras naturais, não irradiados artificialmente, publicados na literatura que evidenciam uma estrutura complexa de linhas na região de h_2 e h_3 .

Procuramos investigar se estas linhas adicionais ocorrem excepcionalmente nestas duas amostras, ou se são linhas pertencentes a espécies paramagnéticas criadas em qualquer calcita pela radiação ambiental. Para isto irradiamos várias amostras de diferentes procedências e comparamos seus espectros de RPE com os espectros da Figura 5.33. Esta análise será feita a seguir.

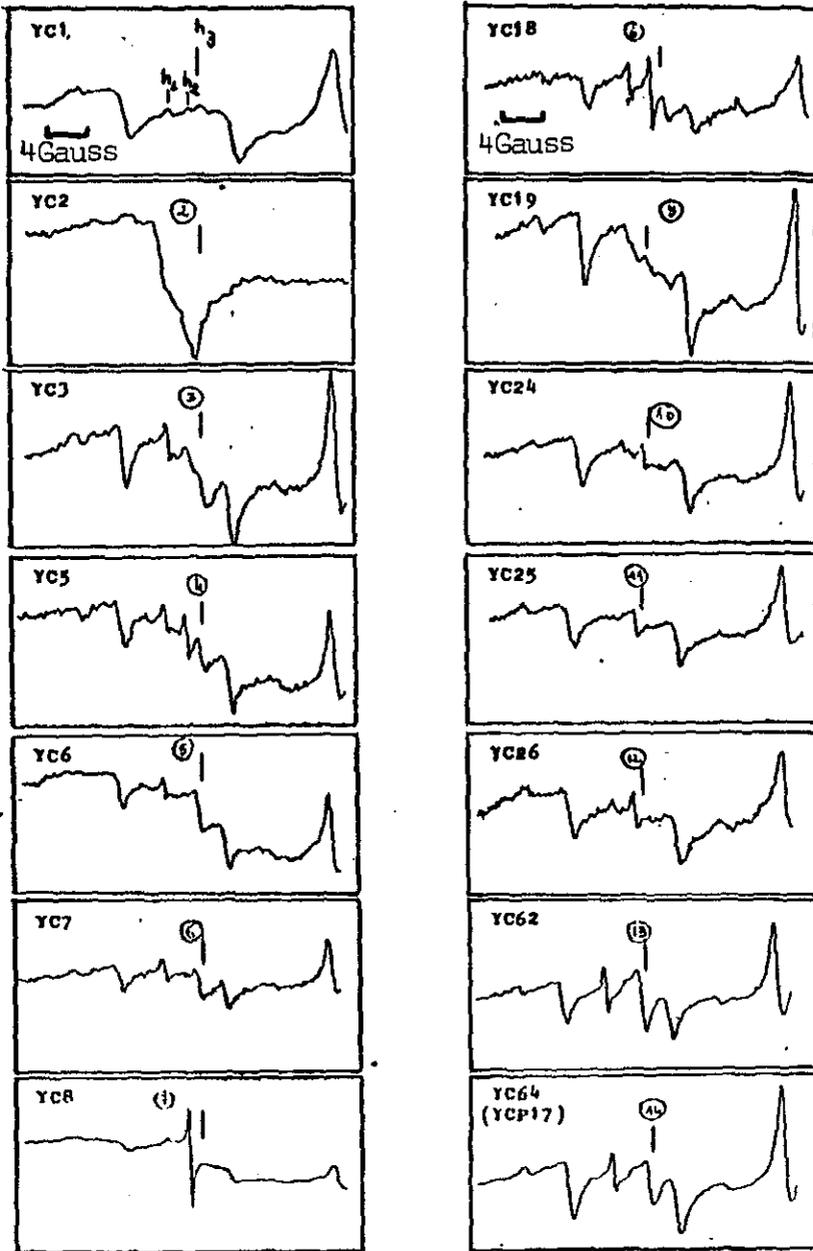


FIGURA 5.31 - Espectros de RPE de estalagmites da caverna de Arago (Tautavel - França) espectros obtidos por Yokoyama et al. (27).

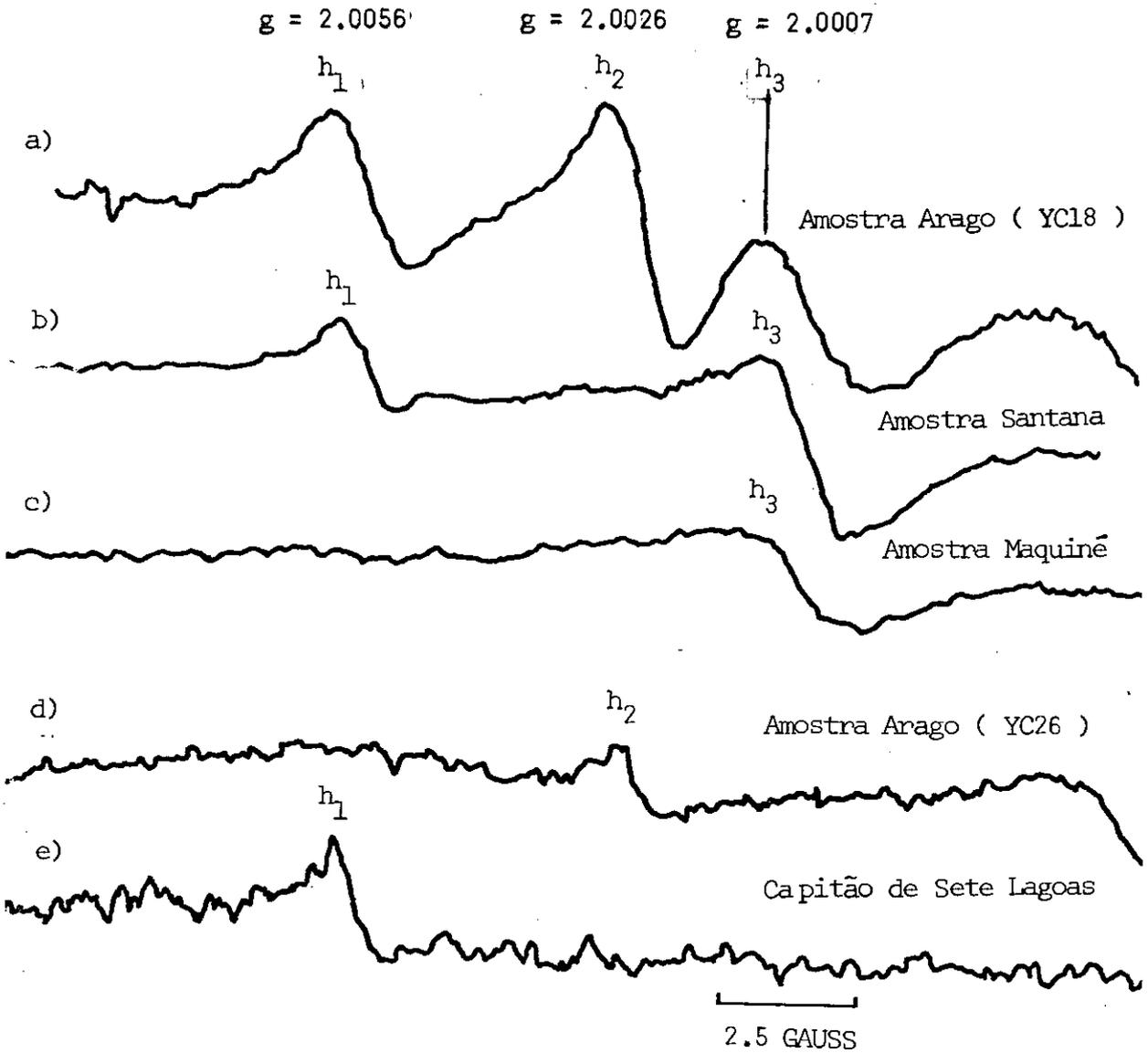


FIGURA 5.32 - Espectros de calcitas naturais não irradiadas no laboratório , apresentando: a) linhas h_1 , h_2 e h_3 . b) h_1 e h_3 . c) h_3 . d) h_2 e) h_1 .

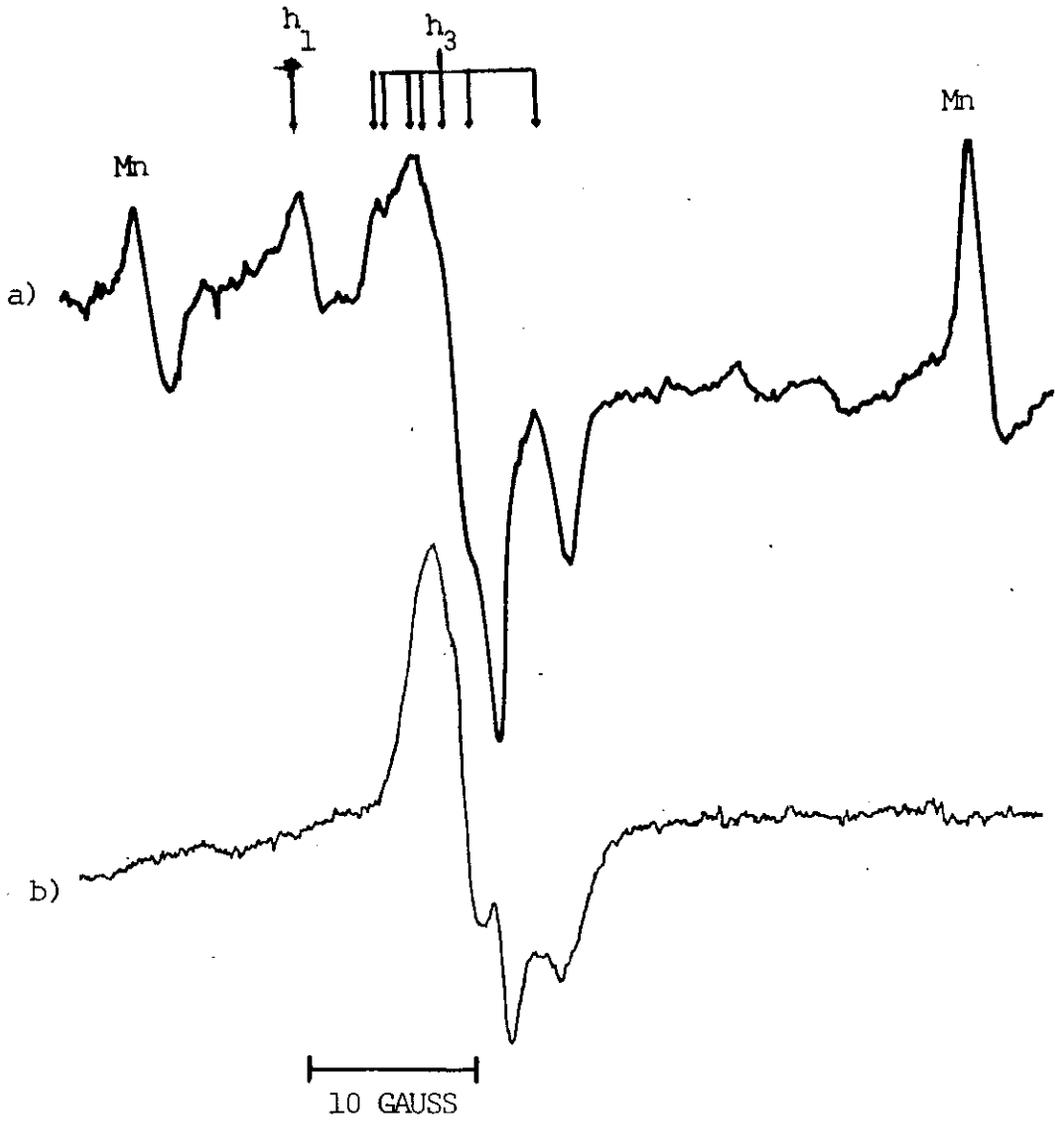


FIGURA 5.33 - Espectros das calcitas da caverna de Motozinho (a), e Fazenda da Caieira (b), com estrutura de linhas na região de $g = 2000$.

5.2 - ESPECTROS DE CALCITAS IRRADIADAS COM RAIOS γ E β^-

A Figura 5.34 mostra espectros das calcitas da caverna de Arago (França), Santana (São Paulo) e Santa Bárbara (Bahia), irradiadas no laboratório com raios γ . Se compararmos estes espectros com os da Figura 5.34a, podemos observar que as mesmas linhas que estão presentes no espectro da calcita de Matozinho estão, também, presentes nos espectros das calcitas irradiadas. Amostras de outras cavernas, irradiadas com raios γ , apresentam, também, espectros semelhantes.

Desta observação concluímos que:

1) O espectro de RPE de calcitas naturais, na região $1.997 < g < 2.0035$ não é composto somente das linhas h_2 e h_3 , mas sim de um conjunto de, no mínimo, 6 linhas.

2) Este espectro complexo não é, geralmente, resolvido nas amostras não irradiadas no laboratório, devido à pequena intensidade das linhas.

3) A irradiação artificial não cria espécies paramagnéticas diferentes daquelas criadas pela radiação natural.

Irradiamos a seguir as mesmas amostras com elétrons e observamos que o espectro de RPE resultante é composto das mesmas linhas que os espectros das amostras irradiadas com raios γ (ver Fig. 5.34b). Desta verificação concluímos que:

4) A radiação γ e β^- produz, em amostras de calcitas, as mesmas espécies paramagnéticas.

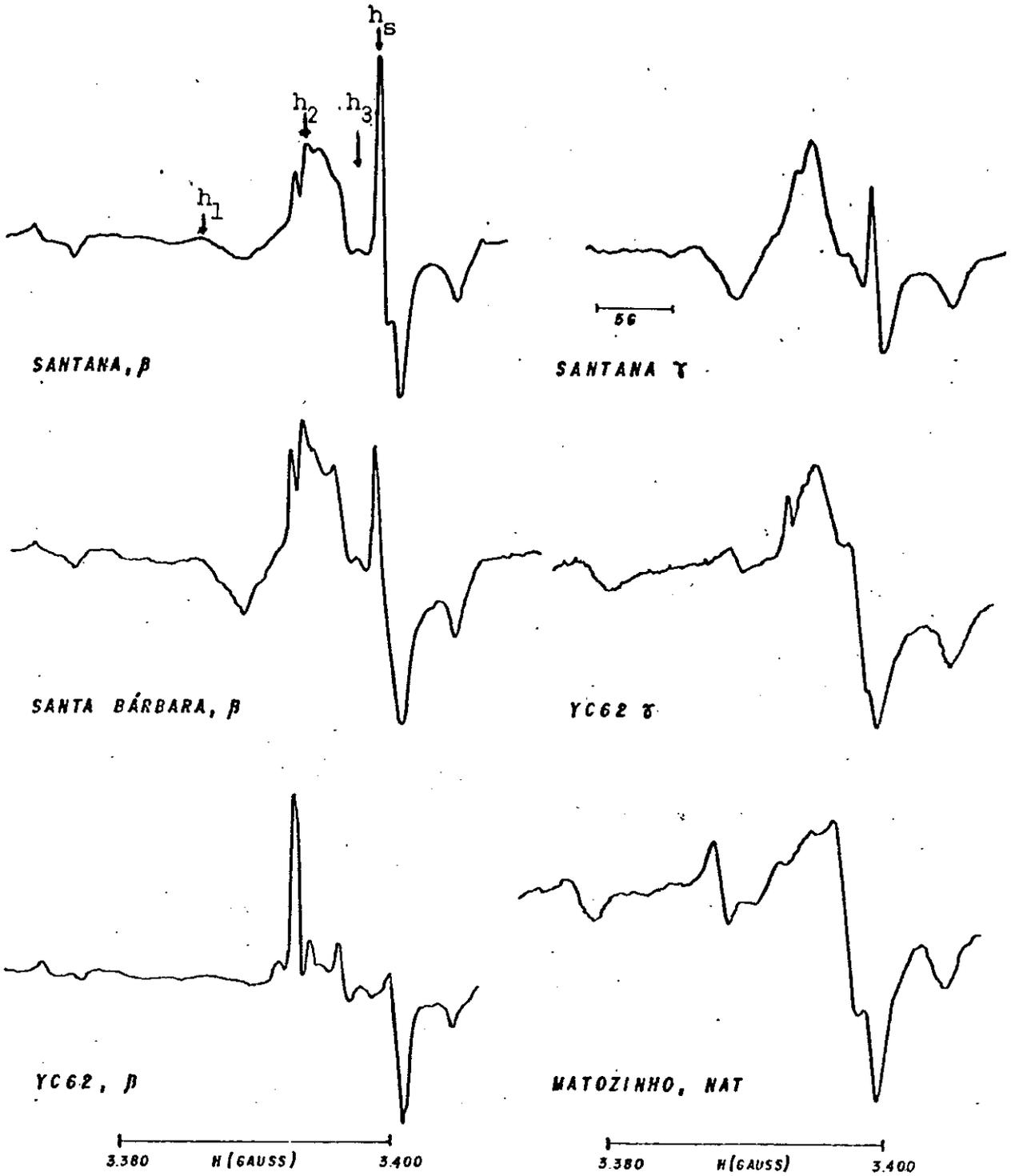


FIGURA 5.34 - Espectro de calcitas das cavernas de Arago, Santana e Santa Bárbara irradiadas com raios γ e β .

5.3 - INFLUÊNCIA DO TAMANHO DO GRÃO DO PÓ NO ESPECTRO DE RPE

Amostras em pó de mesma massa mas com diferentes tamanhos de grão foram irradiadas com raios γ . Verificamos que com exceção da linha h_s o espectro de RPE destas amostras não se modifica . Para grãos de diâmetros maiores que 0,297 mm esta linha é pouco visível. À medida que diminuimos o diâmetro do grão, verificamos que esta linha se torna mais intensa (Figura 5.35).

Estas medidas indicam que a linha h_s é característica de um defeito de superfície. Esta hipótese é reforçada quando realizamos um tratamento químico com ácido acético ou ácido bórico diluído nas mesmas amostras. Isto é o que veremos no item 5.4.

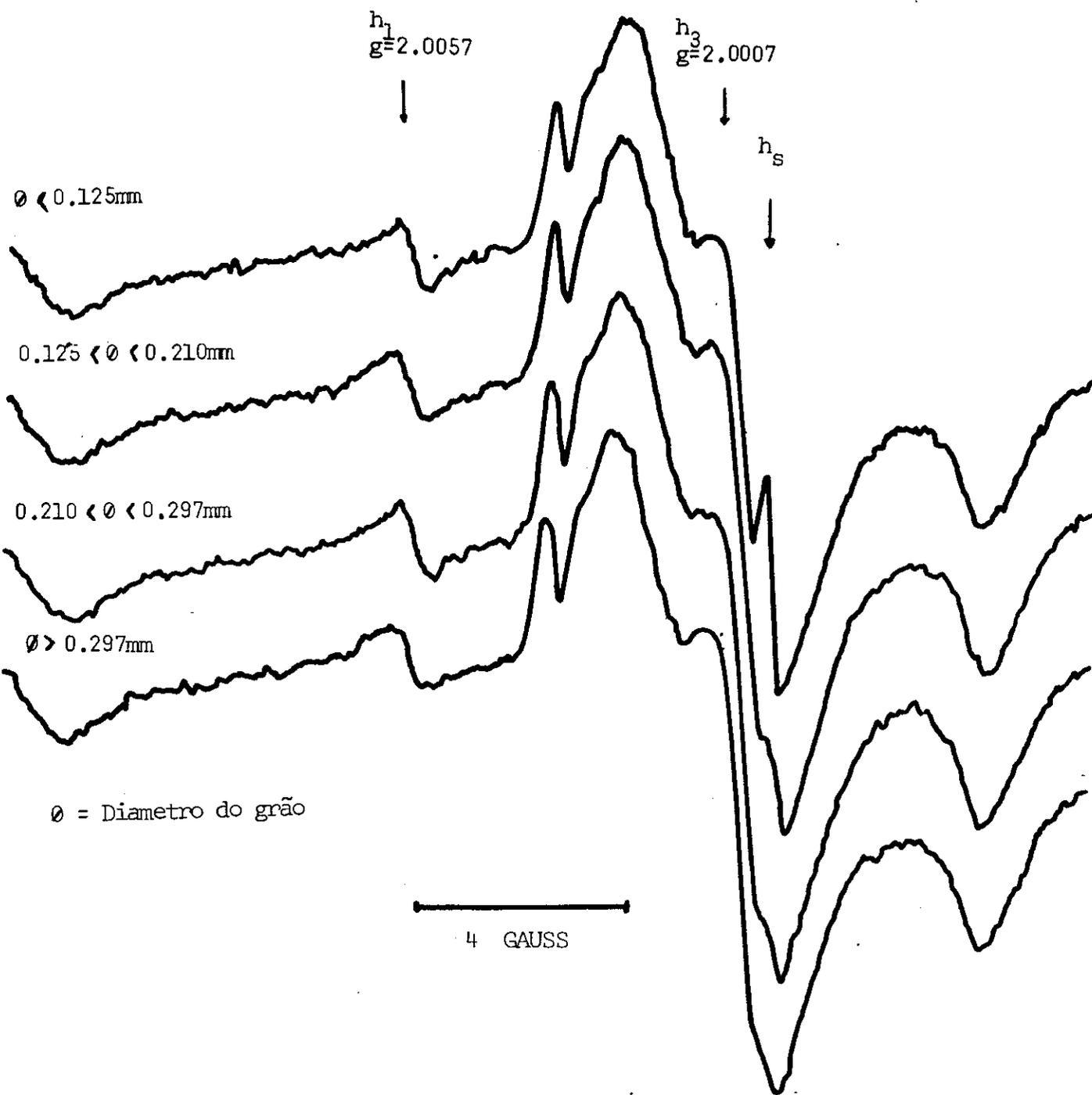


FIGURA 5.35 - Influência do tamanho do grão do pó no espectro de RPE (amostra YC62 - Tautavel).

5.4 - A INFLUÊNCIA DO TRATAMENTO QUÍMICO

Na Figura 5.36 comparamos os espectros das calcitas YC62, YC18 e SP1, de amostras tratadas e não tratadas quimicamente. Observou-se que o tratamento químico não afeta as linhas h_1 e h_3 . A linha h_s , entretanto, não está presente nos espectros das amostras que sofreram tratamento químico. Esta evidência reforça ainda mais a hipótese de que a linha h_s deve estar associada a elétrons armadilhados em defeitos superficiais. É possível que estes elétrons sejam da mesma natureza de que os associados à linha h_3 , com a diferença que estes últimos estariam no interior da amostra enquanto aqueles, na superfície. A proximidade dos fatores g destas linhas (h_3 , $g = 2.0007$ e h_s , $g = 2.0000$) pode ser uma indicação deste fato.

A superposição entre h_s e h_3 pode introduzir erros na determinação da dose geológica quando se utiliza h_3 como linha de datação. Para evitar este problema aconselhamos que as amostras sejam tratadas quimicamente.

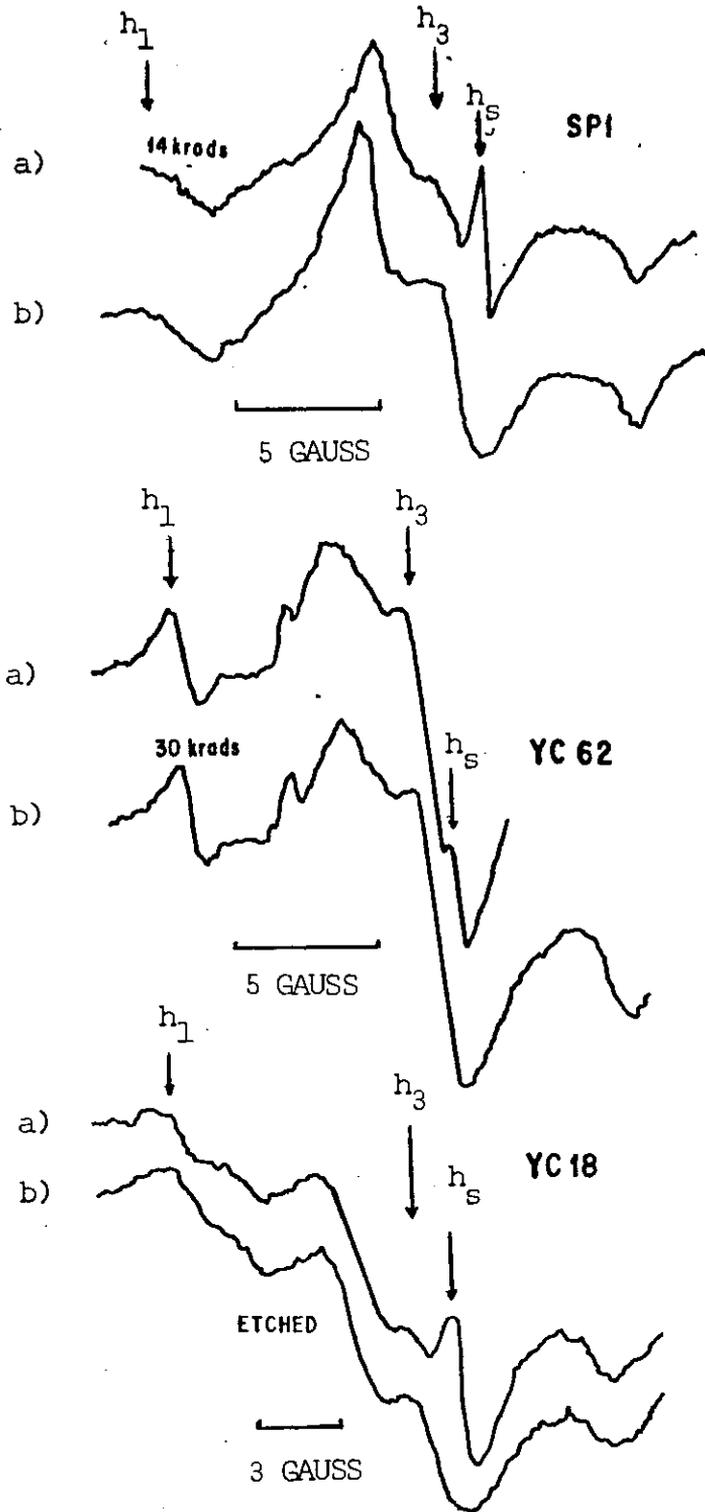


FIGURA 5.36 - A influência do tratamento químico nos espectros das calcitas YC62, YC18 (Tautavel) e SPI (caverna Santana - S.Paulo).
a) amostra não tratada quimicamente. b) amostra tratada quimicamente.

5.5 - COMPORTAMENTO COM A POTENCIA DE MICROONDAS

Verificamos o comportamento das linhas h_1 e h_3 e h_s com a potência de microondas nas calcitas YC62 e SP1 (Figura 5.37). Observamos que a linha h_1 cresce com a potência e atinge à saturação em 20 mW. A linha h_3 cresce mais rapidamente que h_1 e atinge à saturação para potencias maiores que 40 mW. A linha h_s diminue com a potência a partir de 0,2 mW. Este comportamento reforça a hipótese que as linhas h_1 , h_3 e h_s pertençam a espécies paramagnéticas diferentes.

É importante observar que a linha h_s se superpõe a h_3 . Quando utilizamos esta linha para calcular D_T devemos, portanto, trabalhar com potências de microondas entre 5 e 10 mW para diminuir a influência de h_s sobre h_3 . Potências maiores que 10 mW devem ser evitadas para não superpor h_3 com as linhas da região de $g = 2.0025$.

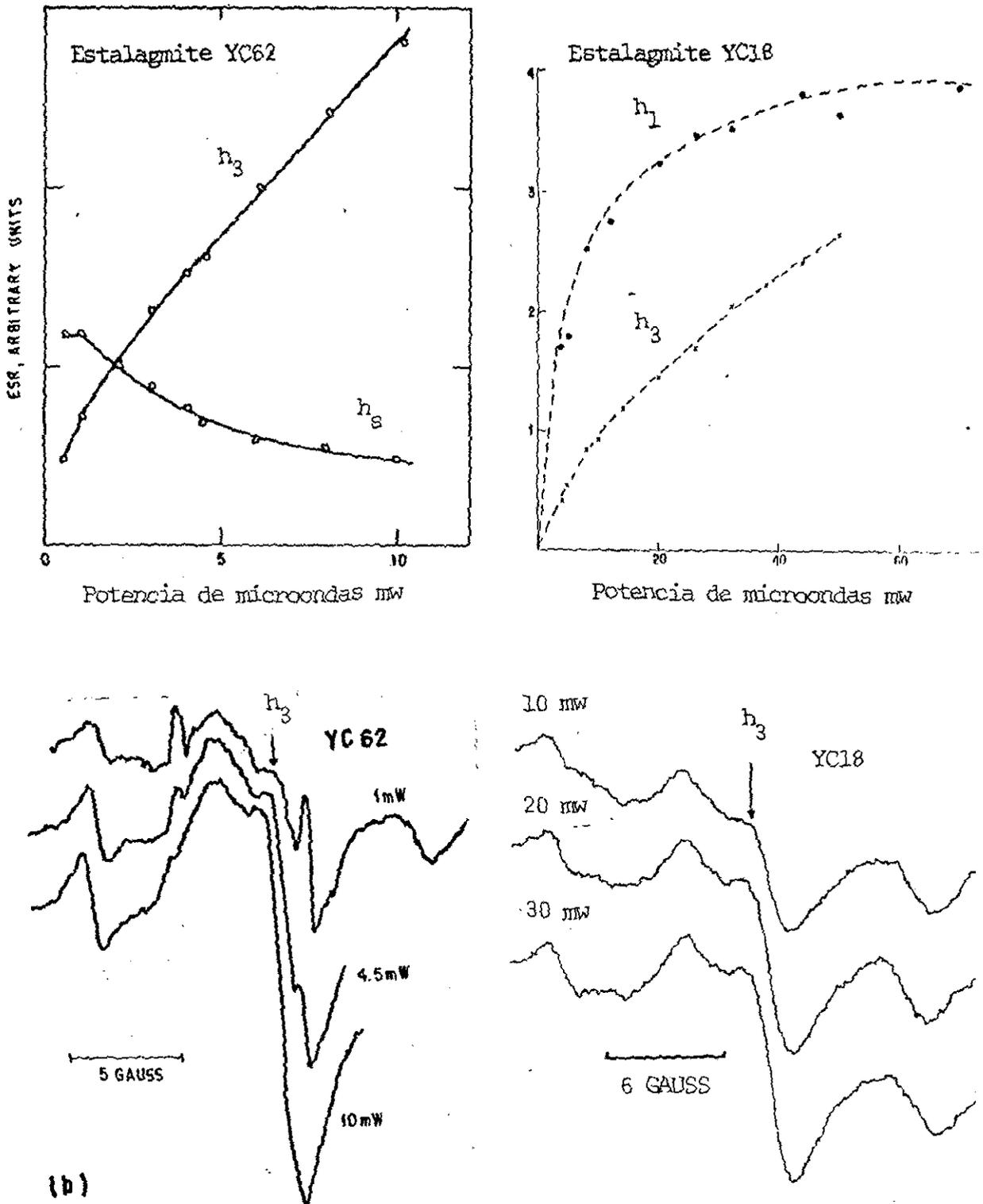


FIGURA 5.37 - Comportamento das linhas de RPE com a potência de microondas. Amostras YC62 (Tautavel) e SP1 (V.Ribeira - S.Paulo).

5.6 - A ESTABILIDADE DAS LINHAS DE RPE APÓS A IRRADIAÇÃO

Amostras de calcita, com e sem tratamento químico, foram irradiadas à temperatura ambiente. Espectros de RPE foram tirados 90 minutos, 24 horas e vários dias após às irradiações. Observamos que as linhas h_1 , h_3 e h_5 crescem nas primeiras 24 horas, enquanto as linhas localizadas na região de h_2 ($2,0020 < g < 2,0035$) diminuem de intensidade. Estas modificações podem ser devidas a redistribuições de elétrons pertencentes a defeitos muito instáveis à temperatura ambiente, nas espécies h_1 , h_3 e h_5 . Após as primeiras 24 horas o espectro não mais se modifica. A Figura 5.38a,b mostra este comportamento para a amostra YC62, com e sem tratamento químico.

Os espectros de RPE que utilizamos para a determinação da dose geológica das amostras foram sempre tirados, no mínimo, 24 horas após as irradiações. Com isto evitamos erros no valor de D_T devidos a interferências de sinais instáveis à radiação.

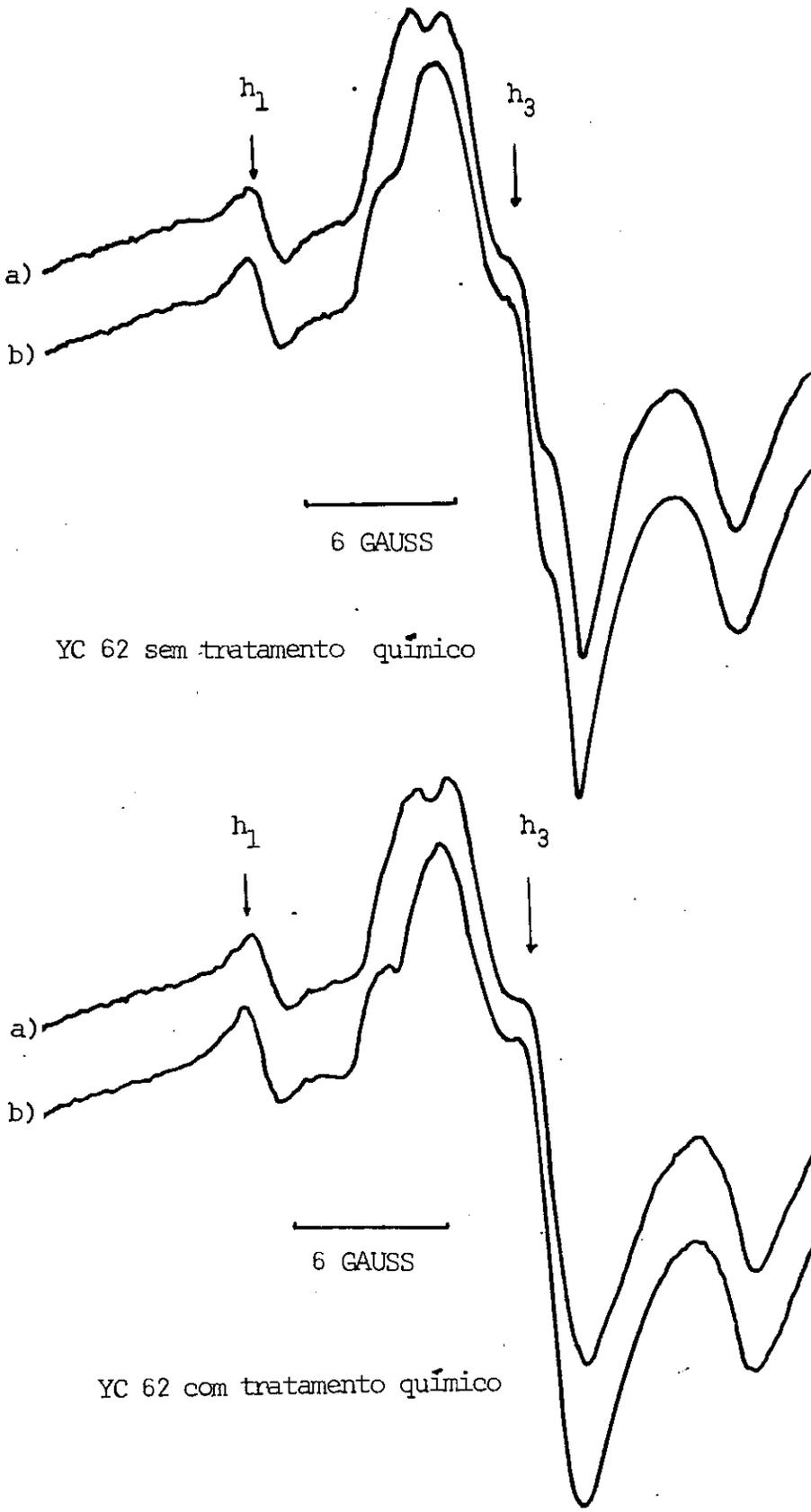


FIGURA 5.38 - Espectros de RPE da amostra YC62 tirados após a irradiação: a) 90 minutos. b) 24 horas após.

5.7 - DETERMINAÇÃO DA DOSE GEOLÓGICA NA AMOSTRA SP2 POR RPE E TL

As amostras SP2 provêm de uma estalagmite em forma de placa coletada na caverna de Morro Preto no Vale do Ribeira (São Paulo). A placa foi cortada transversalmente e dela tirou-se uma fatia, que foi sub-dividida em 4 partes (2A, 2B, 2C, 2D). A superfície maior de cada uma das partes é perpendicular à direção de crescimento da placa, Figura 5.39. De cada parte foi preparado um pó para as medidas de TL e RPE.

Os espectros de RPE das partes 2A, 2B e 2C foram obtidos observando-se as considerações dos itens 5.3, 5.4, 5.5 e 5.6, ou seja, as amostras foram tratadas quimicamente e não tiveram contato com a luz solar ou de laboratório. Os espectros foram tirados 24 horas após a irradiação com potência de 5mW e varredura do campo magnético de 40 Gauss.

As amostras 2A, 2B e 2C apresentam um espectro de RPE constituído pelas linhas h_3 e h_1 (Figura 5.40). Irradiando-se as amostras com raios γ observa-se que:

- 1) a linha h_1 não se modifica com a irradiação;
- 2) a linha h_3 cresce linearmente pelo menos até 35krad;
- 3) à esquerda da linha h_3 surge um sinal que, provavelmente, é o resultado da superposição de várias linhas (ver item 5.2). Este sinal cresce com a dose.

De 1), 2) e 3), podemos concluir que h_3 é a única linha que pode ser utilizada para a determinação da dose geológica.

A Figura 5.41 apresenta os gráficos ($I \times Dose$) da linha h_3 para as partes 2A, 2B e 2C. Observa-se que a sensibilidade de h_3 com relação à dose de irradiação na parte B é aproximadamente

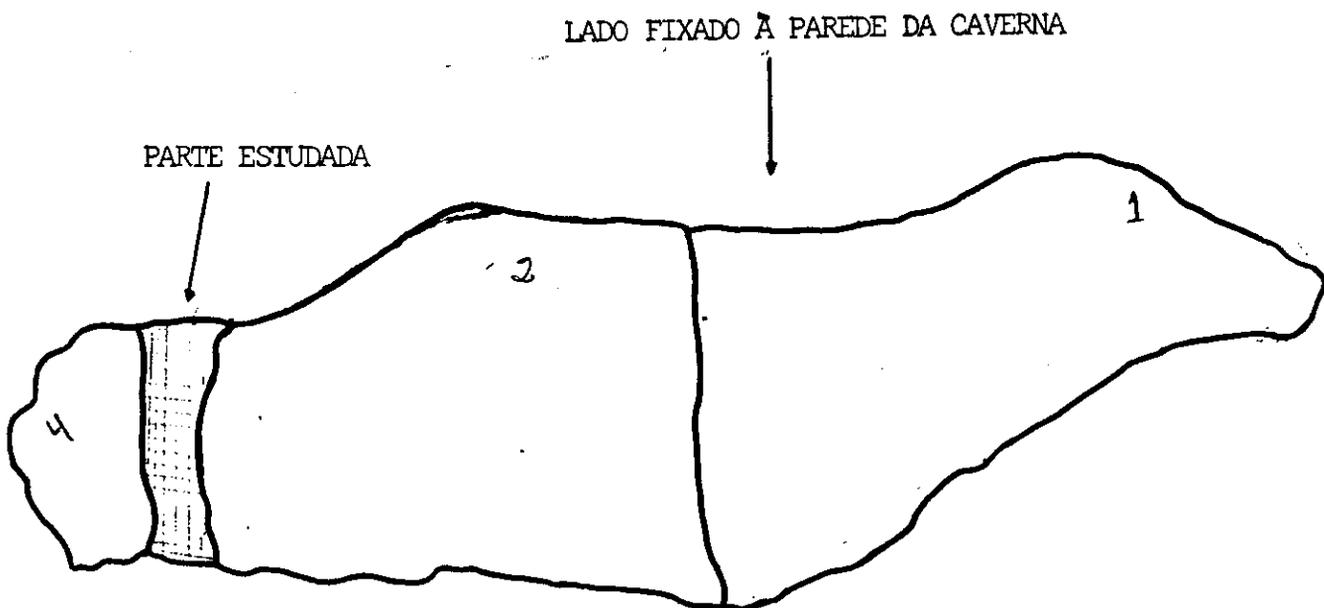
igual à da parte C, mas diferente da parte A. A dose geológica determinada pelo método das "doses aditivas" é de 9krad para a parte 2A, 8krad para a parte B, e 8.5krad para a parte 2C.

O espectro da TL das amostras 2A, 2B, 2C, 2D, Figura 5.42, apresenta somente o pico de 280°C. Irradiando-se as amostras com raios γ observa-se que este pico cresce linearmente com a dose. Não constatamos o surgimento do pico de 350°C.

A sensibilidade do pico de 280°C com relação à dose de irradiação, Figura 5.43, é diferente nas 4 partes. Na 2B, observa-se uma supralinearidade da curva ($I \times Dose$). A dose geológica determinada pelo método das "doses aditivas" é de 8.4krad para a parte 2A, 8.0krad para a parte 2C, e de 9.0krad para a parte 2D.

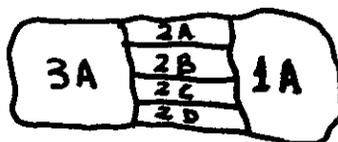
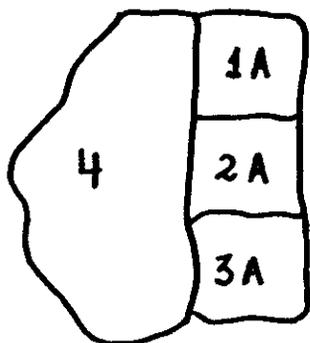
Destes resultados concluímos que:

- 1) a linha h_3 e o pico de 280°C são os sinais indicados para a determinação da dose geológica;
- 2) as doses geológicas determinadas a partir da linha h_3 e do pico de 280°C são semelhantes;
- 3) as doses geológicas nas 4 partes situam-se em torno de 8.5krad com uma variação de 6%.



PONTA DA PLACA: VISTA DE CIMA.

PARTE ESTUDADA: VISTA LATERAL.



PARTES ESTUDADAS POR RPE E TL

FIGURA 5.39 - Placa contendo a amostra SP2.

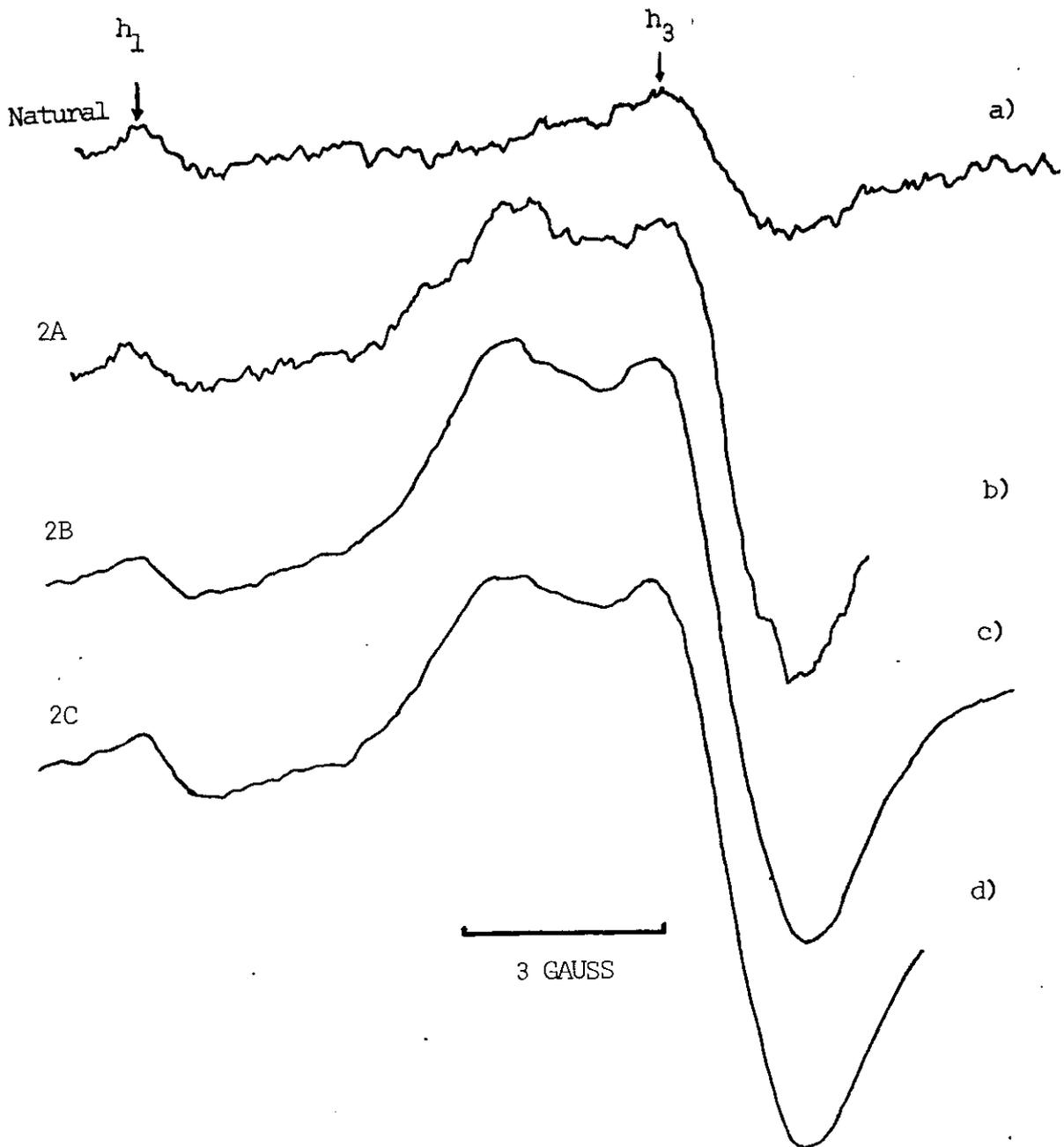


FIGURA 5.40 - Espectro de RPE das amostras 2A, 2B e 2C. a) espectro natural. b), c) e d) espectro das amostras 2A, 2B e 2C irradiadas por uma dose de 25 krad.

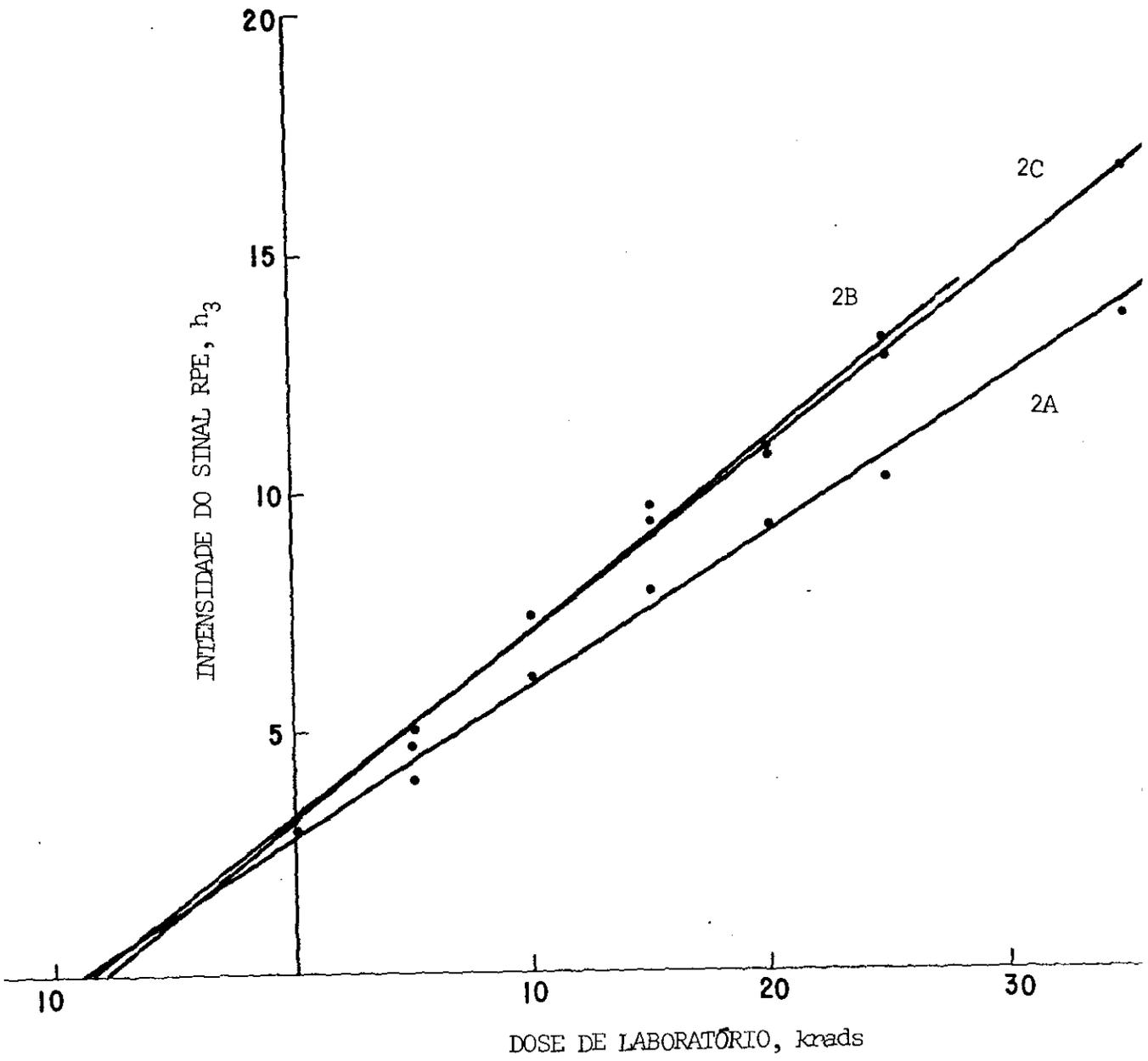


FIGURA 5.41 - Determinação da dose acumulada (geológica) através da linha h_3 para as partes 2A, 2B e 2C da amostra SP2.

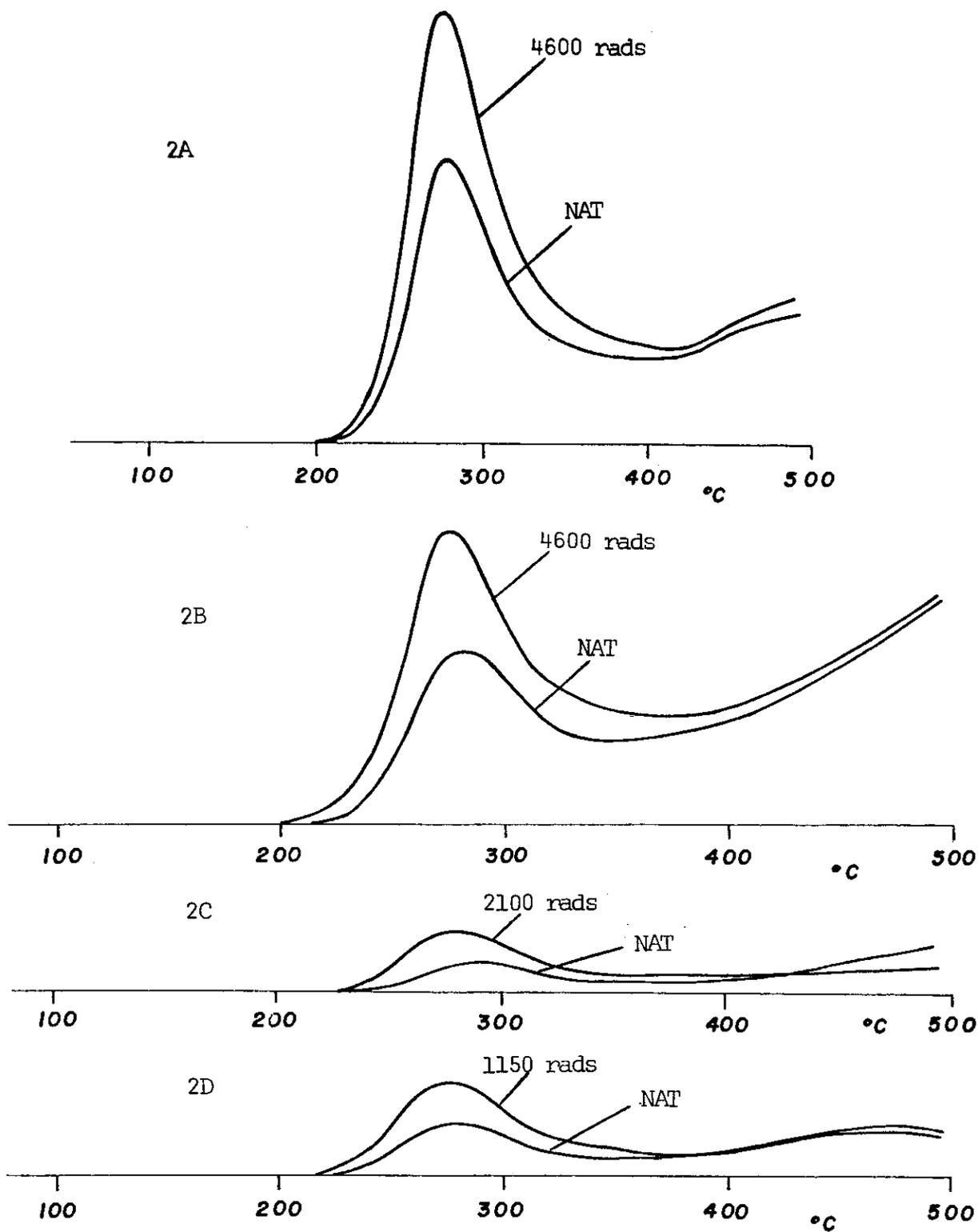


FIGURA 5.42 - Espectro de Termoluminescência das partes 2A, 2B, 2C e 2D da amostra SP2.

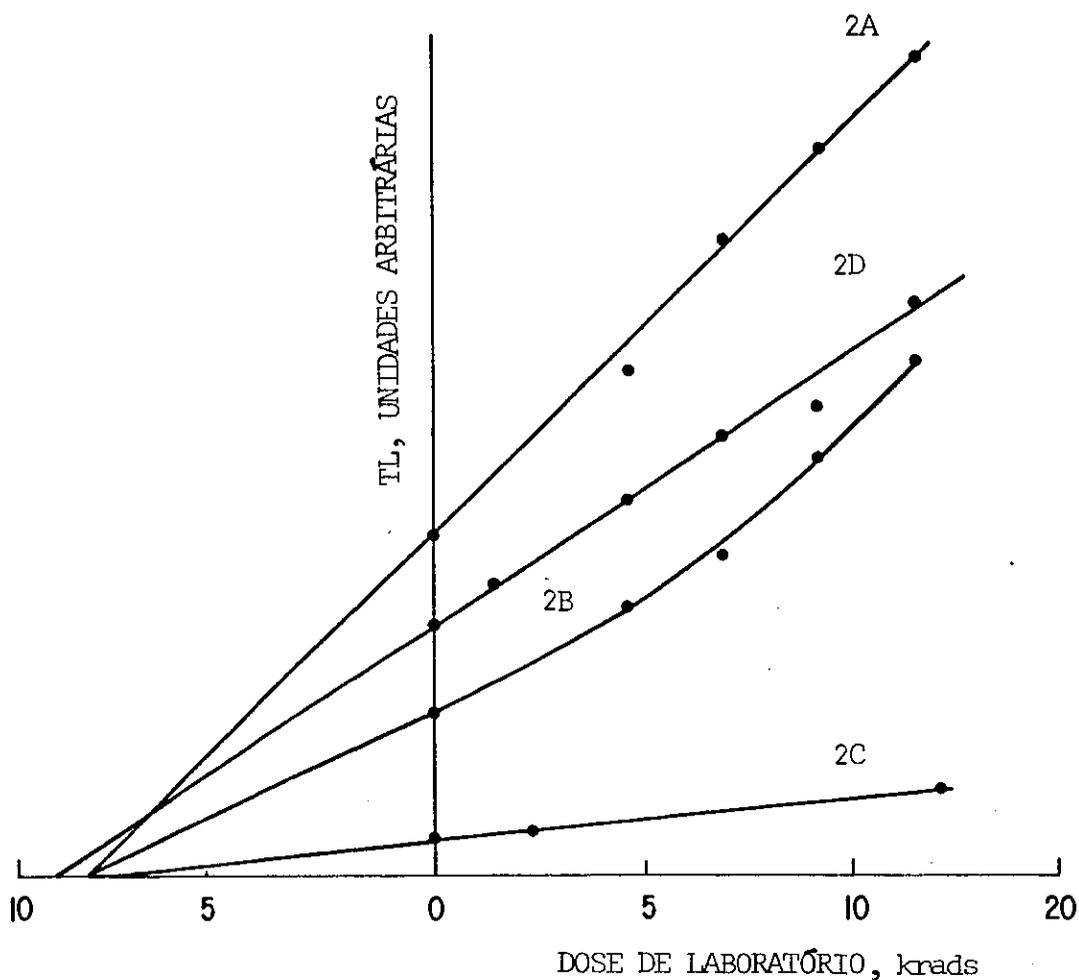


FIGURA 5.43 - Determinação da dose acumulada através do pico de 280°C para as partes 2A, 2B, 2C e 2D da amostra SP2.

PARTE III

ESTUDO POR RPE E TL DOS NÍVEIS ESTALAGMÍTICOS
DA CAVERNA DE ARAGO EM TAUTAVEL (FRANÇA)

CAPÍTULO 6

A RADIODOSIMETRIA DA CALCITA: ESTUDOS POR RPE E TL DA CAVERNA DE ARAGO EM TAUTAVEL (FRANÇA)

6.1 - INTRODUÇÃO

Sítios arqueológicos da época do Pleistoceno inferior ($\approx 1.8 \times 10^6$ anos) ao Pleistoceno superior ($\approx 3 \times 10^4$ anos) são difíceis de datar, e as cronologias propostas por geólogos da pré-história e do Quaternário, são ainda muito imprecisas. Este período é, no entanto, de extrema importância porque é nele que surge e evolui o nosso antecedente mais direto, o Homo Erectus. Até o momento, a escala bioestatigráfica proposta por paleontólogos, baseada na evolução de várias espécies, permite situar no tempo importantes sítios do Pleistoceno, até 40000 anos. A situação se torna mais crítica para o médio e baixo Pleistoceno, onde as correlações entre os diversos grupos culturais são difíceis de se estabelecer.

O recente desenvolvimento de métodos de datação absolutos, ocorridos nesta década, nos leva a pensar que a maior parte do Quaternário possa ser datado pelas técnicas de RPE e TL. Neste sentido, a caverna de Arago, localizada perto da aldeia de Tautavel, no sudeste da França, apresenta um interesse muito especial. Em primeiro lugar porque foi muito estudada por grupos

de pesquisadores como, paleontólogos, geólogos e arqueólogos. Des-
tes estudos concluíram que Arago foi habitada pelo homem há cer-
ca de 500000 anos atrás. Em segundo lugar, porque no seu interi-
or foi encontrado um crânio de Homo Erectus em excelente estado
de conservação. Em terceiro, porque, em virtude destes detalha-
dos estudos e com a presença do Homo Erectus, a datação absolu-
ta da caverna foi feita utilizando-se vários métodos de
datação. Mais de 20 laboratórios, incluindo o do CBPF, trabalham
neste sítio com métodos como RPE, TL, Traços de Fissão, Desequi-
líbrio das séries do Urânio, Racemização de Amino-Ácidos e ou-
tros. Os primeiros resultados destes trabalhos foram publicados
no livro "Datations Absolues et Analyses Isotopiques en Prehis-
toire Methodes et Limites" (de Lumley et Labeyrie 1981) (38).

A grande concentração de informações sobre um único sí-
tio fez aparecer concordâncias e discordâncias entre os métodos
de datação, principalmente entre a RPE e a TL. As principais di-
vergências se localizam nas estimativas das idades dos diferen-
tes níveis estalagmíticos da caverna, obtidos por diferentes la-
boratórios, aplicando a geocronologia por RPE ou por TL. Estas
discrepâncias que, para determinadas amostras, podem chegar a dife-
renças na idade de um fator 3 (39), são devidas, em parte, à for-
ma como é determinada por RPE à dose geológica, D_T . A compara-
ção dos resultados dos vários grupos é, entretanto, difícil devi-
do à falta de uniformidade na preparação das amostras, das condi-
ções das medidas de RPE, assim como pelas diferenças nas caracte-
rísticas das amostras estudadas.

O objetivo do nosso trabalho, iniciado em 1981 no CBPF,
foi o de contribuir para o esclarecimento destas divergências e,
desta forma, tornar mais precisa a metodologia da datação por

RPE. Para isto, estudamos amostras da própria caverna de Arago e comparamos nossos resultados com os de outros grupos internacionais (40).

Este será o assunto deste capítulo.

6.2 - DESCRIÇÃO DAS AMOSTRAS

Estudamos por RPE e TL cinco amostras da caverna de Arago que, segundo a terminologia de De Lumley et al. (41), são caracterizadas segundo as camadas estatigráficas da caverna (Figura 6.45).

A amostra YC26 provém do nível estatigráfico superior, as amostras YC5, YC7 e YC18 do nível IV, e YC62 do nível inferior. Estas amostras foram retiradas de estalagmites datadas por Yokoyama et al. (27).

A amostra YC26 está num nível estatigráfico com muitas camadas de calcita. A Figura 6.46 mostra que o bloco de calcita do qual retiramos YC26 possui 4 camadas distintas. As camadas I, II e IV possuem coloração amarelada (I e IV), tendendo ao branco (II). A camada III é escura. Amostras das camadas I, II e IV foram retiradas para estudos de RPE e TL; a camada III foi rejeitada por possuir grande quantidade de argila misturada à calcita.

Nas amostras YC5 e YC7, não se observa a existência de camadas, por esta razão não tomamos nenhuma precaução especial na retirada das amostras. A camada YC62 apresenta várias camadas, mas todas de coloração amarelo claro. Escolhemos, neste caso, as partes mais claras.

As amostras foram cortadas dos seus fragmentos originais com uma serra de diamante.

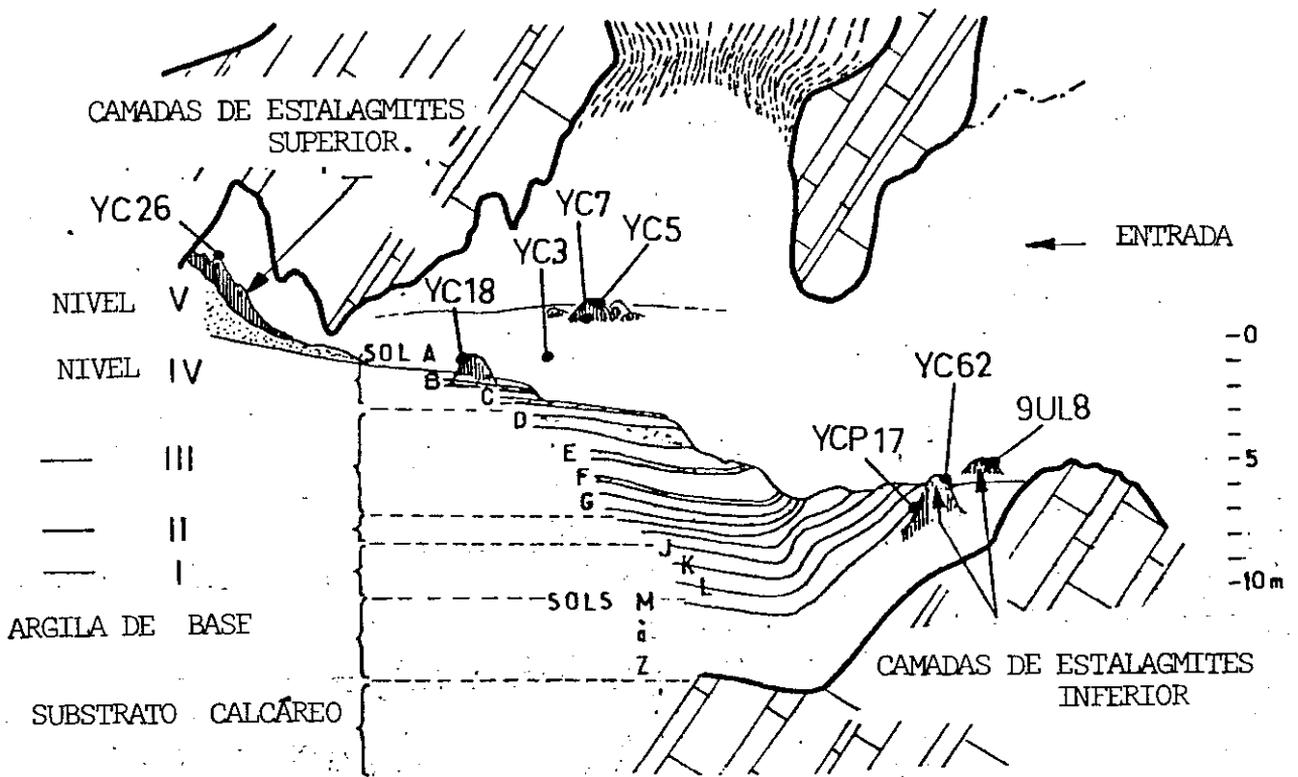


FIGURA 6.45 - Mapa da caverna de Arago mostrando os níveis estatigráficos.

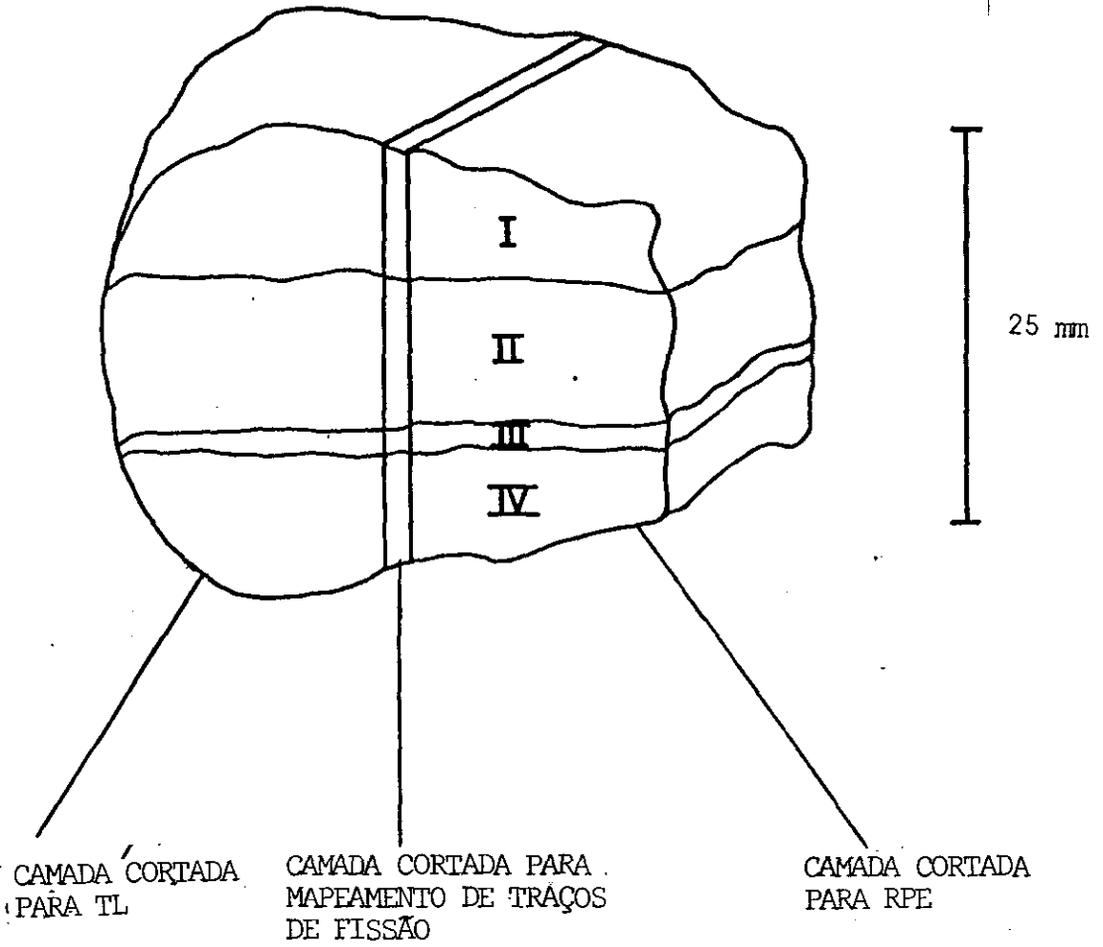


FIGURA 6.46 - As camadas da amostra YC26

6.3 - TERMOLUMINESCÊNCIA: PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

As amostras, depois de trituradas, seguindo o procedimento descrito no Capítulo 4 deste trabalho, foram separadas em pós com granulometria de 74-120 μ m de diâmetro. O tratamento com ácido acético não foi suficiente para eliminar a triboluminescência que afeta o pico de 280 $^{\circ}$ C (ver Fig. 4.27). Foi necessário então, tratar as amostras com ácido bórico.

Os espectros de TL foram tirados com alíquotas de pó de 3 mg de massa. As medidas de TL foram repetidas de 5 a 10 vezes, dependendo da reprodutibilidade do espectro da amostra, que variou de $\pm 3\%$ (para a YC18), a $\pm 8\%$ (para a YC5). Para cada amostra, preparamos pó suficiente para permitir várias determinações da dose geológica. Medidas de D_T tiradas com intervalos de alguns meses, foram concordantes dentro de um erro de 5%.

6.4 - TERMOLUMINESCÊNCIA: RESULTADOS

Os espectros naturais de Termoluminescência (TLN) das amostras, tirados com filtro ótico azul, exibem os picos de 280 $^{\circ}$ C e de 350 $^{\circ}$ C, característicos da calcita natural. Em nossas condições experimentais (aquecimento linear de 5 $^{\circ}$ C/seg) estes picos aparecem em 300 $^{\circ}$ C e 370 $^{\circ}$ C. Um terceiro pico muito instável à temperatura ambiente, é induzido pela radiação β em 130 $^{\circ}$ C (Figura 6.47). Seguindo autores como Wintle ⁽³²⁾ (1978) e Valladas ⁽⁴¹⁾ (1982), escolhemos primeiramente, para a determinação da dose geo

lógica, o pico nominal de 280°C. Em primeira aproximação, as curvas do "primeiro" e do "segundo espectro de TL" (ver Cap. 3) são lineares para doses de laboratório entre 10 e 20 krad (Figuras 6.48, 6.49 e 6.50).

A dose β equivalente varia de 4.4 krad (amostra YC26) a 11.4krad (amostra YC62) (ver Tabela 6.3). A inclinação da curva do "segundo espectro de TL", é igual ao do "primeiro espectro". Efeitos de supralinearidade foram constatados somente nas amostras YC7 e YC18.

Para os picos de 280°C e 350°C, a TL foi medida na temperatura correspondente à altura máxima do pico.

Devido à fraca reprodutibilidade da forma da curva do pico de 350°C, a precisão da dose total deste sinal tende a ser menor que a da de 280°C.

A curva do crescimento do pico de 350°C com a dose só pôde ser estudada na YC7 e na YC18. Na primeira amostra a curva é linear até doses de 30 krad.

A curva $I \times Dose$, correspondente à "segunda medida de TL", apresenta uma sensibilidade maior que a da "primeira". Não se observa neste caso supralinearidade.

A dose geológica para o pico de 350°C da amostra YC7, deduzida da "primeira medida de TL", foi da ordem de 30 krad. Na YC18 a TLN está próxima da saturação e a "segunda medida" para esta amostra cresce linearmente sem supralinearidade até doses β , de laboratório, de 14 krad.

Assumindo-se que não houve mudanças na sensibilidade e no nível da saturação depois do primeiro aquecimento, podemos deduzir, da extrapolação linear da curva de crescimento da TL com a dose, que a YC18 foi exposta a uma dose geológica de 15 krads.

A Figura 6.51 mostra o gráfico do "teste de plateau" da amostra YC7. Podemos observar pela forma da curva que o pico de 280°C é afetado por "fading".

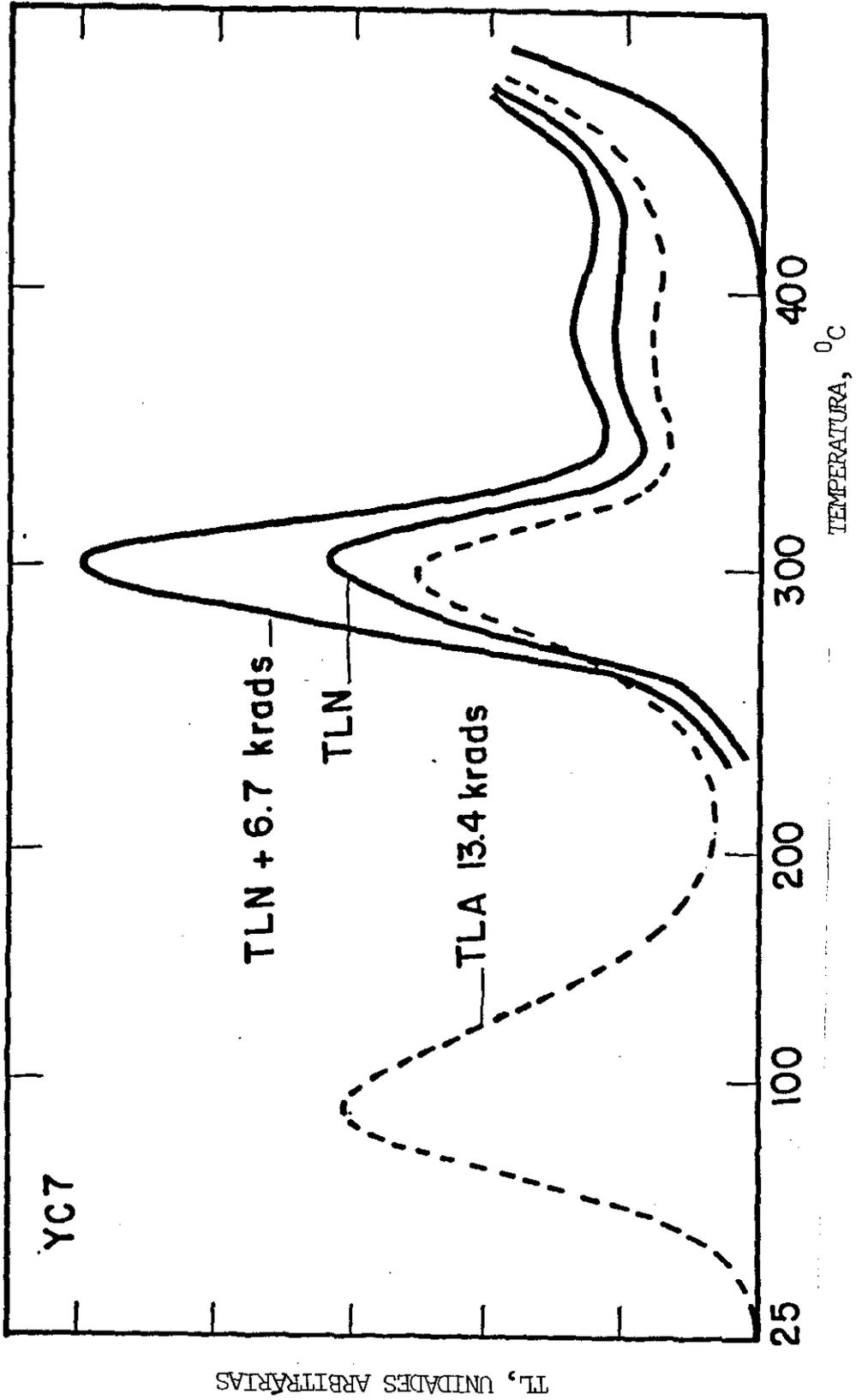


FIGURA 6.47 - Espectros de TL da amostra YC7, natural e irradiada com dose 6.7 krad.

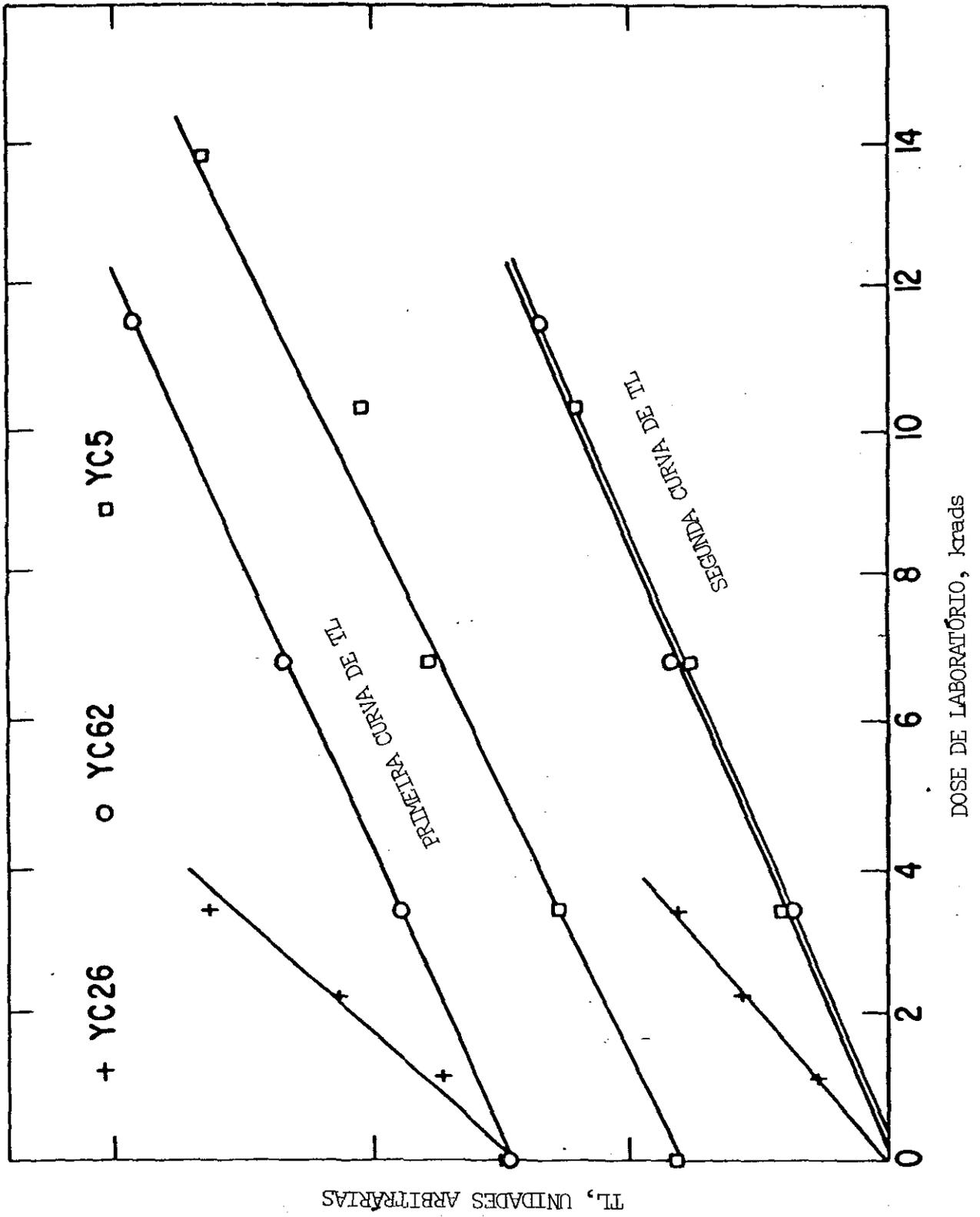


FIGURA 6.48 - Variação do pico de 280°C com a dose de irradiação nas amostras YC26, YC62 e YC5.

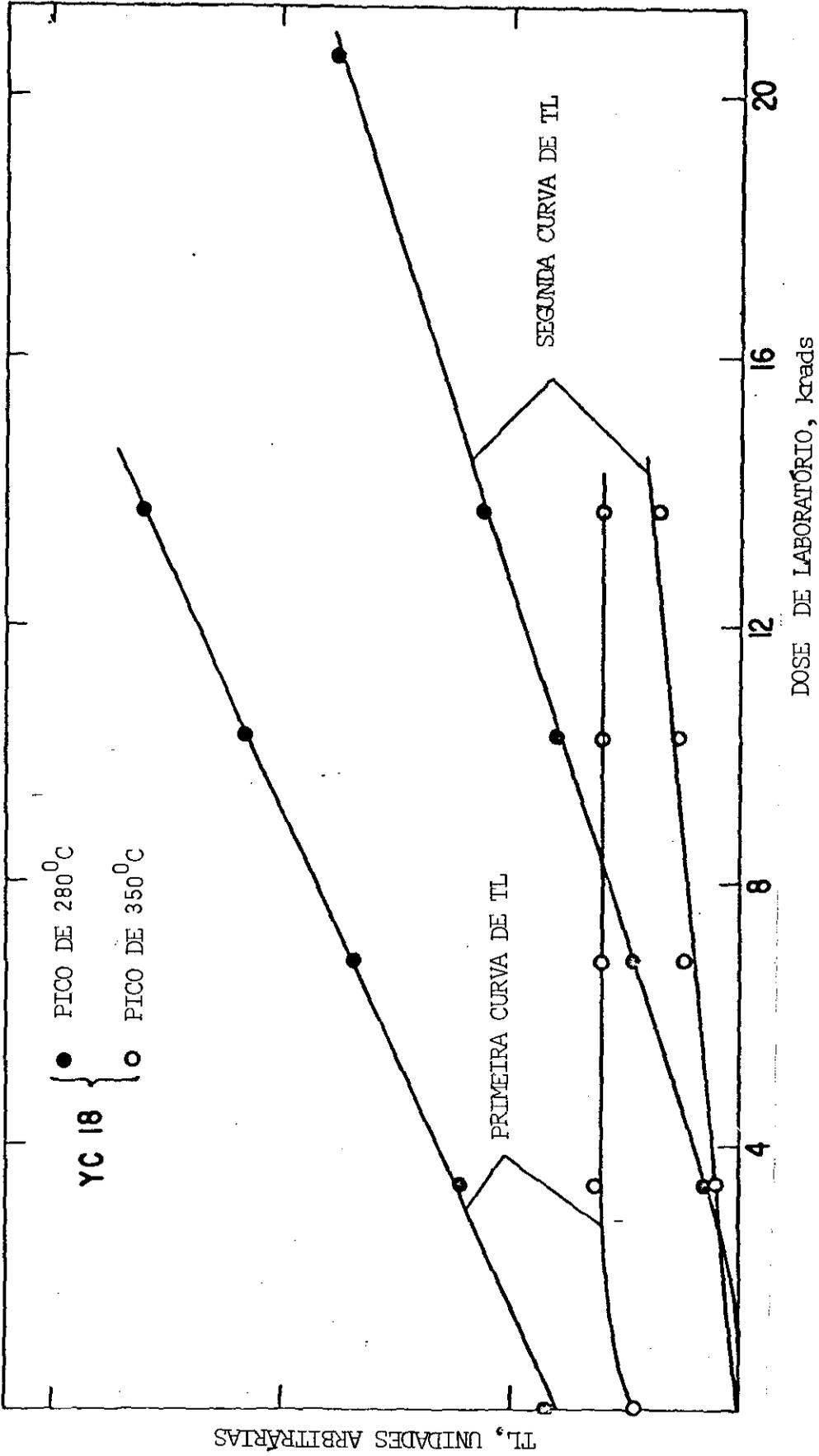


FIGURA 6.49 - Variação dos picos de 280°C e 350°C com a dose de irradiação na amostra YC18.

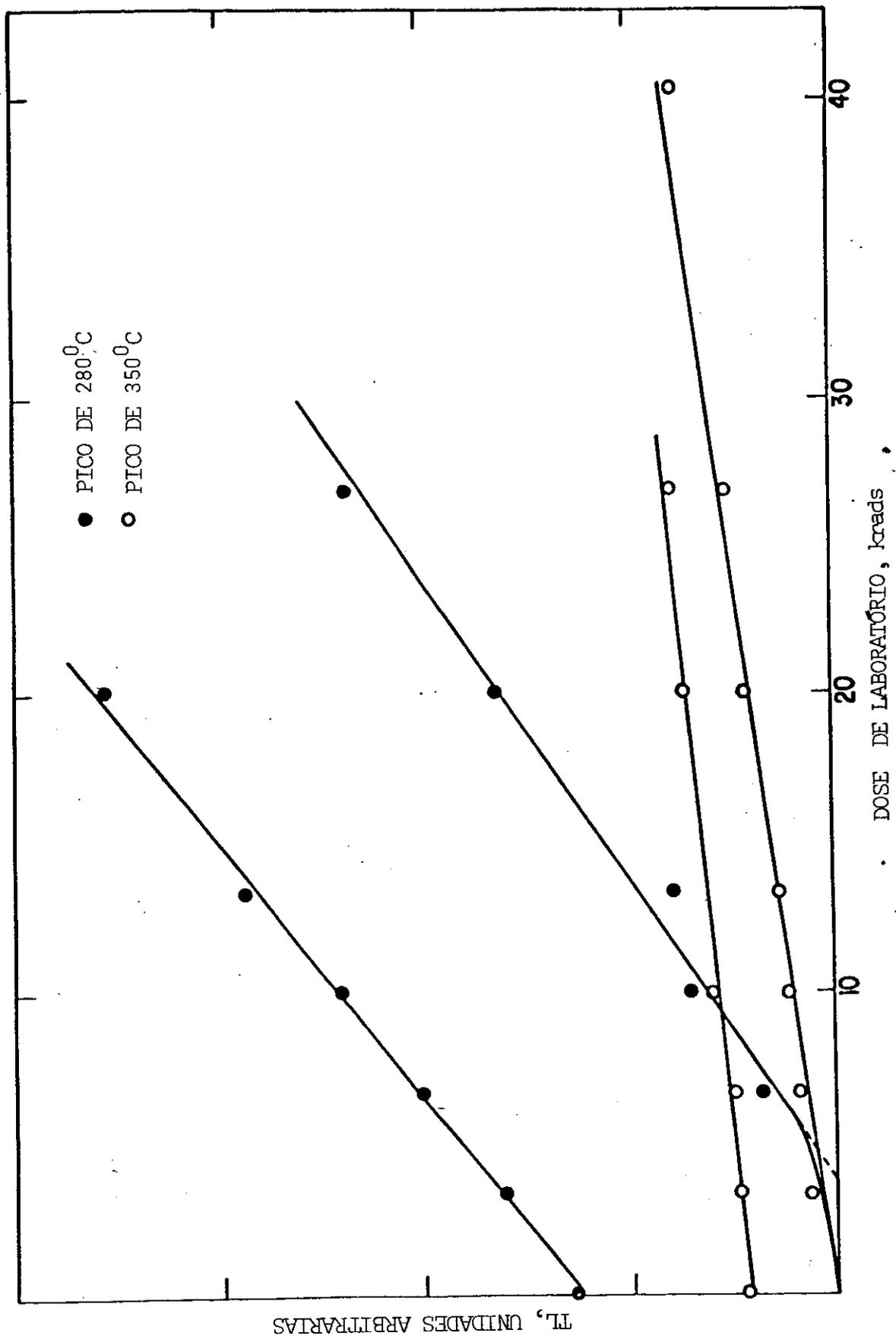


FIGURA 6.50 - Variação dos picos de 280°C e 350°C com a dose na amostra YC7.

	Pico 280°C		Pico 350°C	
	dose equivalente krads	supra-linearidade krads	dose equivalente krads	supra-linearidade krads
	Inclinação TLN Inclinação TLA		Inclinação TLN Inclinação TLA	
YC 26-ATL	4.4 ± 0.3	despresível	1.38	
YC 5	5.9 ± 0.25	0.2 ± 0.1	1.18	
YC 7	10.6 ± 0.3	3.8 ± 0.4	1.17	0.84
YC 18	6.1 ± 0.4	2.0 ± 0.3	1.23	3.7
YC 62	11.4 ± 0.2	despresível	1.02	no.S.1
			30.7 ± 2.0	(15)§

TABELA 6.3 - Dose geológica das amostras YC26, YC5, YC18, YC7 e YC2 obtidas pela Termoluminescência.

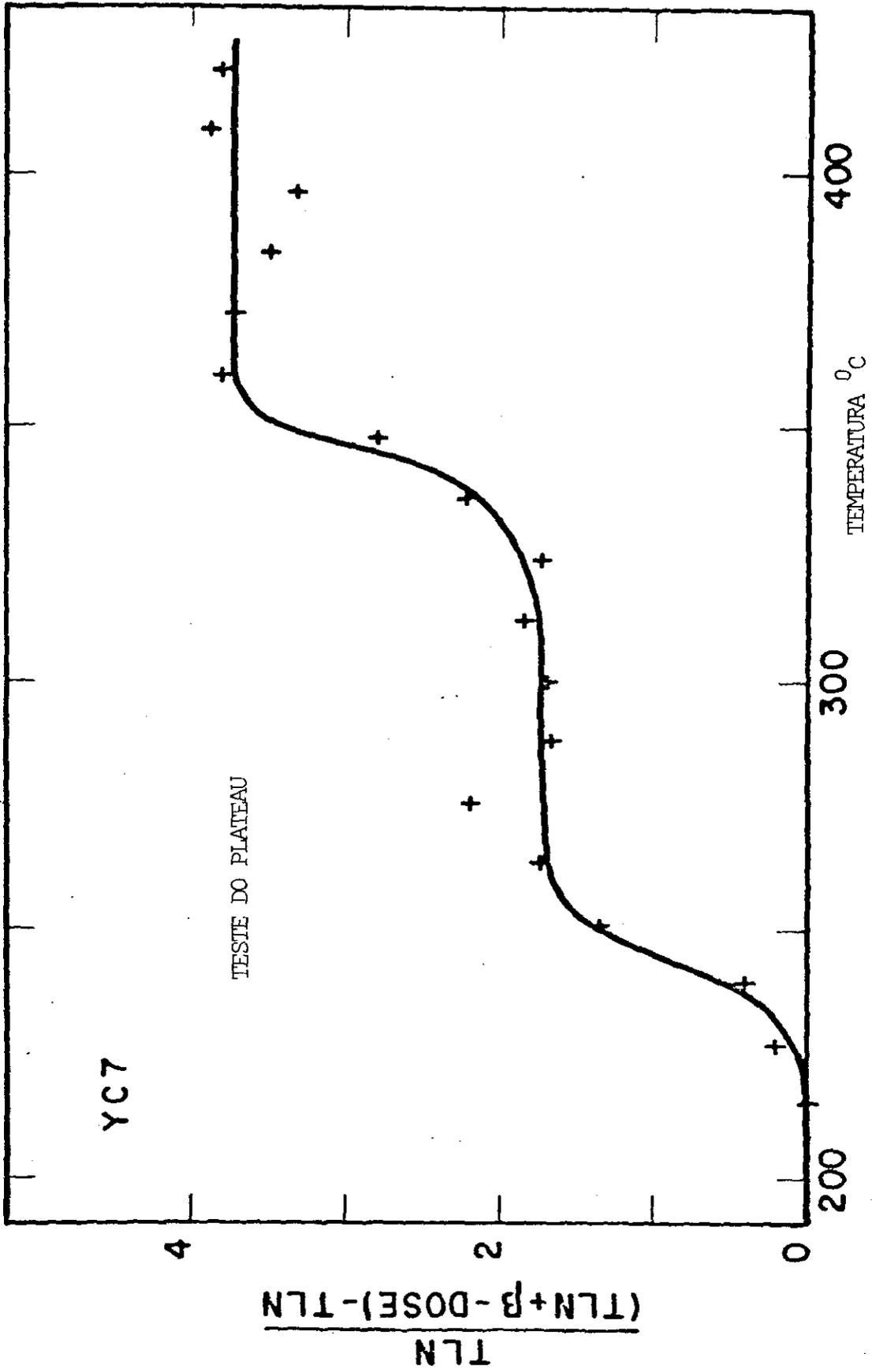


FIGURA 6.51 - Teste do "plateau" para o pico de 280°C na amostra YC7.

6.5 - RESSONÂNCIA PARAMAGNÉTICA ELETRÔNICA: RESULTADOS

As amostras YC62, YC18 e YC26 foram preparadas seguindo o método exposto no Capítulo 4. Dividimos o pó total de cada amostra em duas porções; uma foi tratada com ácido acético, e a outra foi mantida sem tratamento químico. A granulometria utilizada foi a mesma das amostras de TL. Alíquotas de 50 mg das amostras foram colocadas em tubos de quartzo e irradiadas na fonte γ de ^{60}Co (ver Capítulo 4) com doses diferentes.

Os espectros de RPE foram tirados à temperatura ambiente com as amostras orientadas na cavidade pela peça da Fig.4.29.

Para cada amostra irradiada tiramos de 3 a 5 espectros. Utilizamos uma amostra de calcita não irradiada, como padrão, e verificamos que a reprodutibilidade das linhas, durante um dia de medidas, situava-se em torno de 3% a 5%. As linhas do espectro do Mn^{+2} presentes nas 3 amostras foram também usadas como padrão para normalização dos espectros. Estas linhas não se alteram com a dose de irradiação ou com o aquecimento.

As Figuras 6.52, 6.53, 6.54, 6.55, 6.56, 6.57, mostram os espectros de RPE das amostras YC62, YC26 e YC18, com e sem tratamento químico. Podemos verificar que as linhas h_3 e h_s crescem com a dose de irradiação em todas as amostras. O mesmo comportamento é seguido pela linha situada na região de $g = 2.0025$, que, segundo a análise feita no Capítulo 5, é resultado de uma superposição de vários sinais (Figura 6.58).

A linha h_1 não se modifica com a irradiação, na amostra YC62. Nas amostras YC26 e YC18, h_1 está superposta a uma linha larga mas, mesmo assim, é possível constatar que ela cresce com a dose.

A linha h_g não está presente no espectro das amostras que sofreram tratamento químico, o que sugere que a irradiação não cria novamente este centro paramagnético. Este comportamento reforça a tese de que esta linha está associada a um defeito de superfície que é destruído com o tratamento químico.

A dose acumulada, D_T , nas 3 amostras foi determinada utilizando-se a intensidade das linhas e não a concentração de spins. Esta aproximação (ver Capítulo 3) pode ser feita porque a largura e a forma da linha h_g não se alteram com a irradiação.

As curvas I versus dose para as amostras YC62, YC18 e YC26, são mostradas nas Figuras 6.59, 6.60, 6.61, 6.62 e 6.63. A Tabela 6.4 mostra os valores de D_T determinados pelo método das doses aditivas.

É interessante observar, que para a YC26, não irradiada no laboratório, as linhas h_3 e h_1 estão somente presentes no espectro da amostra tratada quimicamente. O valor de D_T para as partes I, II e IV da amostra não tratada não tem significado físico real. É curioso notar que o tratamento químico modifica o espectro de EPR da amostra fazendo surgir a linha h_3 . O valor de D_T que se obtém para esta linha é semelhante ao valor encontrado através do pico de 280°C da TL para a mesma amostra.

No espectro natural da amostra YC26, não tratada quimicamente, as linhas h_3 e h_1 não estão presentes. Quando esta amostra é irradiada estes centros são então criados e a linha h_3 cresce linearmente com a dose até pelo menos 50 krads.

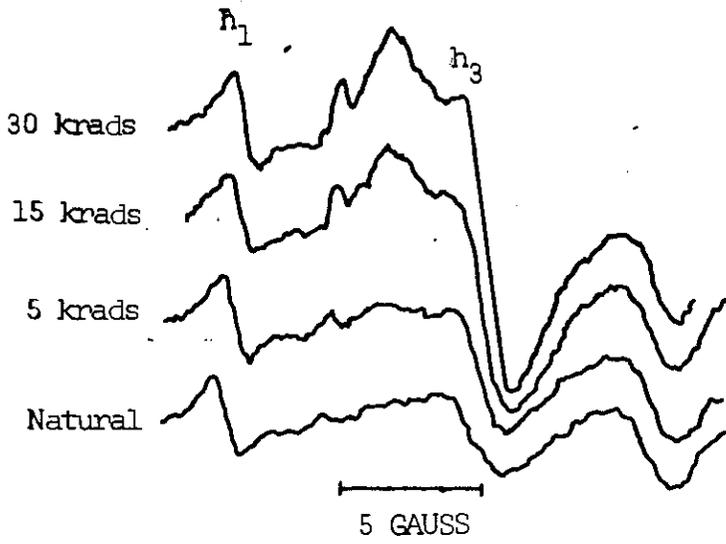


FIGURA 6.52 - Espectros da amostras YC62 tratada quimicamente natural e irradiada com raios γ .

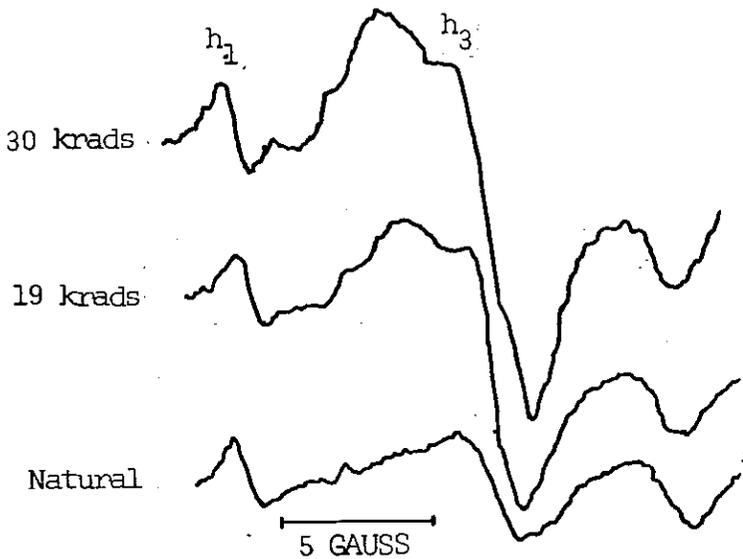


FIGURA 6.53 - Espectros da amostra YC62 não tratada quimicamente, natural e irradiada com raios γ .

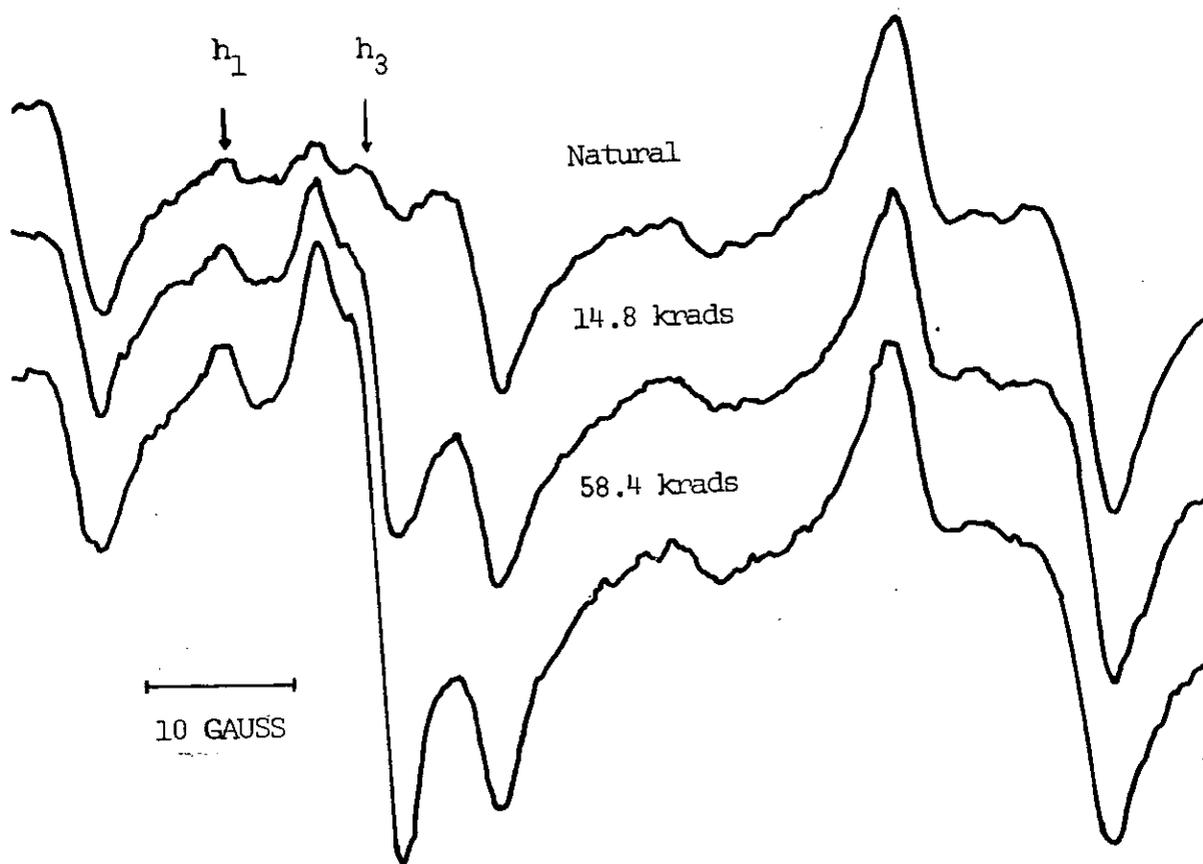


FIGURA 6.54 - Espectros da amostra YC26 tratada quimicamente, natural e irradiada com raios γ .

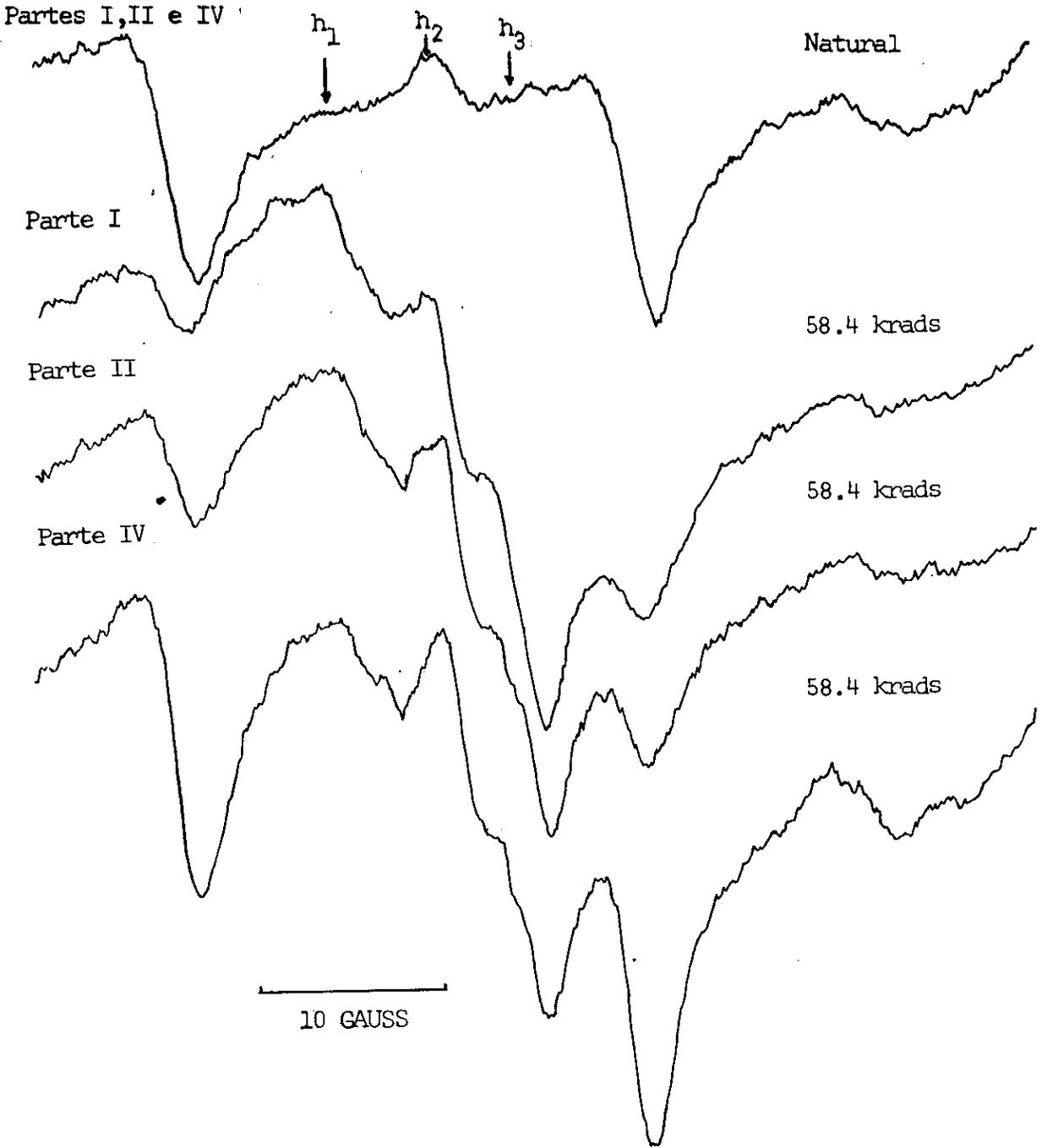


FIGURA 6.55 - Espectros das amostras YC26, Partes I, II e IV, não tratadas quimicamente, natural e irradiada com raios γ .

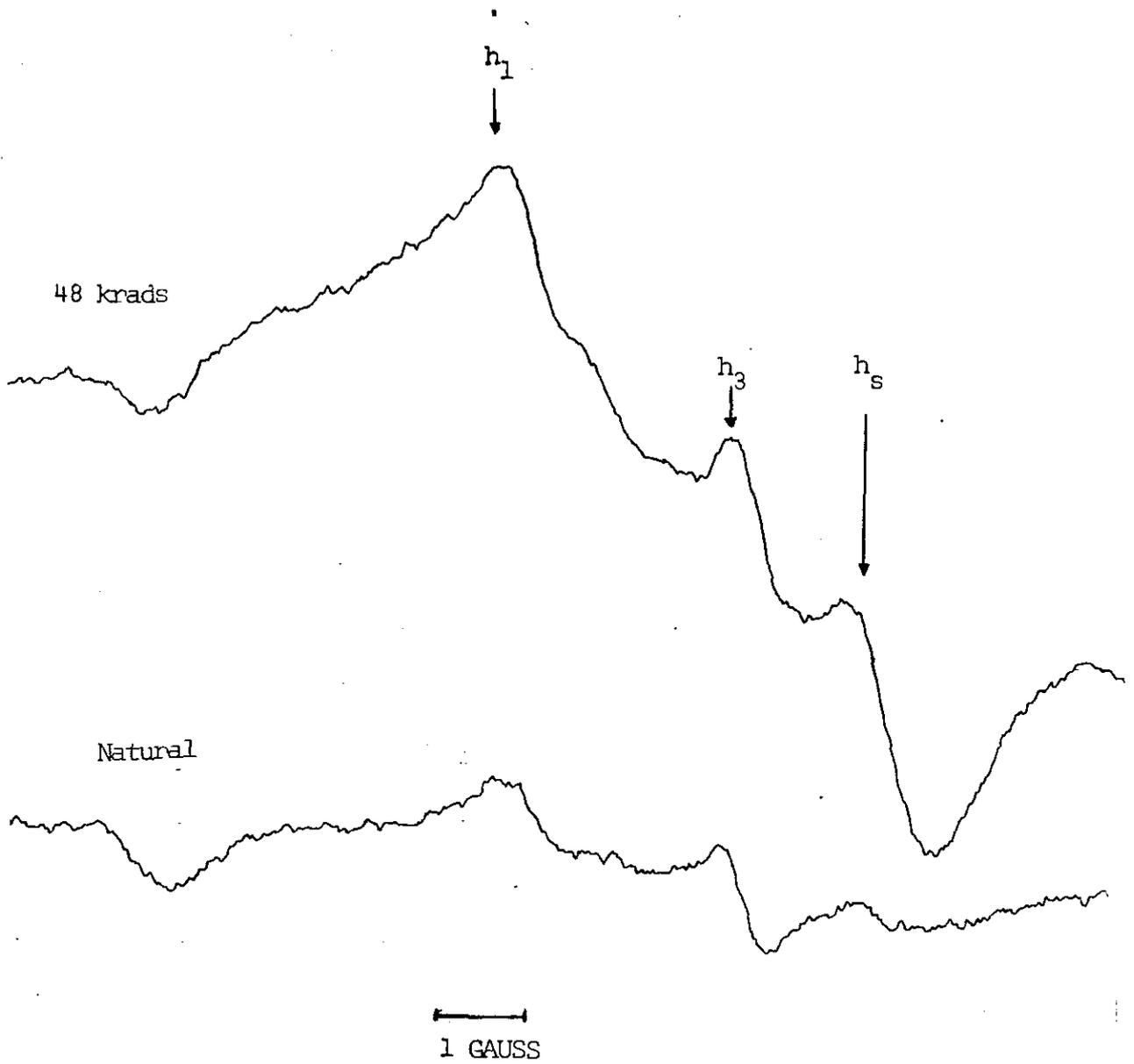


FIGURA 6.56 - Espectros da amostra YCl8, tratada quimicamente, natural e irradiada com raios γ .

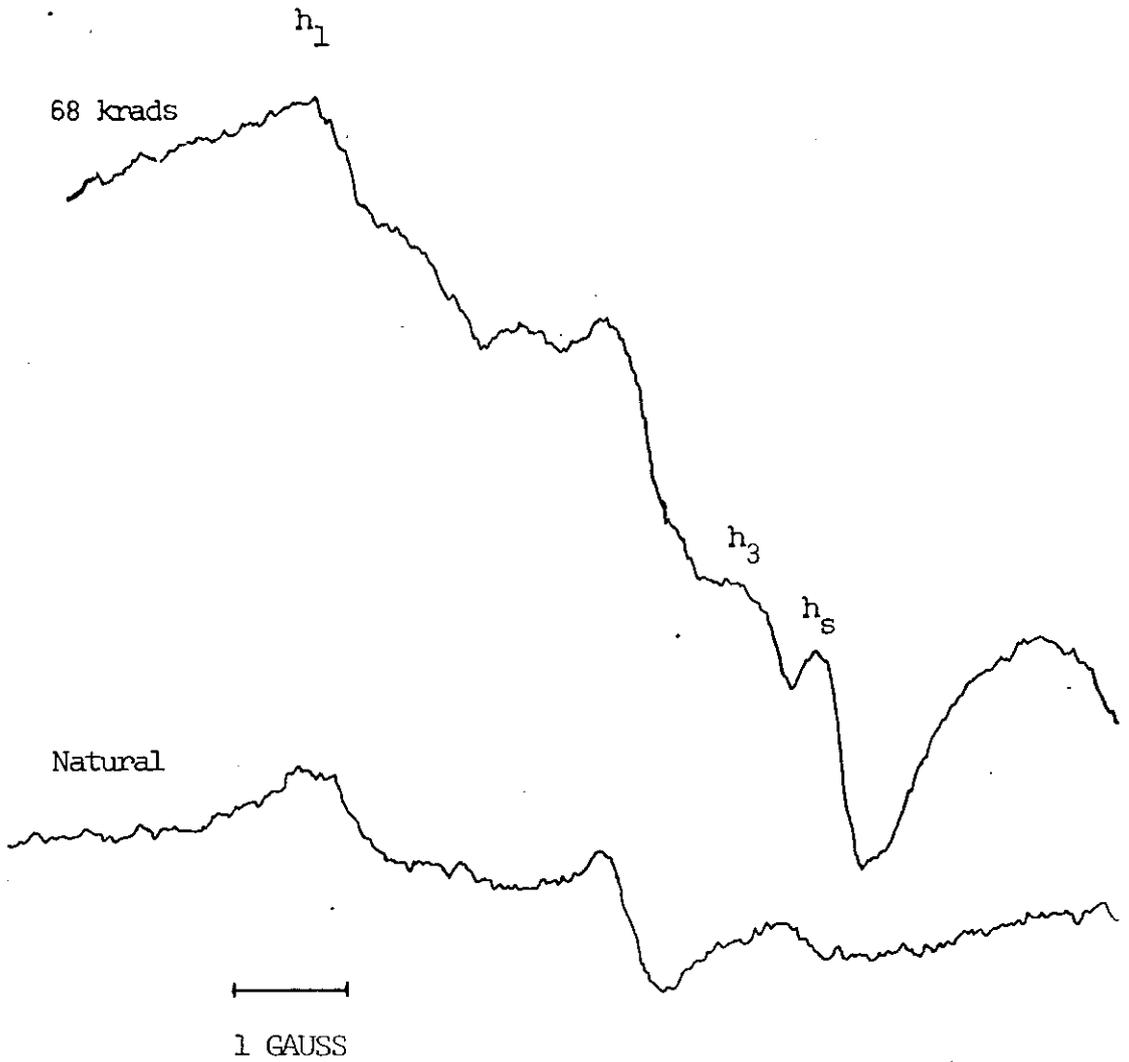


FIGURA 6.57 - Espectros da amostra YCl₈ não tratada quimicamente, natural e irradiada com raios γ .

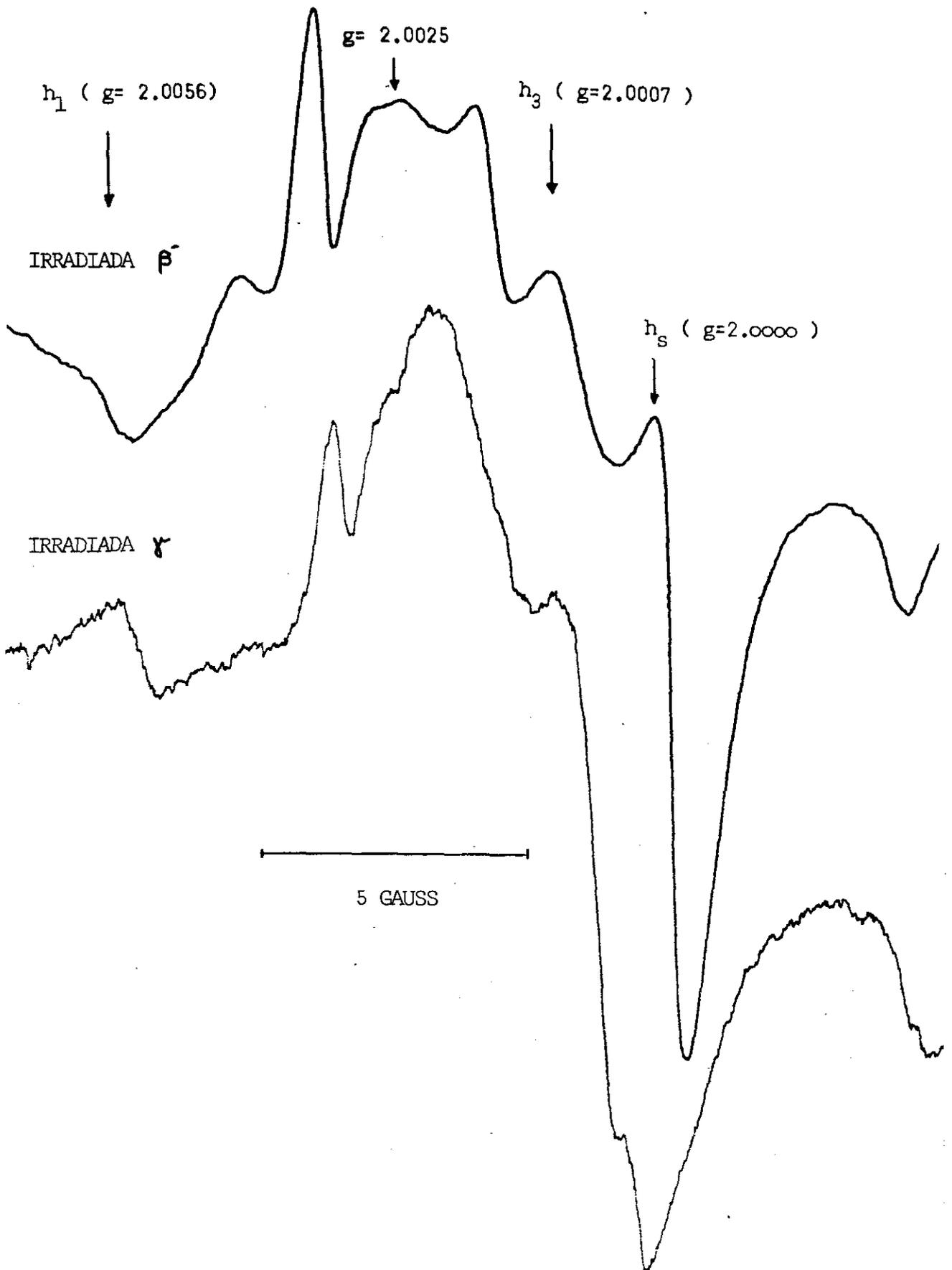


FIGURA 6.58 - Espectros da amostra YC62 irradiada com raios β e γ mostrando a superposição de linhas na região de $g = 2.0025$.

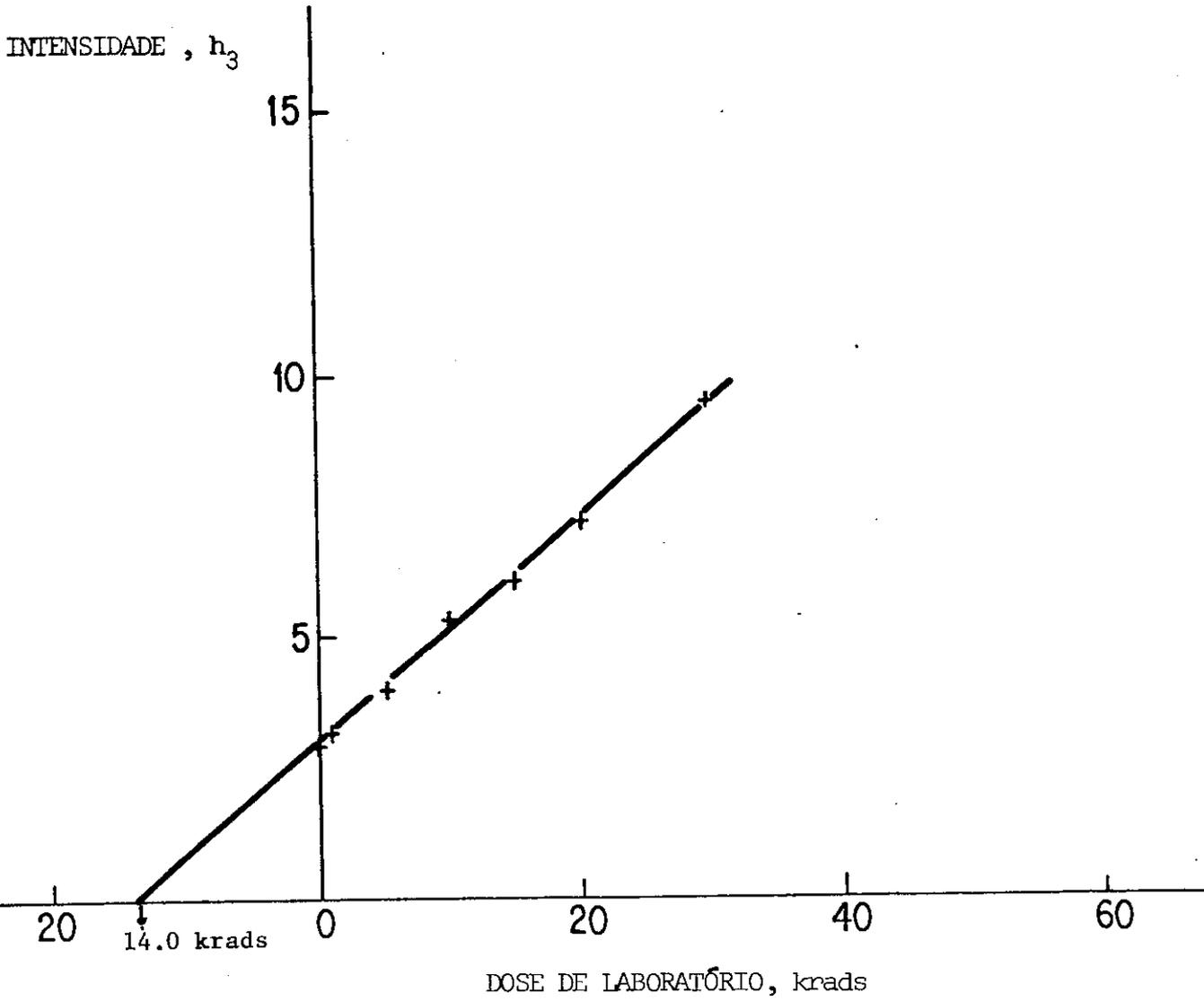


FIGURA 6.59 - Determinação da dose acumulada (D_T) a partir da linha h_3 . Amostra YC62 tratada quimicamente.

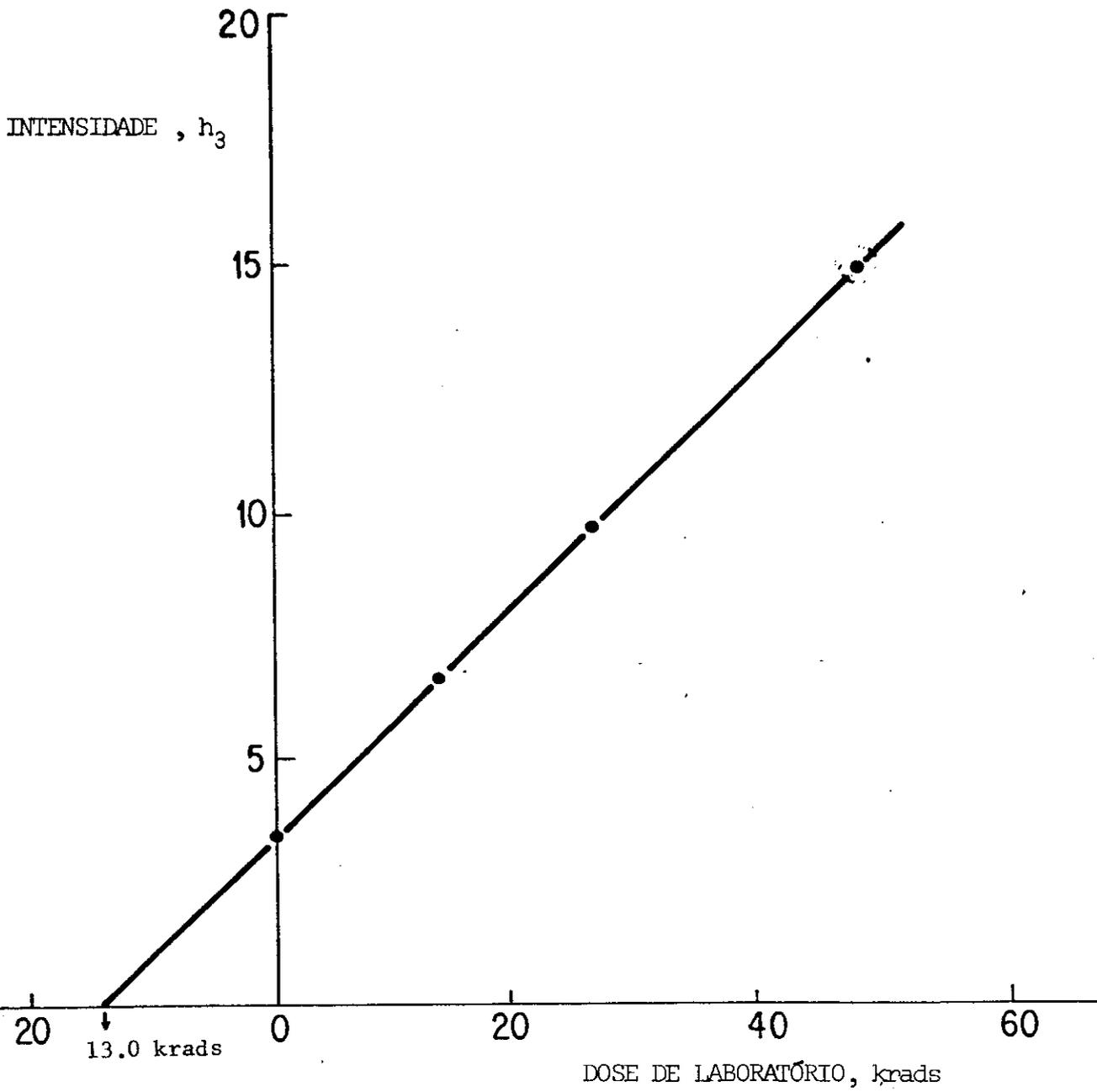


FIGURA 6.60 - Determinação da dose acumulada (D_T) a partir da linha h_3 . Amostra YC62 não tratada quimicamente.

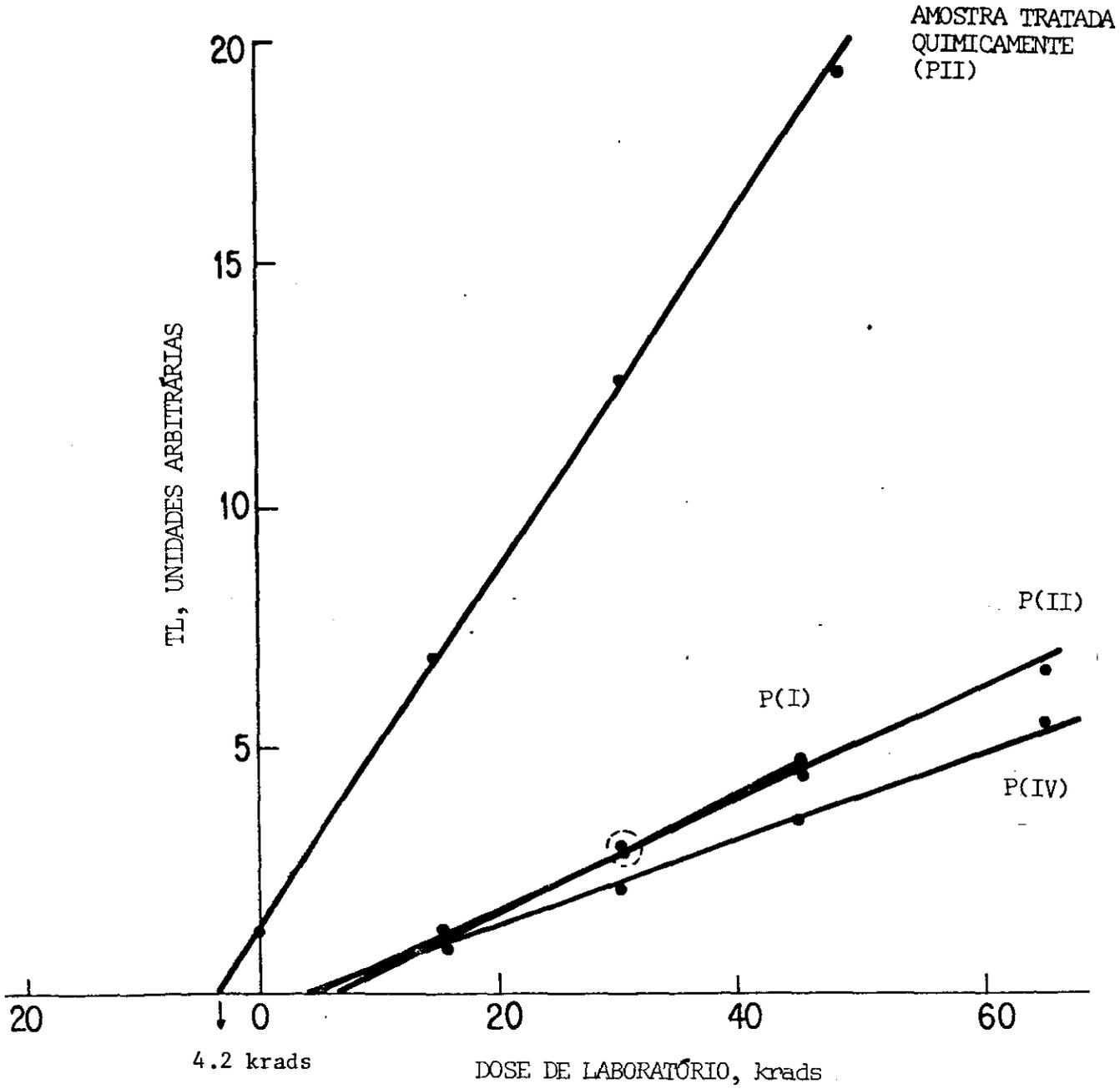


FIGURA 6.61 - Determinação da dose acumulada (D_T) a partir da linha h_3 . Amostra YC26, tratada (ATL) e não tratada quimicamente (Partes I, II e IV).

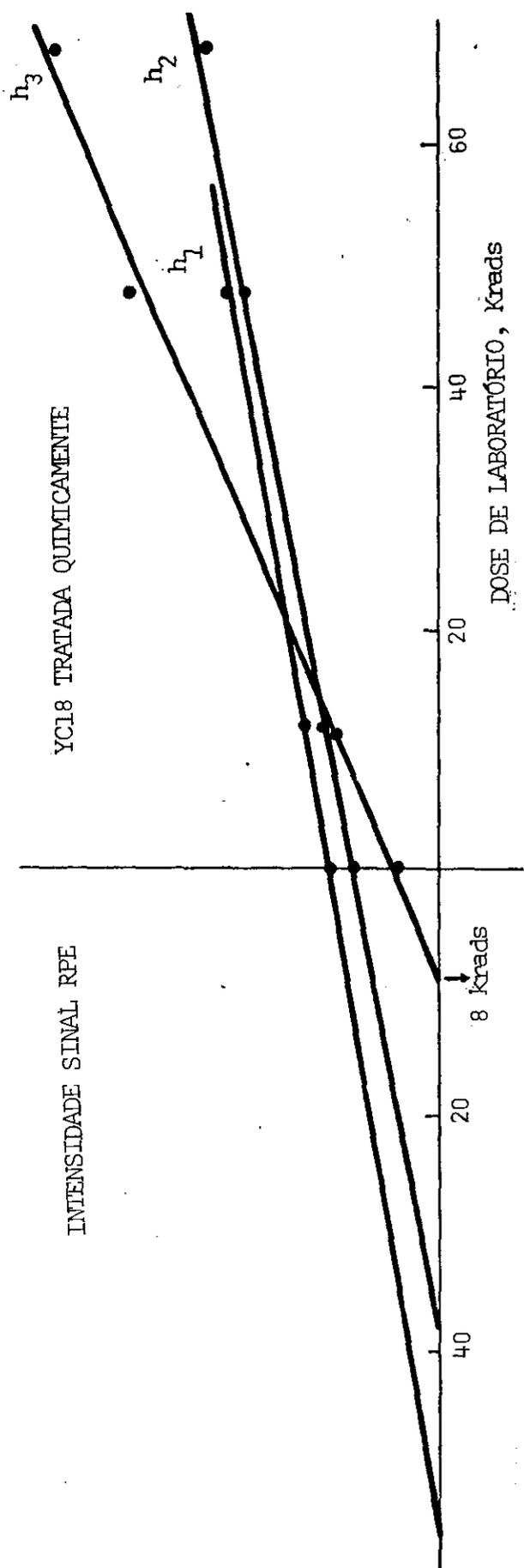


FIGURA 6.62 - Determinação da dose acumulada (D_T) a partir da linha h_3 . Amostra YC18 tratada quimicamente.

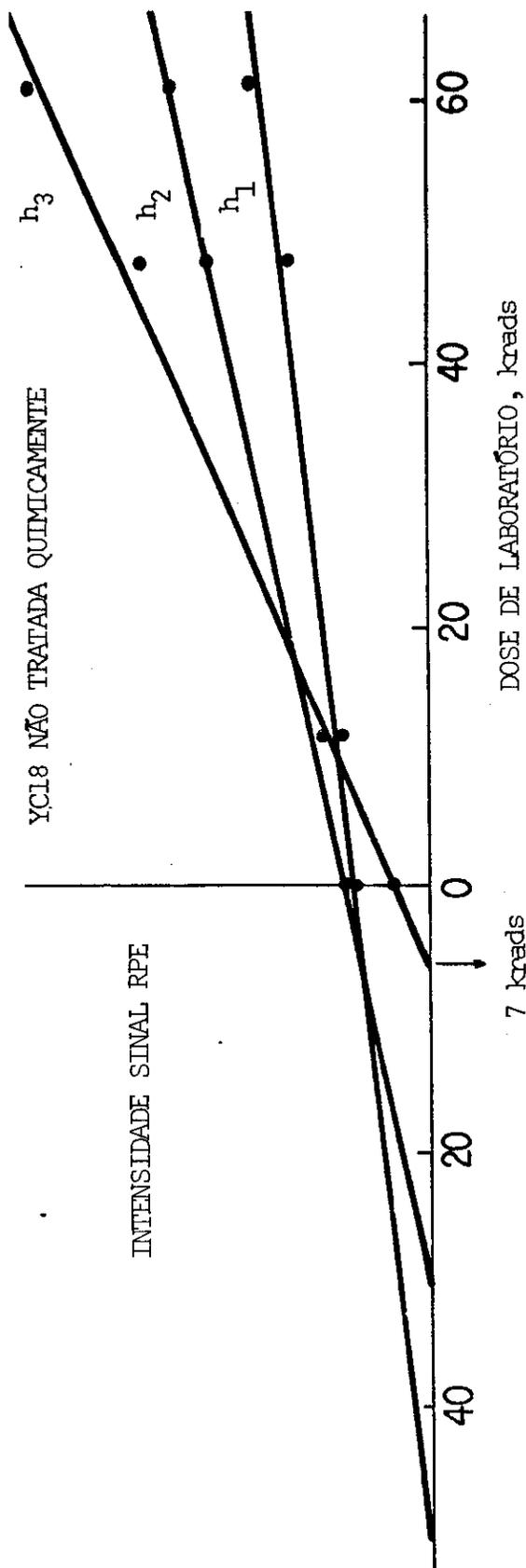


FIGURA 6.63 - Determinação da dose acumulada (D_T) a partir da linha h_3 .
Amostra YC18 não tratada quimicamente.

Amostra	h_3 krad	h_1 krad
YC 62 T/Q	14.0	Não varia c/ a dose
YC 62 N/TQ	13.0	Não varia c/ a dose
YC 18 T/Q	8.0	36.0
YC 18 N/TQ	7.0	48.0
YC 26 T/Q	4.2	> 50.0

TABELA 6.4 - Dose geológica das amostras YC62, YC26 e YC18 obtidas por RPE

6.6 - CONCLUSÕES SOBRE OS RESULTADOS DE RPE E TL

Dos resultados obtidos a partir das medidas de RPE e da TL nas amostras YC26, YC62, YC7, YC18, podemos fazer as seguintes observações:

- 1) A linha h_1 , nas 3 amostras estudadas, possui um comportamento em relação à dose de irradiação bem diferenciado. Não é sensível à dose na amostra YC62, satura rapidamente na YC26 e cresce linearmente até pelos menos 48 krad na YC18.
- 2) Em todos os espectros de RPE de calcitas irradiadas, a linha denominada na literatura de h_2 é, de fato, uma superposição de várias linhas " h_2 " não deve, portanto, ser utilizada na determinação de D_T .
- 3) A linha h_3 é aquela que está presente em quase todos os espectros das amostras não irradiadas artificialmente. Em todas elas, h_3 cresce linearmente com a dose, até pelo menos 50krad. Por estas razões e levando-se em conta 1) e 2) podemos concluir que esta linha é a mais indicada para ser utilizada na determinação da dose geológica.
- 4) Nas amostras YC62 e YC18, o tratamento químico não altera o valor da dose total acumulada. Na amostra YC26 isto não se verifica. Neste caso é difícil avaliar-se o significado físico da dose geológica obtida.
- 5) Os valores da dose total determinados através da linha h_3 são semelhantes aos obtidos pelo pico de 280°C da TL e são comparáveis aos encontrados por Valladas ⁽⁴⁾ e Yokoyama ⁽²⁷⁾ (ver Tabela 6.5).

6) A razão entre a dose geológica do pico de 280°C e do de 350°C , para as 4 amostras, situam-se entre 0.3 e 0.4 (Tabela 6.5), o que sugere que o pico de 280°C é afetado por algum tipo de "fading". Isto é confirmado pelo "teste do plateau", mostrado na Figura 6.51.

Pelos resultados de Debeham ⁽³⁹⁾ este "fading" se situa entre 0 e 25%, enquanto que para as nossas amostras estes valores seriam da ordem de 70%.

Evidências de "fading" no pico de 280°C foram detectados por Bangert e Hennig (1979) ⁽⁴²⁾, também utilizando o "teste do plateau". Estes autores sugerem que nestes casos o pico de 350°C deve ser utilizado para se calcular D_T .

Estas observações mostram que a escolha do sinal de datação, de TL e RPE, não é trivial e que no momento atual tentativas de generalizações podem levar a erros grosseiros na estimativa da dose geológica, e conseqüentemente, na idade do material. Dos resultados que foram discutidos até agora, fica claro que, a linha h_3 e o pico de 280°C são os mais favoráveis para serem utilizados como "marcadores do tempo" na geocronologia. A questão ainda em aberto é se estes sinais possuem uma vida média bem maior que a idade das amostras.

Neste sentido, Yokoyama (1981) ⁽²⁷⁾, baseando-se em medidas de RPE e TL de amostras de Arago, concluiu que a linha h_3 e o pico de 280°C não tinham estabilidade para serem utilizados como geocronômetros. Propôs, então, uma nova metodologia de datação por RPE que será avaliada e discutida nos próximos capítulos deste trabalho.

AMOSTRAS	TL			RPE		
	$280^{\circ}\text{C} - D_T$ Krad/s	$\frac{280^{\circ}\text{C} - D_T}{350^{\circ}\text{C} - D_T}$ Ref		$h_3 - D_T$	$\frac{h_3 - D_T}{h_1 - D_T}$ Ref	
Nível estalagmítico superior						
YC 26	4.4	(0)		4.2	(0)	
Nível da camada						
YC 7	10.6	0.34 (0)		11.8	0.39 (27)	
YC 18	6.1	0.40 (0)		7.8	0.36 (27)	
				7.0	(0)	
				8.0	(0)	
Nível estalagmítico inferior						
YC 62	11.4	(0)		10.8	0.32 (27)	
YC 62	13.0	0.30 (27)		14.0	(0)	
				13.0	(0)	
DEB82-3(211f1)	19.9	0.92 (39)		23.2	0.33 (27)	
DEB82-3(211f2)	19.4	0.87 (39)				
DEB82-5(211f3)	15.5	0.82 (39)				

TABELA 6.5 - Comparação entre as doses geológicas determinadas por RPE e TL para stalagmitas de Arago. Nossos resultados, referência (0), e de outros autores.

CAPÍTULO 7

O MÉTODO DE YOKOYAMA PARA DETERMINAÇÃO DA DOSE GEOLÓGICA

7.1 - EXPOSIÇÃO DO MÉTODO

Em 1982 Yokoyama (43) estudou o comportamento do espectro de RPE de calcitas da caverna de Arago quando submetidas a aquecimentos a temperaturas entre 180°C e 200°C. Dessas experiências concluiu que:

1. A espécie paramagnética correspondente à linha h_1 não é criada pela radiação mas a partir da redistribuição térmica dos defeitos h_3 e h_2 .

2. O defeito associado à linha h_3 possui uma vida média em torno de 10^5 anos, não podendo por isto ser utilizado para datar calcitas de Arago (com idades estimadas entre 10^5 anos).

3. A dose geológica deve ser determinada pela curva do número de defeitos, h_1 versus Dose, após a redistribuição térmica de todos os centros paramagnéticos h_2 e h_3 . Isso deve ser feito submetendo-se as amostras a aquecimentos por 24 horas à uma temperatura de 190°C.

Com esta nova metodologia, para a determinação de D_T , Yokoyama recalculou as doses geológicas das amostras YC26, YC18 e YC62 (ver Tabela 6.5). Podemos observar que os valores de D_T e os das idades, são quase 3 vezes os valores calculados por nós e

por outros autores, através da linha h_3 (39,44,45).

Baseado na sua metodologia, Yokoyama tirou conclusões interessantes sobre a relação entre os picos de 280°C e 350°C da TL e as linhas h_3 e h_1 , que foram as seguintes:

4) A razão entre as doses geológicas dos picos de 280°C e 350°C do TL (D_T^{280}/D_T^{350}) e as doses totais de h_3 e h_1 ($D_T^{h_3}/D_T^{h_1}$) situam-se entre 0.3 e 0.4.

5) A dose geológica obtida do pico de 280°C e da linha h_3 são equivalentes.

6) De 1) e 2) concluiu que a dose total da linha h_1 equivale à dose total do pico de 350°C .

7) A linha h_3 e o pico de 280°C são afetados por decaimento térmico. Yokoyama chegou a valores coincidentes para a meia vida da linha h_3 e do pico de 280°C (10^5 anos).

Destas observações Yokoyama concluiu que a linha h_3 e o pico de 280°C estão associados ao mesmo defeito criado pela radiação. Da mesma maneira esta correspondência é feita entre h_1 e o pico de 350°C .

7.2 - UMA PRIMEIRA AVALIAÇÃO DO MÉTODO DE YOKOYAMA

7.2.1 - A Dosimetria das Linhas h_1 e h_3 e dos Picos de 280°C e 350°C nas Amostras YC26, YC18 e YC62

Uma das hipóteses básicas do método de Yokoyama é a de que a espécie h_1 é formada a partir da redistribuição térmica dos centros paramagnéticos h_3 e h_2 . Segundo o autor, h_1 não é criada pela radiação.

Este comportamento é, de fato, observado na amostra YC62 (Figura 6.52). Nas amostras YC18 e YC26 constatamos, no entanto, que a linha h_1 aumenta de intensidade com a irradiação (Figuras 6.54 e 6.56). Estes dados indicam que a metodologia de datação de Yokoyama não pode ser aplicada a qualquer amostra de Tautavel.

Yokoyama, quando calculou a dose geológica para a YC18 e YC26 desconsiderou este fato. Por este motivo, achamos que os valores de D_T e da razão $D_T^{h_3}/D_T^{h_1}$ e das idades obtidas pelo autor, para estas duas amostras estão superestimados.

Destas observações podemos dizer que as conclusões 1), 4) e 6) de yokoyama (ver item 7.1) não são válidas para as amostras YC26 e YC18.

A constatação de que o pico de 280°C e a linha h_3 possuem decaimento térmico e de que suas doses geológicas se equivalem é confirmado por nossas medidas.

7.2.2 - O Método de Yokoyama e a Dosimetria de uma Calcita Jovem

A verificação de que a linha h_1 não aumenta de intensi

dade quando a amostra YC62 é submetida à irradiação não exclui a possibilidade deste centro paramagnético ter sido formado também pela radiação.

Podemos pensar que h_1 começou a ser criado pela radiação ambiental quando da formação da estalagmite e atingiu, após certo tempo, à saturação. Por este motivo, o sinal natural que observamos hoje não se altera quando irradiamos a amostra no laboratório.

Infelizmente esta hipótese não pôde ser verificada com amostras de Arago porque as estalagmites da caverna são muito antigas (10^5 - 10^6 anos). Coletamos então amostras de calcita-estalagmite recém-formadas da caverna "Santana", SP1, (Vale do Ribeira - S. Paulo) e estudamos a resposta das linhas de RPE com a dose de irradiação.

O espectro de RPE dessas amostras não irradiadas no laboratório não apresenta a linha h_1 nem as linhas situadas na região da " h_2 ". A linha h_3 pode ser observada somente quando tiramos o espectro com a amplificação máxima do sinal.

Irradiando-se as amostras, não tratadas quimicamente, podemos verificar o crescimento de h_3 e o aparecimento de h_1 e h_5 (Figura 7.64). A Figura 7.65 mostra o gráfico I versus Dose das linhas h_3 e h_1 . Observamos que h_1 satura para doses de 25 krad. Este resultado reforça a idéia de que a linha h_1 é um centro paramagnético criado pela radiação mas que satura para doses pequenas. As hipóteses de Yokoyama para esta amostra "jovem" não são portanto observadas.

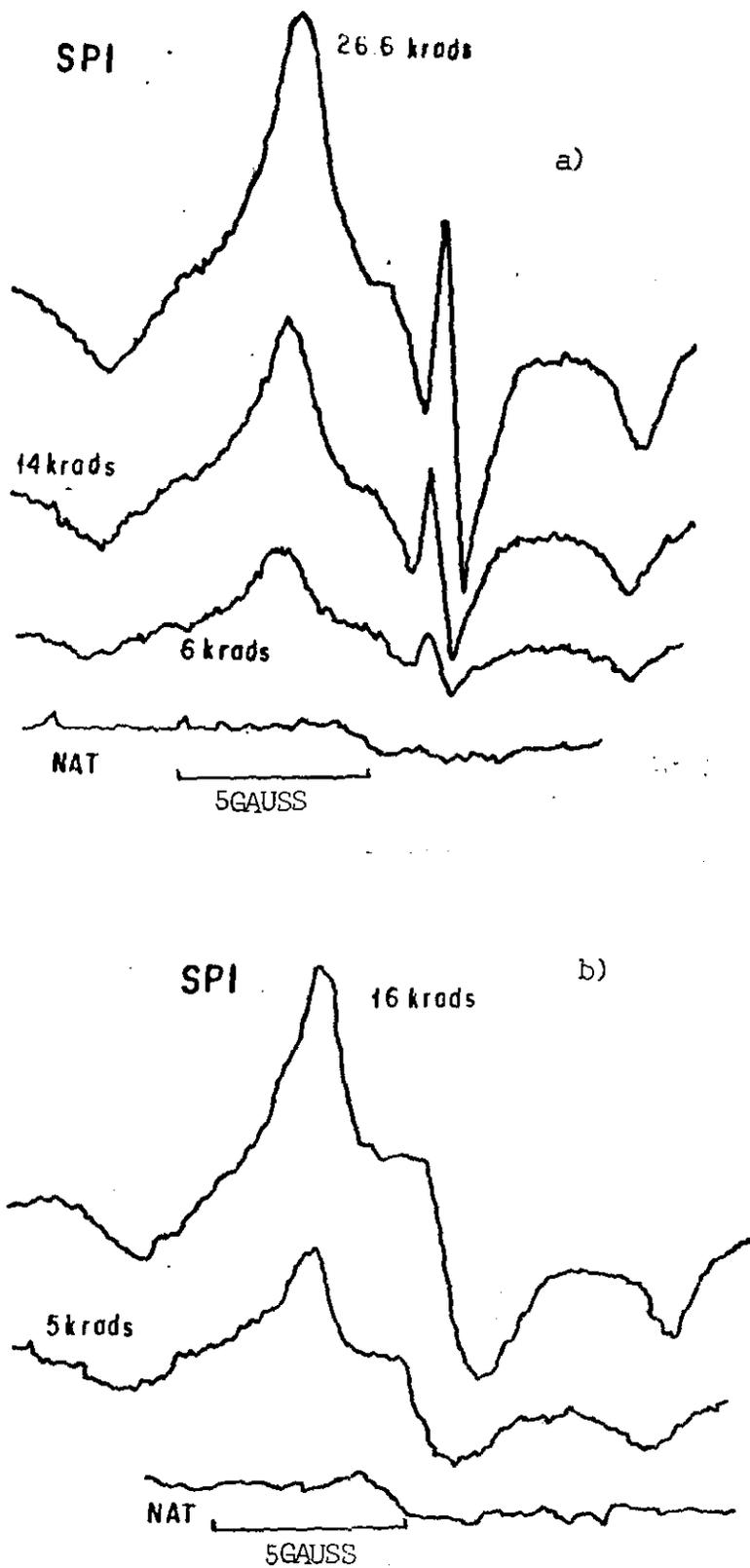


FIGURA 7.64 - Espectro de RPE da amostra SPI. a) sem tratamento químico; b) com tratamento químico.

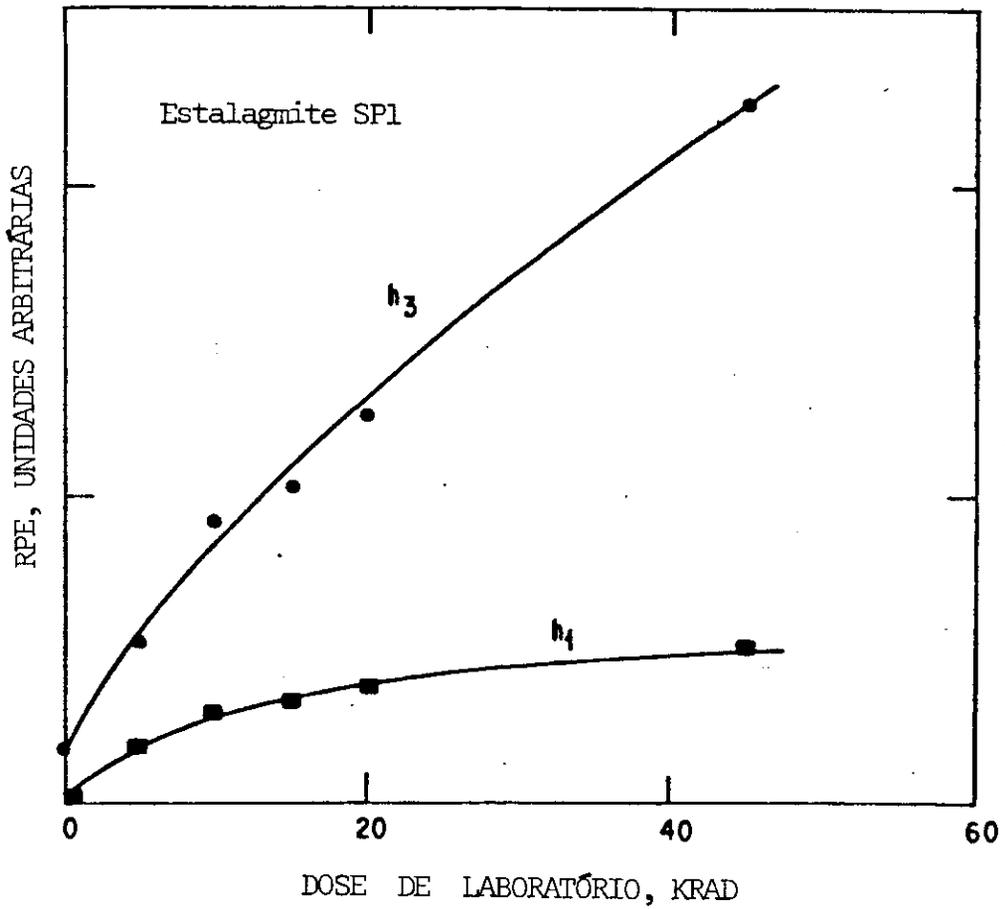


FIGURA 7.65 - Variação das linhas h_1 e h_3 com a dose de irradiação. Amostra SP1.

PARTE IV

A ESTABILIDADE TÉRMICA DOS DEFEITOS PARAMAGNÉTICOS
CRIADOS PELA RADIAÇÃO EM CALCITAS

CAPÍTULO 8

A ESTABILIDADE TÉRMICA DOS DEFEITOS h_3 E h_1

8.1 - INTRODUÇÃO: LOCALIZAÇÃO DO PROBLEMA

Para que uma amostra de calcita possa ser datada é necessário que a vida média (τ) do defeito utilizado como "marcador do tempo" seja muito maior que a idade da amostra (ver Capítulo 3). Wintle (1978) ⁽³²⁾ mediu a vida média de calcitas do Quaternário, utilizando o pico de 275°C da Termoluminescência, e obteve valores de τ da ordem de 1.1×10^8 anos, a uma temperatura de 10°C. A energia de ativação deste defeito, determinado por ele, foi de 1.75 eV.

Em 1981 Hennig ⁽⁴⁴⁾ mediu por RPE a vida média dos defeitos associados à linha de $g = 2.0020$ de uma amostra de calcita da caverna de Arago (Tautavel - França) e obteve valores de 3×10^8 anos para temperatura ambiente 10°C, e 9×10^7 anos para temperatura 15°C. Suas experiências de aquecimentos isotérmicos mostraram que a linha de $g = 2.0020$ decaía com uma constante de tempo que seguia a lei de Arrhenius:

$$\tau = \tau_0 e^{E_{\text{ATIV}}/kT}$$

τ = vida média da linha $g = 2.0020$ na temperatura T ,

- τ_0 = fator pré-exponencial
 E_{ATIV} = energia de ativação do defeito
 k = constante de Boltzman

Henniç chegou a um valor de τ_0 igual a 3.8×10^{-14} seg e a uma energia de ativação de 1.65 eV.

Os valores semelhantes da vida média e da energia de ativação do pico de 275°C de TL e do defeito de $g = 2.0020$ levaram à sugestão que as duas técnicas estavam "observando" os mesmos elétrons. Esta hipótese foi reforçada pela coincidência dos valores de D_T para o pico de 280°C e para a linha h_3 (44).

Em 1982 Yokoyama (27,43) (ver Capítulo 7) efetuou estudos de aquecimentos isotérmicos em calcitas da caverna de Arago e chegou aos seguintes resultados:

1) Frente a aquecimentos isotérmicos o número de elétrons paramagnéticos correspondentes à linha h_3 diminui com o tempo, de acordo com uma função exponencial (cinética de 1ª ordem), enquanto o número de elétrons h_1 aumenta, segundo o mesmo tipo de função, ou seja:

$$N_{3,t} = N_{3,0} e^{-\lambda t}$$

$$(N_{1,\infty} - N_{1,t}) = N_{1,\infty} e^{-\lambda t}$$

2) O número total de defeitos $h_1+h_3+h_2$ permanece constante durante os aquecimentos. (Por ser muito instável à temperatura ambiente, Yokoyama desconsidera a linha h_2 quando descreve analiticamente o processo cinético.)

3) A vida média dos defeitos h_3 pode ser determinada a

partir da função $N_{3,t}$ ou da função $N_{1,t}$.

4) A vida média dos defeitos h_3 e do pico de 280°C de TL é da ordem de 2×10^5 anos para temperatura ambiente de 15°C . O fator preexponencial e a energia de ativação para liberar os elétrons das armadilhas são 1.5×10^{11} - 2.6×10^{12} e 1.37 - 1.44 eV para o RPE e TL, respectivamente.

Destes resultados Yokoyama concluiu que a vida média do defeito h_3 pode ser bem menor que a idade da amostra e, portanto, sua utilização pode levar a valores de idade mais baixos do que a idade real da amostra. O autor sugeriu, então, a seguinte modificação na metodologia de datação:

1) O valor da dose de radiação acumulada (D_T) por uma amostra deve ser calculada a partir do defeito associado à linha h_1 após a redistribuição térmica dos elétrons de h_3 para h_1 . Esta redistribuição deve ser feita através de aquecimentos a temperaturas de 180 - 200°C , por 16 a 24 horas.

Utilizando esta nova metodologia Yokoyama obtém para calcitas de Arago idades até 3 vezes maiores que as obtidas pela linha h_3 , ver Tabela 6.5.

Os trabalhos de Yokoyama produziram grande polêmica entre os grupos internacionais que utilizam a RPE e a TL para datação do Quaternário. Em 1983, Skinner⁽⁴⁵⁾ e Debenham⁽³⁹⁾ publicaram dois artigos criticando as hipóteses de Yokoyama. Estes autores concordam com o modelo cinético ($h_3 \rightarrow h_1$) proposto por Yokoyama mas questionam os valores de vida média do pico de 280° de TL e da linha h_3 , afirmando existir imprecisões na medida de ν_0 e E_{ATIV} . Skinner reafirma o valor de Henniĝ⁽⁴⁴⁾ para a meia vida de h_3 (10^8 anos a 10°C).

Ykeya em 1984 ⁽⁴⁶⁾, publica resultados de datação de corais japoneses, utilizando as técnicas de C^{14} , $^{230}\text{Th}/^{230}\text{U}$ e RPE. As idades de $^{230}\text{Th}/^{230}\text{U}$ (até 3×10^5 anos), concordam com as idades determinadas da linha h_3 de RPE. Este autor argumenta que se a metodologia de Yokoyama fosse usada em corais as idades encontradas seriam de duas a três vezes maiores do que as obtidas pela linha h_3 da RPE e pela técnica de $^{230}\text{Th}/^{234}\text{U}$. Conclui reafirmando que o defeito h_3 é o mais indicado para se calcular a dose geológica.

Em 1984 publicamos ⁽⁴⁰⁾ nossos primeiros resultados de medidas de RPE e TL em calcitas da caverna de Arago. Aquecimentos isotérmicos nas amostras YC62 e YC18 (ver a próxima seção) indicam que a primeira amostra se comporta perfeitamente conforme o modelo cinético proposto por Yokoyama até temperaturas da ordem de 220°C . Na segunda amostra verificamos, entretanto, que a cinética não é satisfeita ($N_{h_3} + N_{h_1} \neq \text{constante}$).

Como nesse trabalho não chegamos a calcular valores da vida média das amostras, resolvemos retornar ao estudo cinético da amostra YC62, que foi a mais estudada por Yokoyama. Paralelamente efetuamos experiências de aquecimentos isotérmicos com a amostra de calcita, SP1, da caverna de Morro Preto (Vale do Ribeira - São Paulo). Estes trabalhos serão discutidos nos itens que se seguem, e os resultados aí obtidos serão comparados aos de Yokoyama e dos outros autores citados nesta introdução.

8.2 - O COMPORTAMENTO TÉRMICO DAS LINHAS h_3 E h_1 EM CALCITAS: RESULTADOS EXPERIMENTAIS E DISCUSSÃO

A fim de testar o modelo cinético de Yokoyama, reali -

zamos experiências de aquecimento nas amostras YC62 e YC18, não irradiadas em laboratório, e na YC62 irradiada com raios γ de uma fonte de ^{60}Co . Efetuamos em alíquotas de 50 mg de amostra, aquecimentos de 10 minutos desde a temperatura ambiente até 400°C .

Na amostra YC62, irradiada com raios γ , verificamos (Figura 8.66), que as linhas h_3 e h_1 são insensíveis a aquecimentos até temperaturas de 130°C . A partir desta temperatura h_3 decresce, enquanto h_1 cresce. A soma das intensidades destas linhas (não se observa variação na largura de linha com o aquecimento) se mantém constantes até 215°C . As linhas situadas na região de h_2 e h_5 diminuem de intensidade com os aquecimentos.

As Figuras 8.67, 8.68, 8.69, mostram o resultado de aquecimentos realizados nas amostras YC62 e YC18, que não sofreram irradiação de laboratório. Observa-se que, tanto na amostra YC62 como na YC18, o comportamento de h_3 e h_1 sugerem um processo de redistribuição do tipo $h_3 \rightarrow h_1$, pelo menos até a temperatura de 200°C . Entretanto, verifica-se que na YC18 (para $T > 180^{\circ}\text{C}$) a taxa de decrescimento de h_3 é menor que a de crescimento de h_1 . Este comportamento é comprovado em experiências de aquecimentos isotérmicos a 200°C , ver Figura 8.69.

É interessante também observar o crescimento de uma nova linha em $g = 2.0020$ para temperaturas maiores do que 200°C , na YC18, e maiores do que 350°C , na YC62 (Figura 8.68).

Estes resultados indicam que o processo de redistribuição de primeira ordem de h_3 em h_1 , proposto por Yokoyama, parece ocorrer somente na amostra YC62. Enquanto que, na YC62, h_3 decresce com a mesma taxa de crescimento de h_1 , na YC18 observa-se uma taxa de crescimento de h_1 maior que a taxa de decaimento de h_3 .

Outras calcitas que estudamos apresentam, frente a aque-

cimentos, comportamento diferente da YC62 e da YC18. Nas calcinitas das cavernas de Matozinho (Bahia) e Santa Bárbara (Bahia) a taxa de decrescimento de h_3 é maior que a taxa de crescimento de h_1 (Figuras 8.70a e 8.70b).

Na amostra de estalactite da caverna da Fazenda Caieira (Minas Gerais) (figura 8.71a) o comportamento das linhas já é diferente das amostras anteriores. O espectro de RPE desta amostra não aquecida apresenta somente a linha h_3 . Após o seu aquecimento ela decresce mas não se observa crescimento da linha h_1 .

Estes exemplos mostram que a cinética de redistribuição térmica de h_3 e de h_1 é bem mais complexa do que a que foi proposta por Yokoyama.

Para reforçar ainda mais esta idéia, destacamos uma amostra de estalactite da caverna Capitão de 7 Lagõas (Minas Gerais). O espectro de RPE desta amostra não irradiada no laboratório apresenta somente a linha h_1 . Ao aquecermos a amostra na temperatura de 205°C verificou-se que esta linha cresce segundo uma função aproximadamente exponencial (Figura 8.71b). Este é um exemplo em que a concentração dos defeitos paramagnéticos associados à linha h_1 não aumenta às custas dos elétrons do defeito h_3 , como sugere Yokoyama.

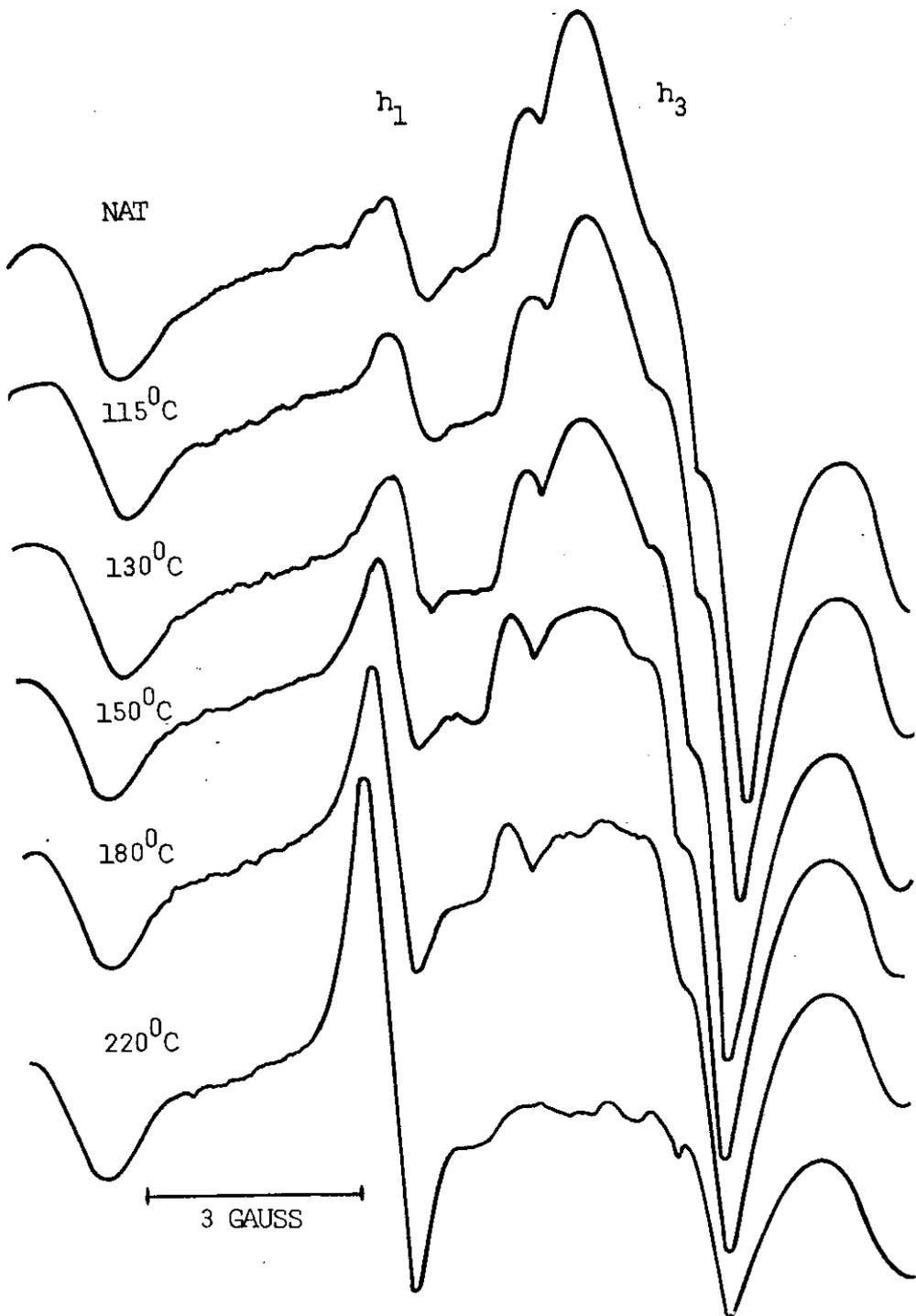


FIGURA 8.66 - Espectros da amostra YC62 aquecida por 10 minutos nas temperaturas de 115 °C, 130 °C, 150 °C, 180 °C e 220 °C.

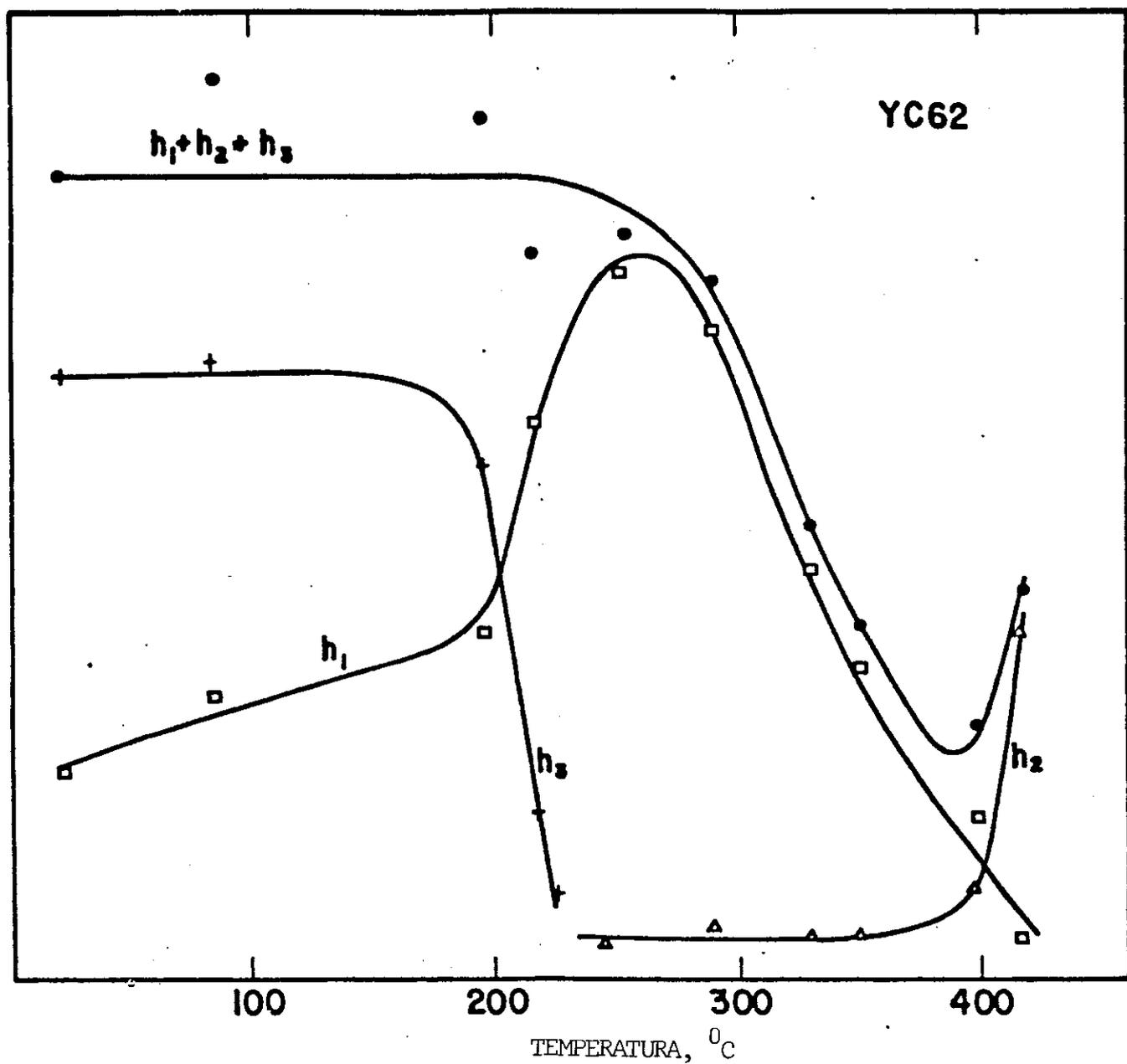


FIGURA 8.67 - Comportamento das linhas de RPE frente a aquecimentos. (10 minutos) amostra YC62.

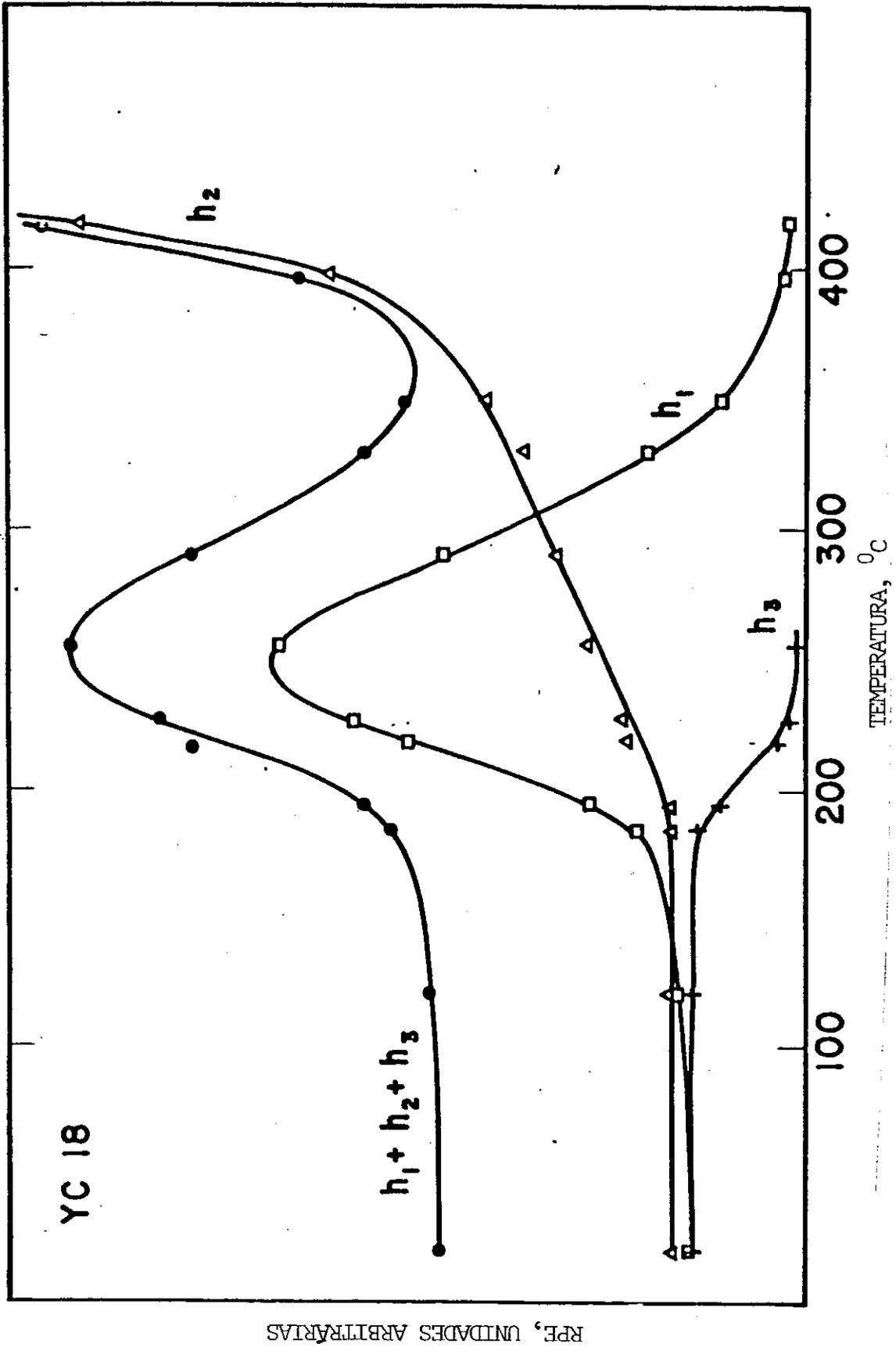


FIGURA 8.68 - Comportamento das Linhas de RPE frente a aquecimentos (10 minutos). Amostra YC18.

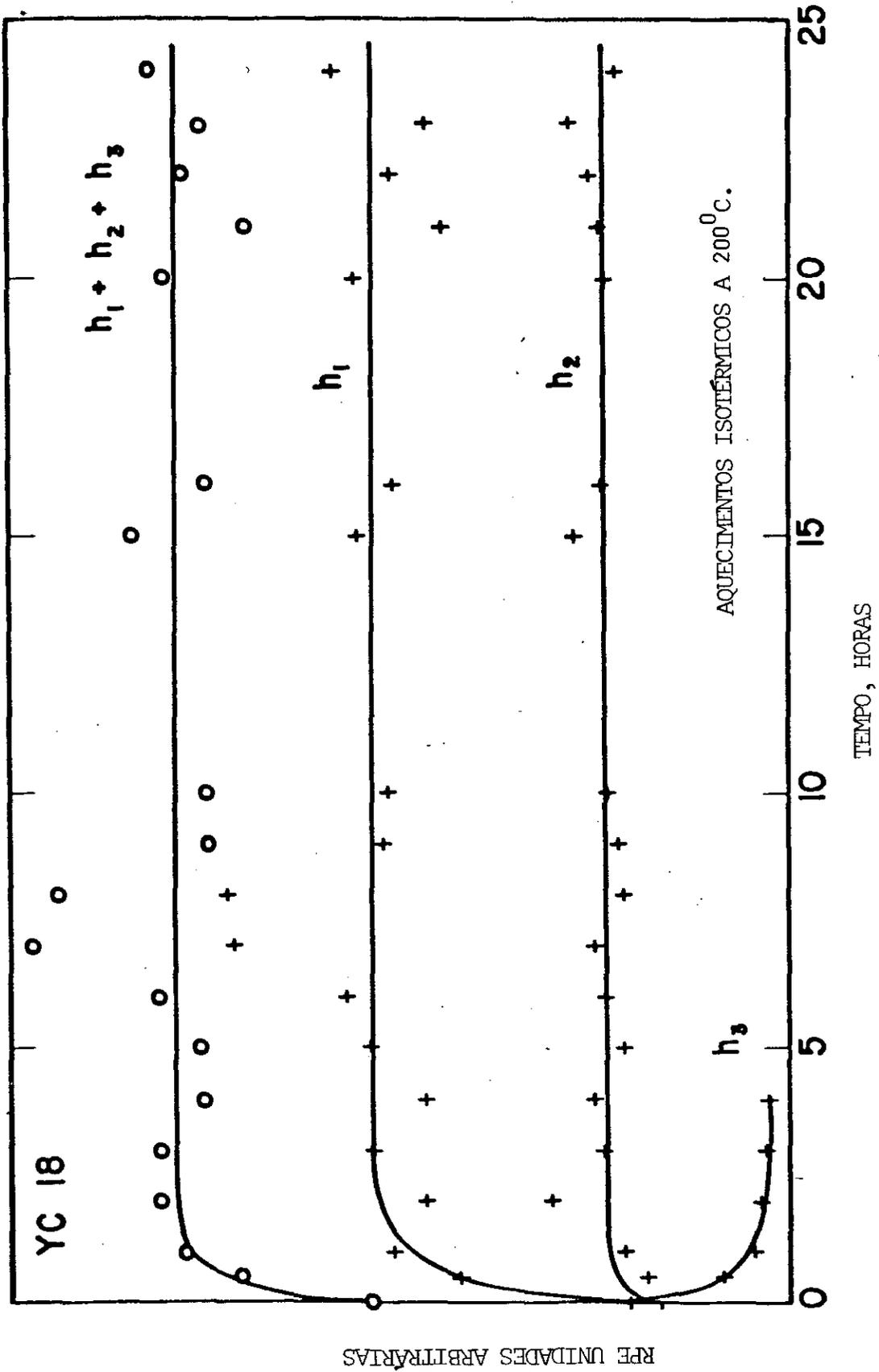


FIGURA 8.69 - Aquecimentos isotérmicos amostra YC18.

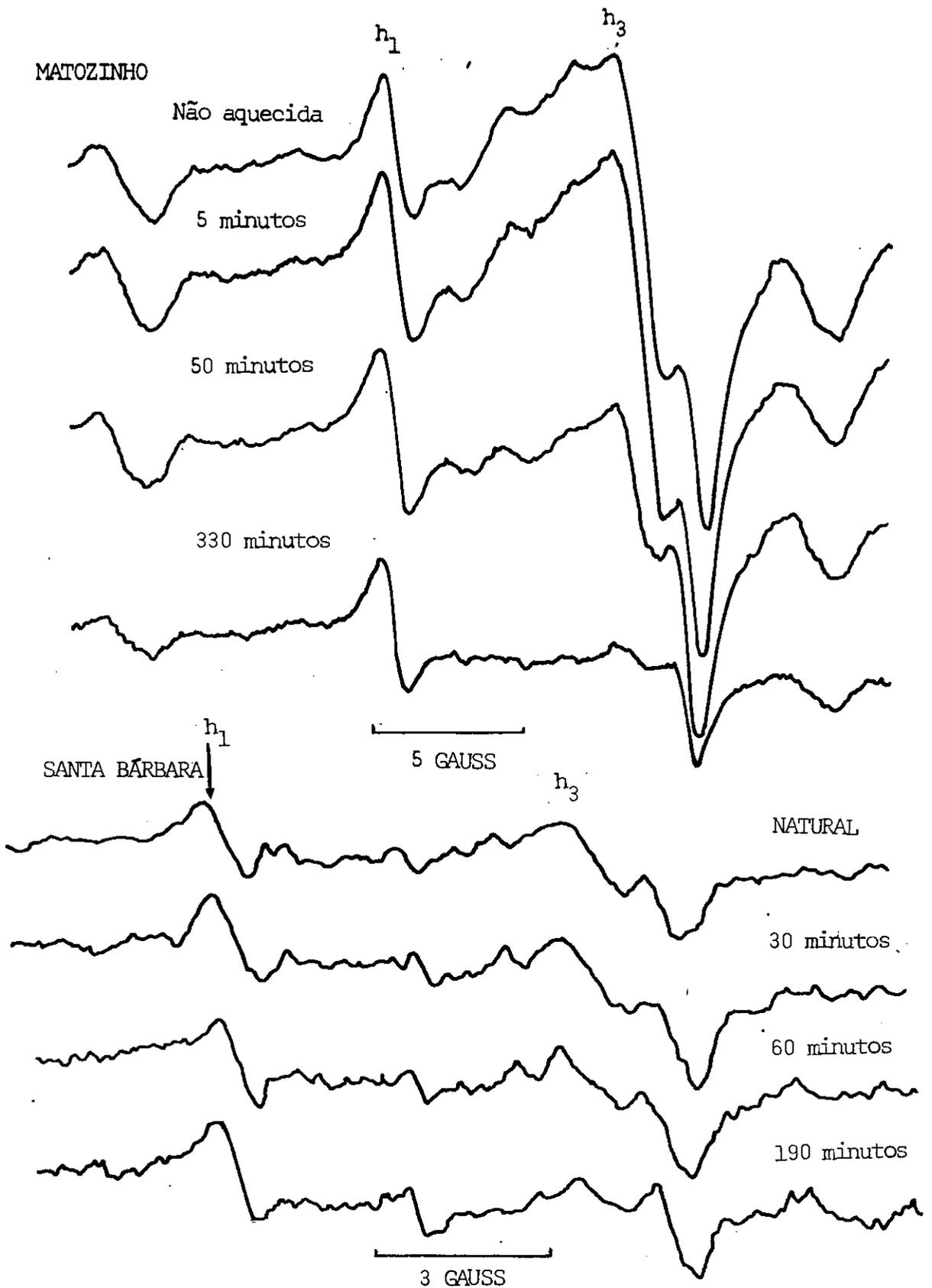


FIGURA 8.70 - a) Amostra da caverna do Matozinho. Espectro natural e após aquecimentos a 178°C;
b) Amostra da caverna de Santa Bárbara. Espectro natural e após aquecimentos a 205°C.

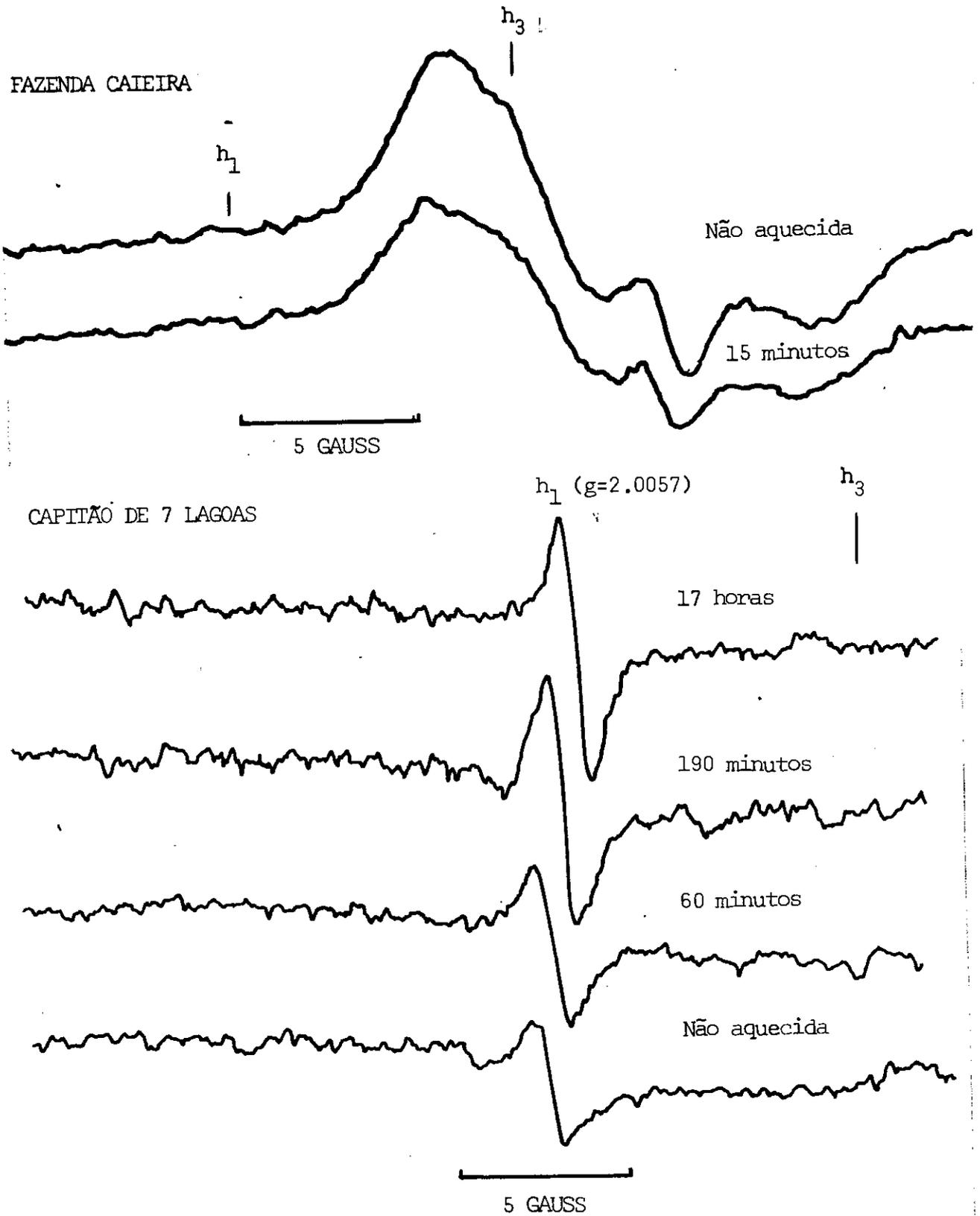


FIGURA 8.71 - a) Amostra da caverna da Fazenda Caieira (Minas Gerais). Espectro natural e após aquecimentos a 220°C;
b) Amostra da caverna Capitão de 7 Lagoas. Espectro natural e após aquecimentos a 205°C.

CAPÍTULO 9

A VIDA MÉDIA DO DEFEITO PARAMAGNÉTICO h_3

NAS AMOSTRAS YC62 E SP2

9.1 - EXPERIÊNCIAS DE AQUECIMENTOS ISOTÉRMICOS: PROCEDIMENTO GERAL

O defeito paramagnético associado à linha h_3 possui grande estabilidade térmica à temperatura ambiente. Para acompanhar a cinética de redistribuição desse defeito é necessário, portanto, estimular o processo aquecendo a amostra a temperaturas para as quais a velocidade da reação possa ser medida experimentalmente. As Figuras 8.68 e 8.69 mostram que o intervalo indicado para estudar esta cinética situa-se entre 180° e 215°C .

As experiências de aquecimento são, então, realizadas a temperaturas pré-fixadas. Para cada temperatura traçamos a curva experimental do decrescimento de h_3 com o tempo de aquecimento. Com estes dados, investigamos o tipo de função analítica que melhor se ajusta à curva experimental. Conhecida esta função, calculamos a constante de velocidade (k) e a meia vida (τ) do processo de redistribuição. Esta sistemática é repetida para algumas temperaturas do intervalo $180\text{-}210^\circ\text{C}$.

Supondo que a cinética siga a lei de Arrhenius ($1/\tau = v_0 e^{-E/kT}$), pode-se calcular a energia de ativação do proces-

so de redistribuição, E_{ATIV} , e o fator pré-exponencial, v_0 . Extrapolase então a reta $\ln \frac{1}{\tau} = \ln v_0 - \frac{E}{k} \left(\frac{1}{T}\right)$ até a temperatura ambiente e obtém-se a vida média do defeito h_3 na temperatura da caverna.

9.2 - EXPERIÊNCIAS DE AQUECIMENTOS ISOTÉRMICOS : PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

Para se calcular E_{ATIV} , v_0 e τ de uma reação com uma precisão melhor que 10%, devemos assegurar-nos que as experiências de aquecimentos isotérmicos sejam efetuadas com o máximo rigor experimental. Para isto algumas condições devem ser obedecidas:

- 1) a temperatura da amostra durante o aquecimento deve permanecer constante (variações permitidas de $\pm 0.2^\circ\text{C}$);
- 2) deve-se medir o valor absoluto da temperatura de aquecimento no local onde se encontram as amostras, com precisão de $\pm 0.2^\circ\text{C}$;
- 3) deve-se assegurar que o tempo decorrido para que a temperatura da amostra se eleve, do valor ambiente até a do aquecimento, seja desprezível em relação ao tempo total do aquecimento. O mesmo deve ser observado durante o retorno à temperatura ambiente.

Para que estas condições fossem obedecidas, em nossas experiências, tivemos que construir um forno próprio para os aquecimentos isotérmicos (Figura 9.72). Este forno é constituído

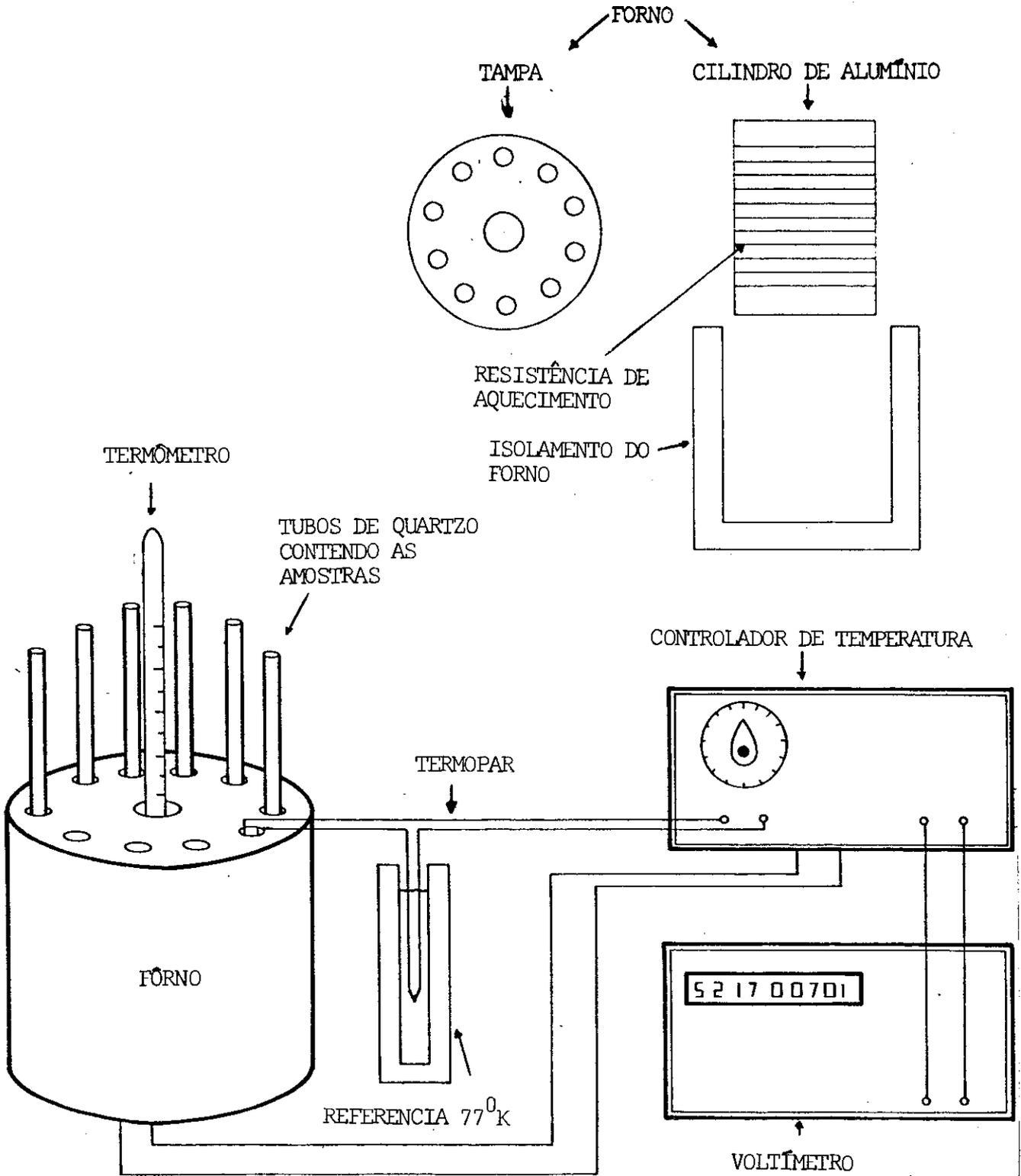


FIGURA 9.72 - Sistema utilizado nas experiências de aquecimentos isotérmicos.

de um cilindro de alumínio com 12 aberturas: 10 para os tubos de quartzo contendo as amostras, e 2 para o termopar e o termômetro. A resistência de aquecimento é enrolada na superfície externa da peça de alumínio.

Este conjunto é colocado em um forno cilíndrico, do qual retiramos a resistência de aquecimento. O espaço entre a parede externa do cilindro metálico e a parede interna do forno foi preenchido com um pó de material refratário.

A temperatura do forno é fixada por um controlador diferencial construído no CBPF, e seu valor absoluto é medido com um termopar de Cu-Constantan e um termômetro com escala de décimos de grau.

O termômetro que utilizamos foi calibrado no Centro de Metrologia Científica e Industrial do Rio de Janeiro. Por se tratar de um instrumento de imersão parcial, tivemos que corrigir a temperatura lida na escala pela expressão:

$$\Delta = \gamma (OML - LTI) (OTH - TNH) \quad (9.1)$$

onde:

γ é o valor médio do coeficiente de expansão volumétrica do termômetro de mercúrio;

OML é a temperatura média das leituras do objeto;

LTI é a temperatura da linha de imersão;

OTH é a temperatura tabelada a qual deveria estar exposta a haste;

TNH é a temperatura média da haste.

Para temperaturas, da haste e do forno, de 25° e 200°C, respectivamente, a correção Δ foi de 1.6°C.

Este sistema de aquecimento permitiu que a temperatura das amostras fosse estabilizada e homogeneizada com uma precisão de $\pm 0.3^{\circ}\text{C}$, no intervalo de 180°C - 215°C , por várias horas.

Os aquecimentos isotérmicos são feitos da seguinte forma:

1) 10 tubos de quartzo vazios são colocados nas aberturas do forno;

2) o forno é aquecido até que a temperatura dos tubos chegue ao valor desejado;

3) espera-se o tempo necessário até que a temperatura se estabilize (± 2 horas);

4) 100 mg de amostras são despejadas em cada um dos tubos de quartzo, ao mesmo tempo que o cronômetro é acionado;

5) durante o aquecimento as temperaturas, do termopar e do termômetro, são constantemente registradas.

6) cada tubo é aquecido por um tempo pré-fixado. Após o aquecimento o tubo é rapidamente retirado e resfriado;

7) os tubos de quartzo contendo as amostras são, então, levados para o espectrômetro de RPE. As medidas são realizadas logo após os aquecimentos, no dia seguinte, e após vários dias.

Dos espectros de RPE podemos observar que a forma e a largura das linhas h_3 e h_1 não se modificam com os aquecimentos. Por esta razão utilizamos a intensidade da linha e não o número de spins para calcular a constante de velocidade da reação.

Todos os espectros foram tirados com os tubos de quartzo colocados na mesma posição dentro da cavidade ressonante (ver Capítulo 4). De cada amostra aquecida tiramos, no mínimo, 5 espectros. Para a YC62, as intensidades de h_3 e h_1 foram normalizadas por linhas do espectro do Mn^{+2} da amostra. Estas linhas não se alteram com os aquecimentos.

9.3 - CINÉTICA TÉRMICA DO DEFEITO h_3 NA AMOSTRA YC62

Amostras de 100 mg da calcita YC62 foram submetidas a aquecimentos isotérmicos em quatro (4) temperaturas ($193.05^{\circ}C$, $201.8^{\circ}C$, $208.3^{\circ}C$, $213.5^{\circ}C$) com tempos de aquecimento variando de 7.5 a 427 minutos. As Figuras 9.73, 9.74, 9.75 e 9.76, mostram os espectros da amostra não aquecida, e após o seu aquecimento em cada uma das temperaturas.

As curvas experimentais relativas às variações das intensidades das linhas h_3 e h_1 com o tempo de aquecimento para cada temperatura são mostradas nas Figuras 9.77, 9.78, 9.79 e 9.80.

Estas curvas foram simuladas, primeiramente, por uma função característica de uma reação de redistribuição de 1ª ordem, ou seja,

$$\frac{d N_{h_3}}{dt} = k N_{h_3} \quad (9.2)$$

$$N_{h_3} = N_{h_3}(0) e^{-kt} \quad (9.3)$$

onde N_{h_3} é o número de centros paramagnéticos (h_3) existentes após o aquecimento por um tempo t .

$N_{h_3}(0)$ é o número de centros (h_3) presentes antes do aquecimento.

k é a constante de velocidade da reação da redistribuição.

Como podemos observar nas Figuras 9.77 a 9.80, esta função não reproduz, com boa aproximação, as curvas experimentais (o erro no valor de I_{h_3} é de 10-20%).

Tentamos, então, reproduzir os valores experimentais com funções características de reações da ordem 2 e 3/2. Nas Figuras 9.77 a 9.80 podemos verificar que a melhor simulação das curvas experimentais é conseguida por uma função de ordem 3/2, ou seja,

$$\frac{dN_{h_3}}{dt} = kN_{h_3}^{3/2} \quad (9.4)$$

$$\frac{1}{N_{h_3}^{1/2}} = \frac{1}{N_{h_3}^{1/2}(0)} + \frac{k}{2} t \quad (9.5)$$

Nesta reação a meia vida do decrescimento de h_3 , na temperatura T , será dada por:

$$\tau = \frac{0.828}{N_{h_3}^{1/2}(0), k} \quad (9.6)$$

A Tabela 9.6 mostra os valores da meia vida nas quatro temperaturas estudadas.

Substituindo-se τ e T da equação de Arrhenius

$(\frac{1}{\tau} = \nu_0 e^{-E/kT})$ pelos valores dados na Tabela 9.6, podemos calcular a energia de ativação e o fator pré-exponencial. A Figura 9.81 mostra a reta $\ln \frac{1}{\tau} \times \frac{1}{T}$ obtida por regressão linear. Os valores de E_{ATIV} e ν_0 calculados da reta são dados por:

$$E_{ATIV} = 1.48 \text{ eV}$$

$$\nu_0 = 1.43 \times 10^{12} \text{ s}^{-1}$$

Se consideramos que a redistribuição é de primeira ordem, podemos escrever a expressão da meia vida da seguinte forma:

$$\tau = \frac{\ln 2}{k} \tag{9.7}$$

Utilizando esta expressão calculamos os valores da meia vida de cada decaimento térmico do defeito h_3 . A energia de ativação e o fator pré-exponencial, nesta aproximação, serão dados por:

$$E_{ATIV} = 1.41 \text{ eV}$$

$$\nu_0 = 1.86 \times 10^{11} \text{ s}^{-1}$$

Podemos observar que a energia de ativação calculada a partir da aproximação de ordem 3/2 difere do valor da aproximação de primeira ordem por um fator menor que 0.05, ou seja, 5%.

Com os valores de E_{ATIV} e ν_0 podemos então calcular a meia vida nas temperaturas ambiente de 10°C e 15°C :

Meia Vida a 10°C e 15°C: APROXIMAÇÃO ORDEM 3/2

$$\tau = 5.6 \times 10^6 \text{ anos (para } T = 10^\circ\text{C)}$$

$$\tau = 1.9 \times 10^6 \text{ anos (para } T = 15^\circ\text{C)}$$

Meia Vida a 15°C: APROXIMAÇÃO 1ª ORDEM

$$\tau = 1.23 \times 10^6 \text{ anos para } T = 10^\circ\text{C}$$

$$\tau = 0.91 \times 10^6 \text{ anos para } T = 15^\circ\text{C}$$

O conceito de vida média é dado por:

$$\bar{\tau} = \frac{\int_0^\infty t dN}{N_0} \quad (9.8)$$

onde t é o tempo de vida de uma molécula individual,

N_0 é o número total de moléculas.

Substituindo (9.2) e (9.4) na relação (9.8), teremos:

$$\bar{\tau} = \frac{2}{k \cdot N_{h_3}^{1/2}(0)} \quad (\text{VIDA MÉDIA PARA ORDEM 3/2}) \quad (9.9)$$

$$\bar{\tau} = \frac{1}{k} \quad (\text{VIDA MÉDIA PARA ORDEM 1}) \quad (9.10)$$

Calculamos os valores de E_{ATIV} , ν_0 , $\bar{\tau}_{10^\circ\text{C}}$ e $\bar{\tau}_{15^\circ\text{C}}$ por estas relações e obtivemos:

Para Simulação de Ordem 3/2

$$E_{\text{ATIV}} = 1.48 \text{ eV}$$

$$\nu_0 = 5.8 \times 10^{11} \text{ s}^{-1}$$

VIDA MÉDIA DE h_3 A 10°C = 1.4×10^7 anos

VIDA MÉDIA DE h_3 A 15°C = 4.7×10^6 anos

Para Simulação de 1ª Ordem

$$E_{\text{ATIV}} = 1.41 \text{ eV}$$

$$v_0 = 1.38 \times 10^{11} \text{ s}^{-1}$$

VIDA MÉDIA DE h_3 A 10°C = 1.8×10^6 anos

VIDA MÉDIA DE h_3 A 15°C = 1.3×10^6 anos

A Tabela 9.2 mostra os valores da energia de ativação, do fator pré-exponencial e da vida média de h_3 obtidos por nós, por Yokoyama, por Hennig e por Wintle para diversas calcitas. Desse resultados verifica-se que a energia de ativação de h_3 por nós calculada (simulação de ordem 3/2) para a amostra YC62 é maior que a obtida por Yokoyama, mas se aproxima do valor de E_{ATIV} do pico de 280°C do TL, por ele obtido, na YC62, e por Debehm em uma amostra da mesma caverna. O valor do fator pré-exponencial situa-se entre os valores de RPE e TL obtidos por Yokoyama.

A vida média que calculamos para o defeito h_3 , na amostra YC62, à uma temperatura de 15°C , é maior do que a obtida por Yokoyama para a mesma amostra, por um fator igual a 20, e da mesma ordem de grandeza da obtida por Debehm para o pico de 280°C da TL para uma amostra de Arago.

Dos nossos resultados podemos concluir que:

1) o mecanismo de redistribuição de h_3 em h_1 parece ocorrer na amostra YC62, mas o processo não segue uma cinética de 1ª ordem como foi previsto por Yokoyama.

2) o valor da vida média de h_3 é muito maior do que a idade da amostra, determinada a partir desse defeito ($\bar{\tau}_{h_3} = 4 \times 10^6$ e $IDADE_{h_3} = 3 \times 10^5$ anos). Neste caso concluímos que h_3 pode ser utilizada como linha de datação.

3) os valores de E_{ATIV} , ν_0 e τ da linha h_3 e do pico de 280°C da TL são semelhantes. Esta seria uma indicação que as duas técnicas estariam "observando" transições de spin e termoluminescentes dos mesmos elétrons.

4) a vida média do defeito h_3 na amostra YC62, por nós calculada, é menor do que os valores previstos por Wintle e Henning (10^7 anos), para calcitas em geral, por um fator 10. Isto é uma indicação de que se pode ter grandes variações na vida média dos defeitos h_3 formados pela radiação em calcitas do Quaternário.

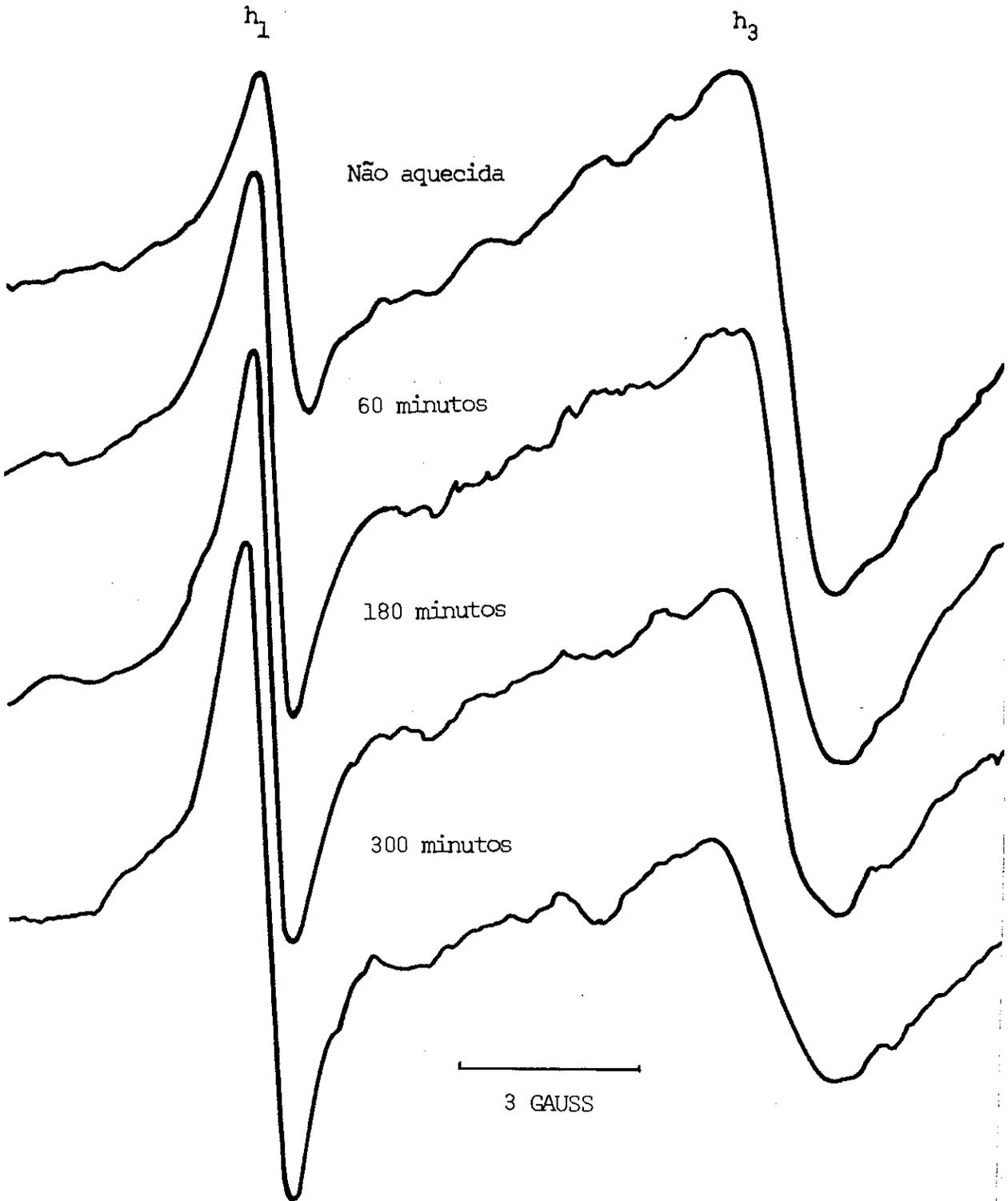


FIGURA 9.73 - Espectros de RPE da amostra YC62 aquecida a 193.05°C.

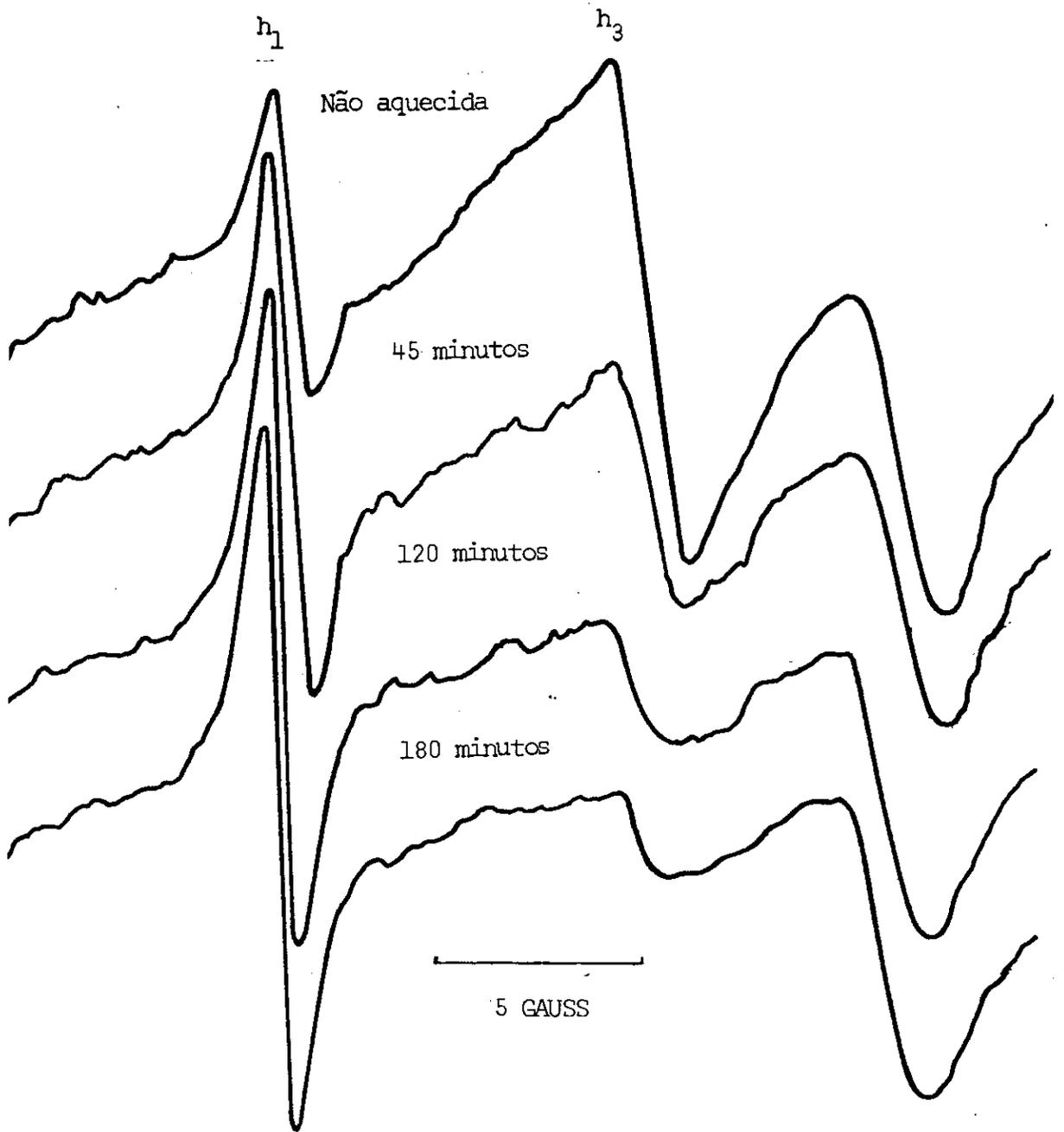


FIGURA 9.74 - Espectros de RPE da amostra YC62 aquecida a 201.8°C.

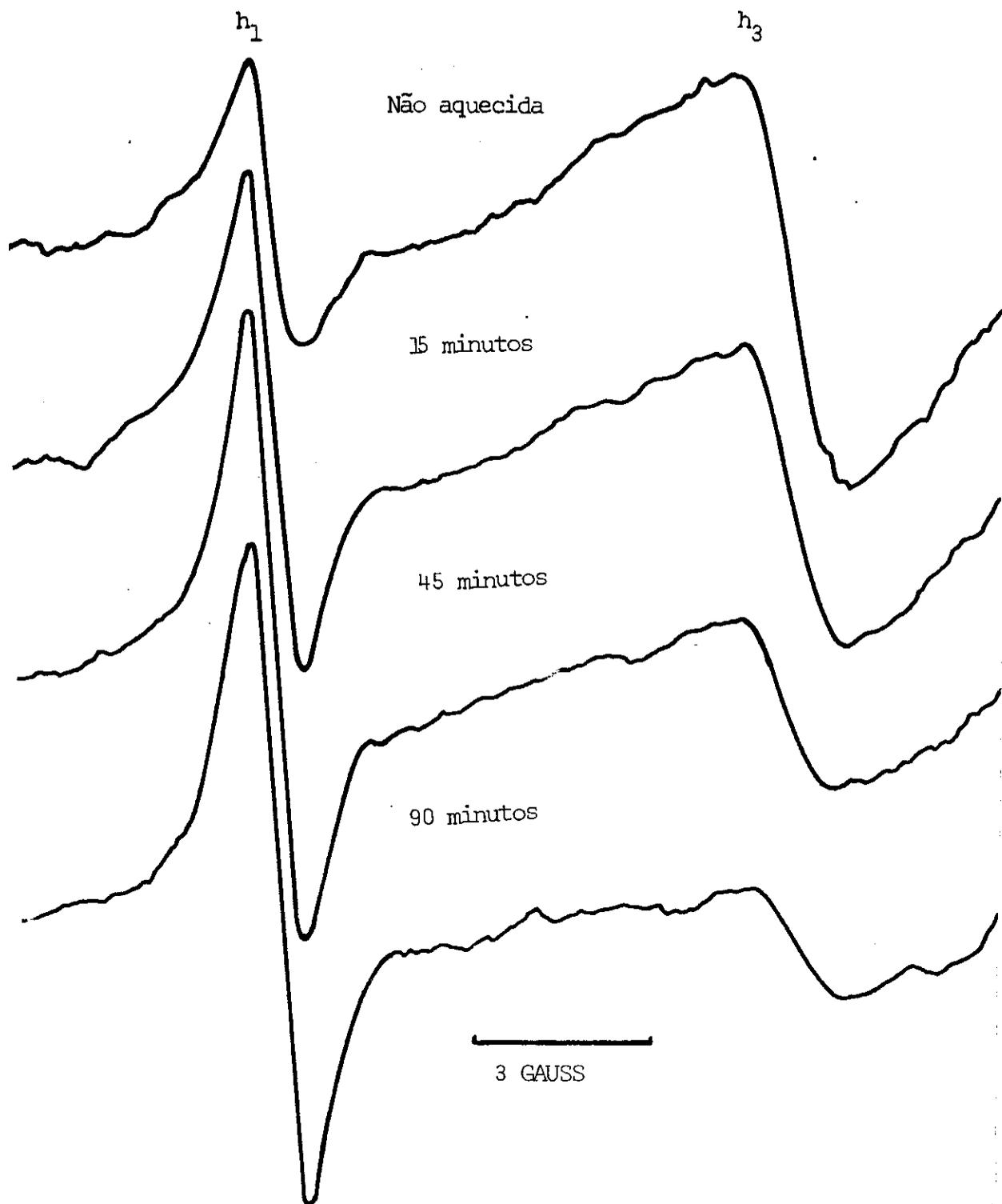


FIGURA 9.75 - Espectros de RPE da amostra YC62 aquecida a 208.3°C.

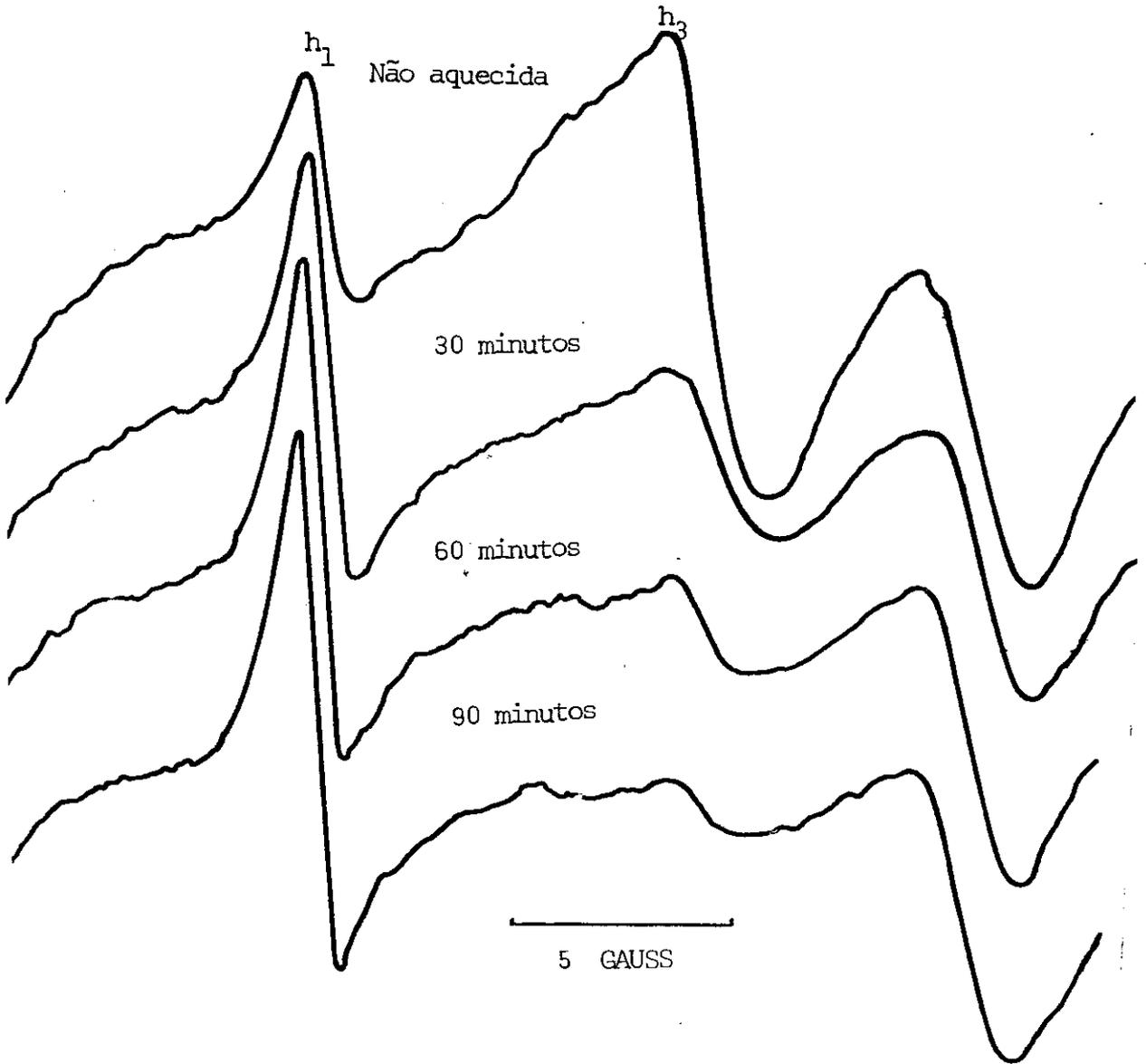


FIGURA 9.76 - Espectro de RPE da amostra YC62 aquecida a 213.5°C.

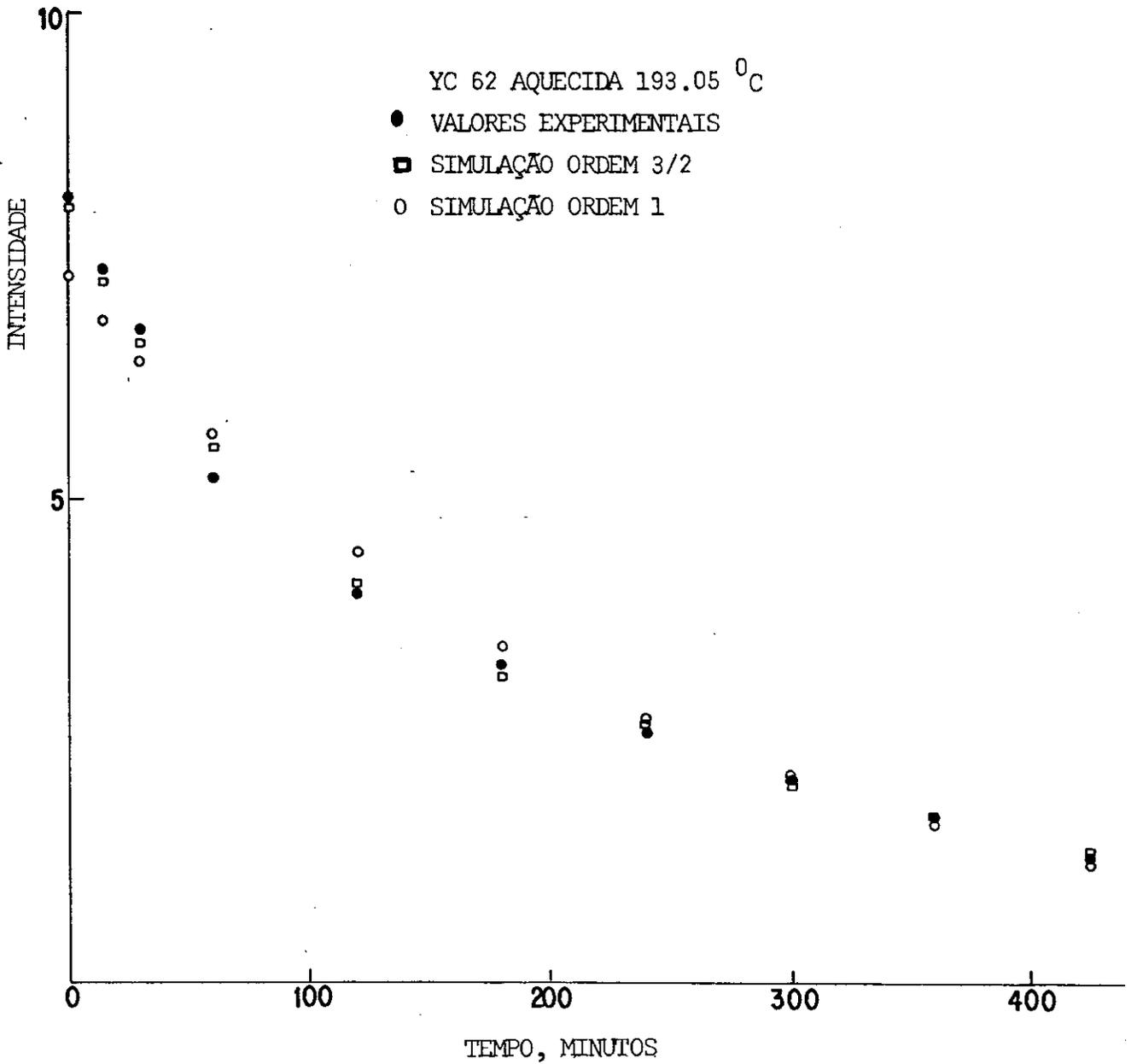


FIGURA 9.77 - Variação de h_3 com o tempo de aquecimento. Temperatura de 193.05°C.

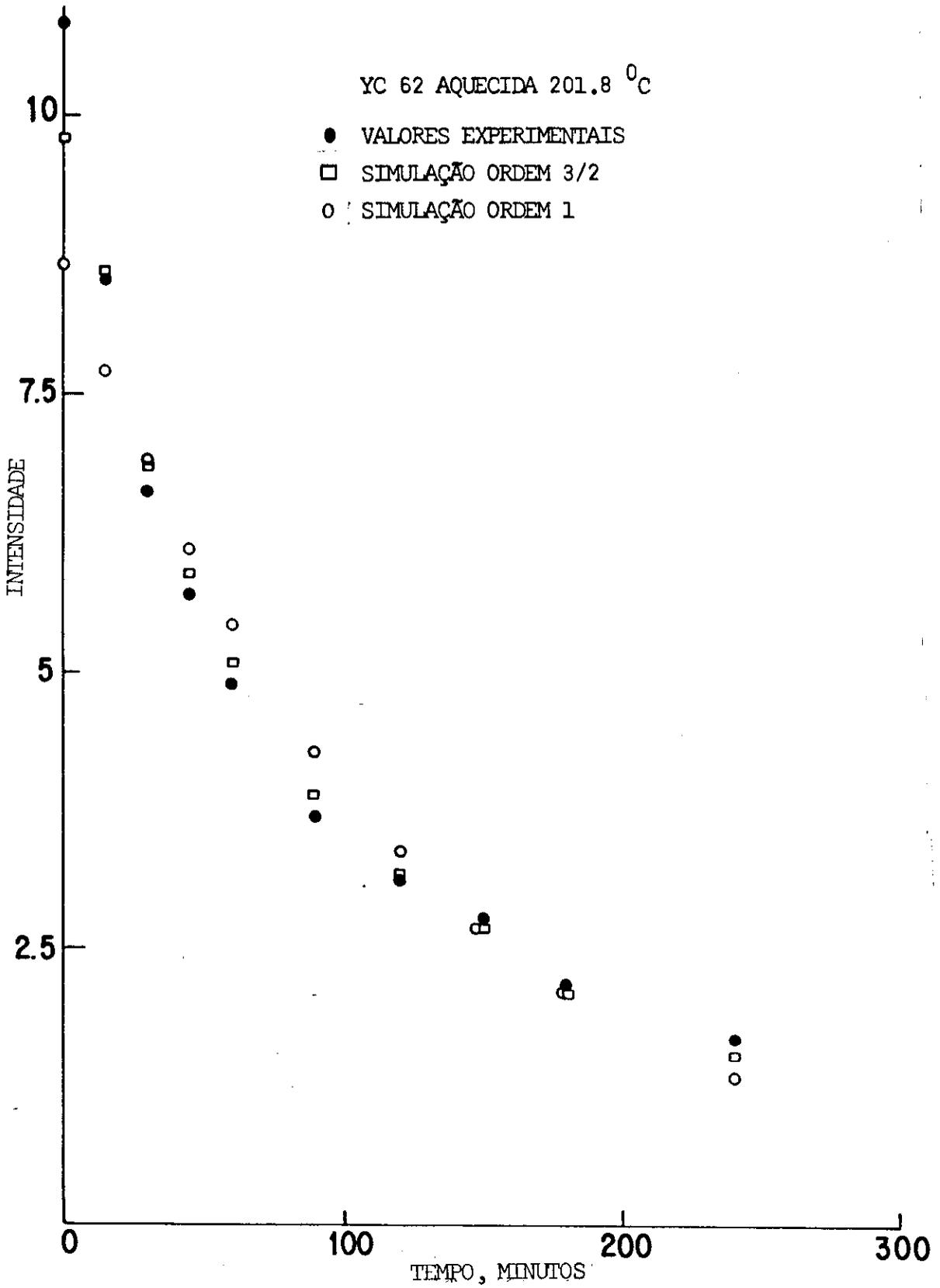


FIGURA 9.78 - Variação de h_3 com o tempo de aquecimento. Temperatura de 201.8°C.

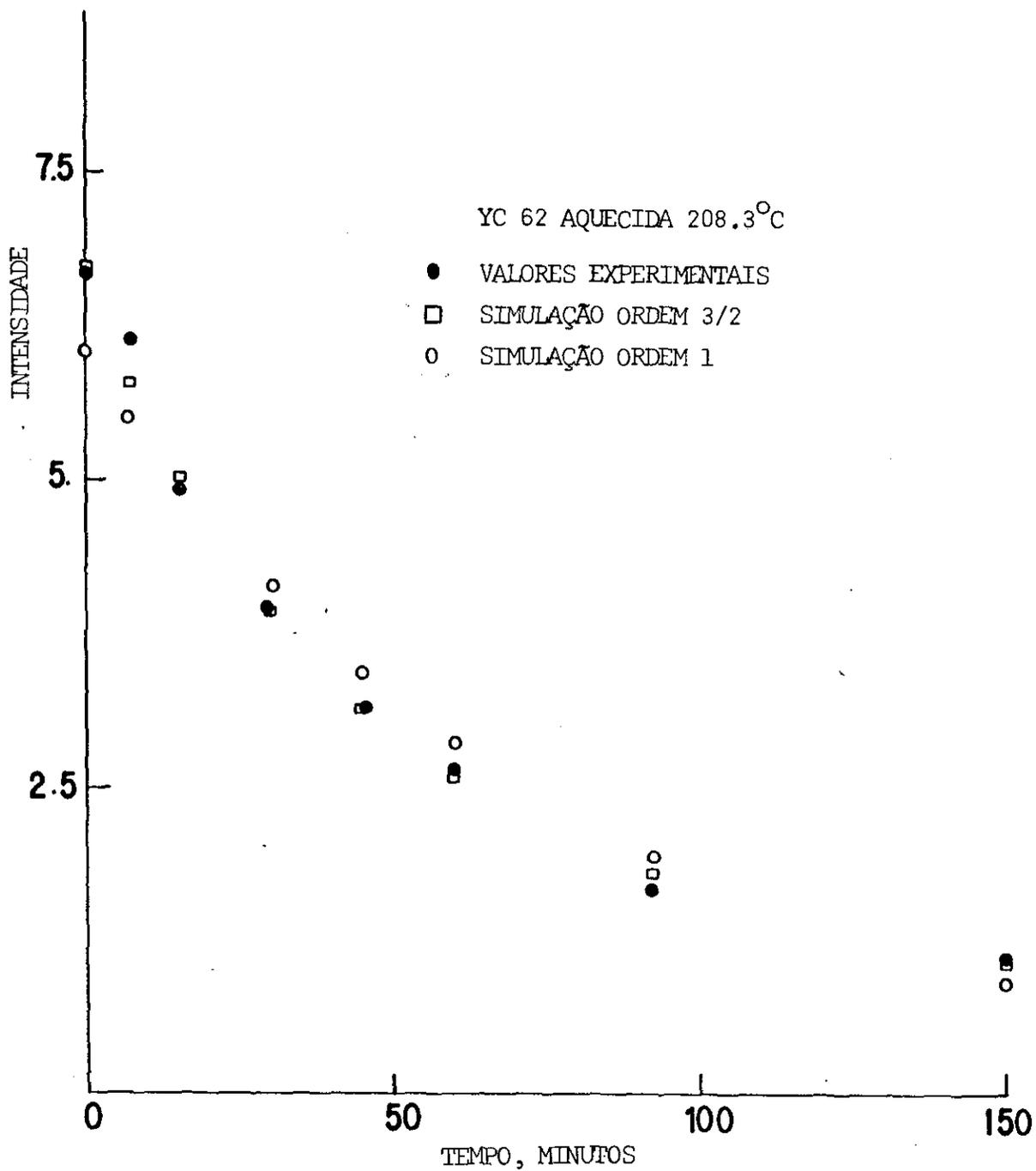


FIGURA 9.79 - Variação de h_3 com o tempo de aquecimento. Temperatura de 208.3°C.

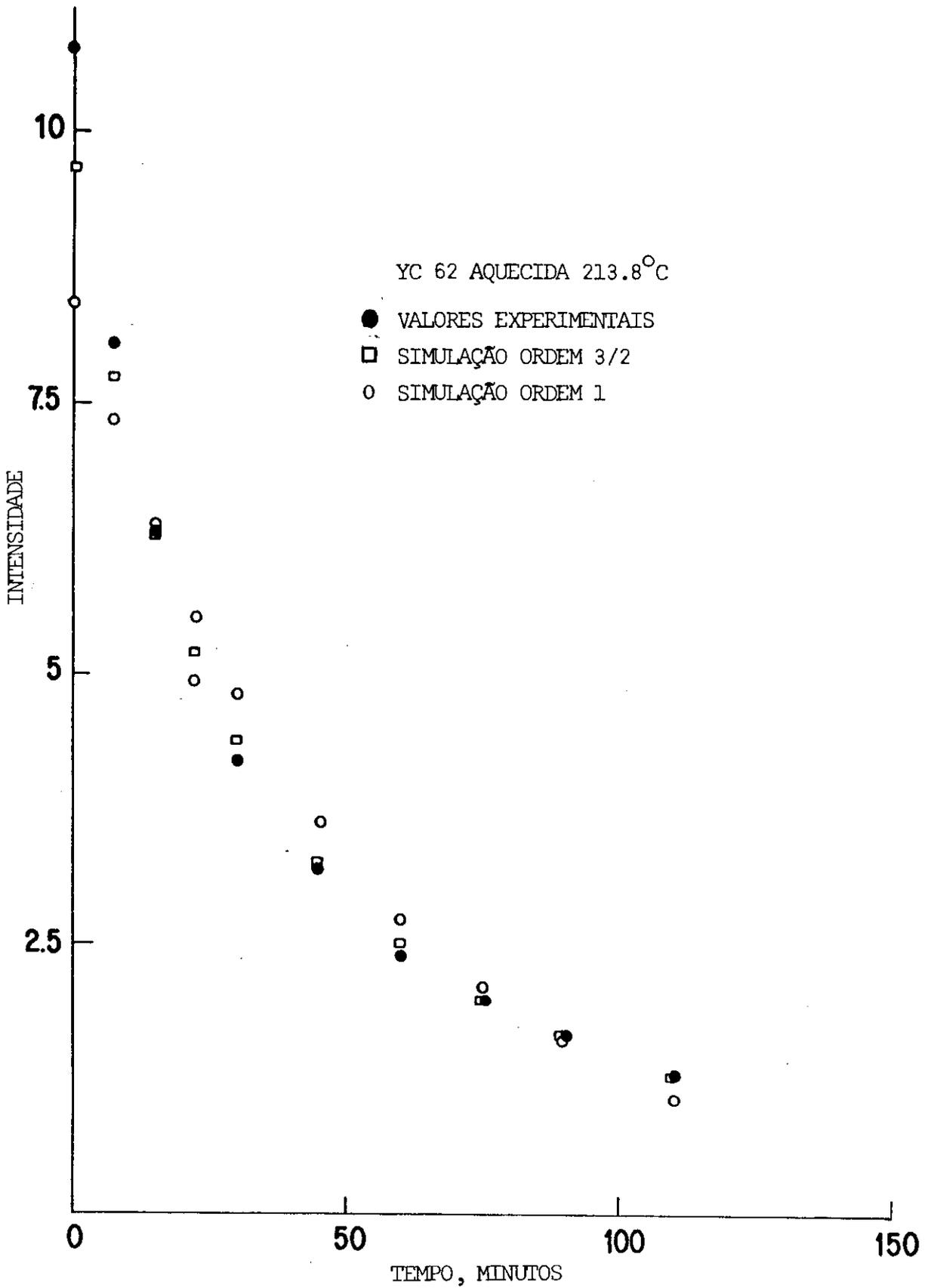


FIGURA 9.80 - Variação de h_3 com o tempo de aquecimento. Temperatura de 213.8°C.

Temperatura $^{\circ}\text{K}$	$1/T$ $^{\circ}\text{K}^{-1}$	Meia vida s	$\ln 1/\tau$
466.05	21.46×10^{-4}	7660.0	-8.94
474.8	21.06×10^{-4}	3965.0	-8.28
481.3	20.78×10^{-4}	2444.0	-7.80
486.8	20.54×10^{-4}	1560.0	-7.35

TABELA 9.6 - Meia vida de h_3 a 193.05°C , 201.8°C , 208.3°C e 213.8°C .
Amostra YC62. Simulação ordem 3/2.

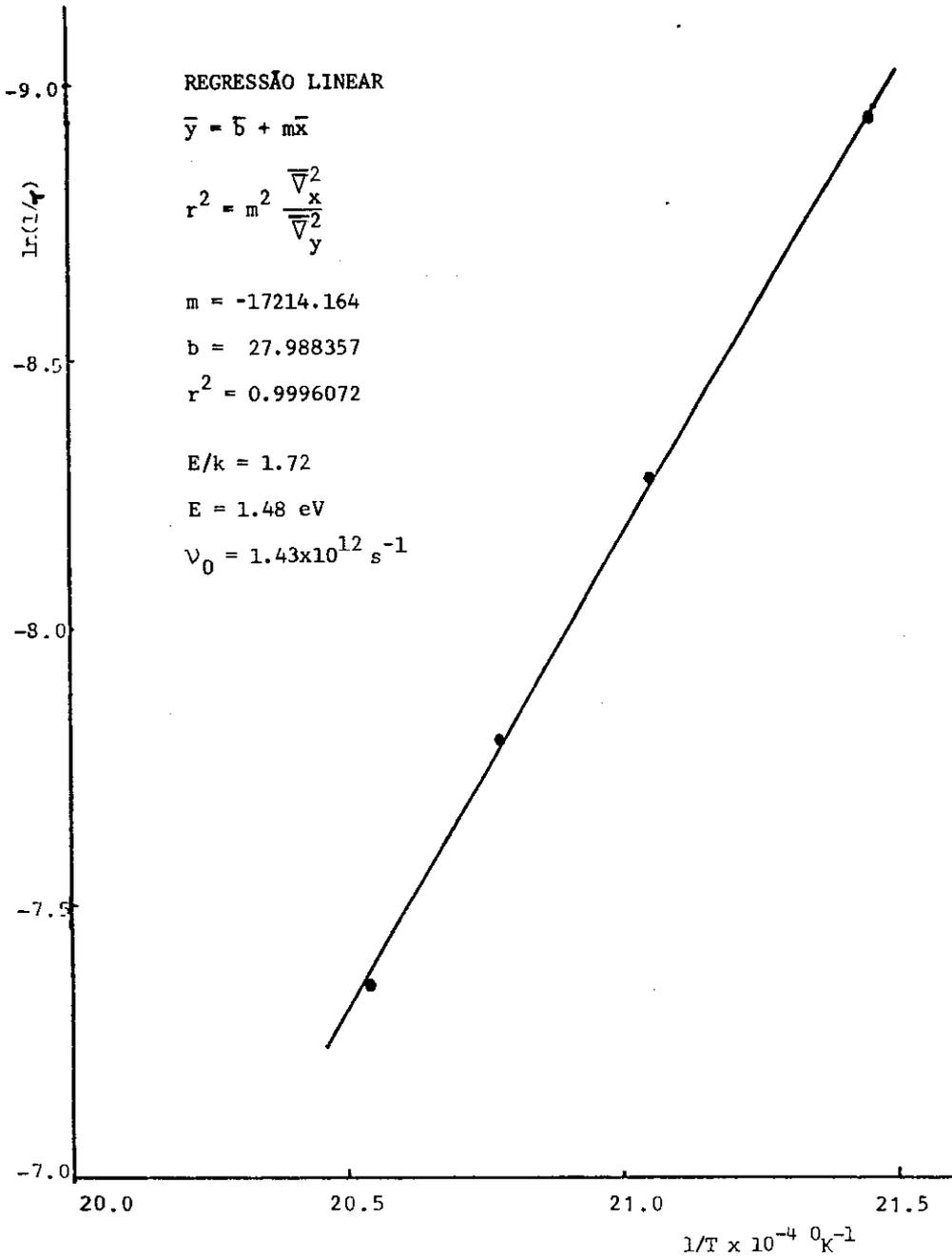


FIGURA 9.81 - Determinação da energia de ativação e do fator pré-exponencial do defeito h_3 . Amostra YC62. Simulação ordem 3/2.

Amostra	Procedência	Técnica	(15 ⁰ C) anos	E _{ATIV} eV	v ₀ s ⁻¹	Referência
Estalagmite YC 62	Tautavel França	RPE, h ₃	4.7 x 10 ⁶	1.48	5.8 x 10 ¹¹	Este trabalho
Estalagmite YC 62	Tautavel França	RPE, h ₃	2.2 x 10 ³	1.37	1.5 x 10 ¹¹	Yokoyama (27)
Estalagmite YC 62	Tautavel França	TL, P280 ⁰	2.0 x 10 ⁵	1.44	2.6 x 10 ¹²	Yokoyama (27)
Estalagmites	Tautavel L.Aven d'Orgnac Great Onyx	TL, P280 ⁰	3.0 x 10 ⁷	1.75	5.0 x 10 ¹⁵	Wintle (35)
Estalagmite	Tautavel França	TL, P280 ⁰	3.0 x 10 ⁶	1.56		Debeham (39)
Espeleotema	Tautavel França	RPE g=2.0020	9.0 x 10 ⁷	1.65	2.6 x 10 ¹³	Hennig (44)
Espeleotema Hegy	Alemanha	RPE g=2.0006	2.5 x 10 ⁶	1.43	7.1 x 10 ¹¹	Hennig (37)
Estalagmite SP 2	Santana São Paulo	RPE g=2.0007	4.8 x 10 ⁴	1.33	6.3 x 10 ¹⁰	Este trabalho

TABELA 9.7 - Valores de E_{ATIV}, v₀ e vida média de calcitas do Quaternário.

9.4 - CINÉTICA DA AMOSTRA SP2: RESULTADOS E DISCUSSÃO

A amostra SP2 provém de uma estalagmite da Caverna de Morro Preto, situada no Vale do Ribeira, em São Paulo. Esta amostra faz parte de um grupo de calcitas que estamos estudando em um projeto de datação do rebaixamento do nível freático do Rio Betari (Vale do Ribeira).

O Espectro de RPE desta amostra apresenta na região de $g = 2.000$ as linhas características do defeito h_3 e h_1 (Figura 9.82).

Alíquotas de 100mg da amostra foram aquecidas isotermicamente nas temperaturas de 189.8°C , 202.2°C e 213.5°C . As Figuras 9.82, 9.83 e 9.84, mostram espectros de RPE tirados após aquecimentos nestas temperaturas. A variação da linha h_3 em cada um destes aquecimentos isotérmicos é apresentado pelas curvas experimentais das Figuras 9.85, 9.86 e 9.87. Estas curvas foram simuladas utilizando-se funções características de reações de 1ª, 2ª e ordem 3/2, Figs. 9.85 a 9.87. Pode-se observar que - ao contrário da amostra YC62 - as simulações de ordem 1 e 3/2, não se aproximam das curvas experimentais. Somente um processo de recominação térmica de 2ª ordem do tipo:

$$\frac{N_{h_3}}{dt} = -k N_{h_3}^2 \quad (9.11)$$

$$\frac{1}{N_{h_3}} = \frac{1}{N_{h_3}(0)} + kt \quad (9.12)$$

$$\tau = \frac{1}{kN_{h_3}(0)} \quad (9.13)$$

reproduz, com boa aproximação, as curvas experimentais.

A Tabela 9.8 mostra os valores da meia vida do processo de recombinação do defeito h_3 para as temperaturas estudadas. Destes valores de τ construímos a reta $\ln \frac{1}{\tau} \times \frac{1}{T}$ que é apresentada na Figura 9.88. Os valores da energia de ativação e do fator pré-exponencial calculados foram:

$$E_{\text{ATIV}} = 1.33 \text{ eV}$$

$$v_0 = 6.3 \times 10^{10} \text{ s}^{-1}$$

Extrapolando-se a reta $\ln \frac{1}{\tau} \times \frac{1}{T}$ até 10°C e 15°C podemos calcular os valores da meia vida do defeito h_3 nestas temperaturas. Os valores obtidos são:

Para $T = 10^\circ\text{C}$
 $\tau = 2.2 \times 10^5 \text{ anos}$

Para $T = 15^\circ\text{C}$
 $\tau = 4.8 \times 10^4 \text{ anos}$

Este valor da meia vida do defeito h_3 está bem abaixo dos valores até hoje encontrados em calcitas estalagmites ($\pm 10^7$ anos). A observação que fizemos no item anterior de que a meia vida do defeito h_3 poderia variar muito de amostra para amostra é confirmada neste exemplo.

Se considerarmos uma dose anual média dentro da caverna de Morro Preto de 0.05 rad/ano (valor calculado por Yokoyama para as cavernas de Arago e Petrolana) e uma dose total acumulada de 8 krad (ver Capítulo 5.7) chegaremos a uma idade da amostra

de 150000 anos. Este valor é 3 vezes maior do que o da meia vida do defeito h_3 , donde se conclui que esta amostra não pode ser datada pela técnica de RPE.

O comportamento da linha h_1 com os aquecimentos isotérmicos, Figuras 9.85, 9.86 e 9.87, sugere que o processo de redistribuição $h_3 \rightarrow h_1$, como foi proposto por Yokoyama, não ocorre na amostra SP2. Neste caso, o número total de defeitos (h_1+h_3) não se conserva com os aquecimentos. A rigor, não podemos nem afirmar que, nesta amostra, ocorre a redistribuição $h_3 \rightarrow h_1$.

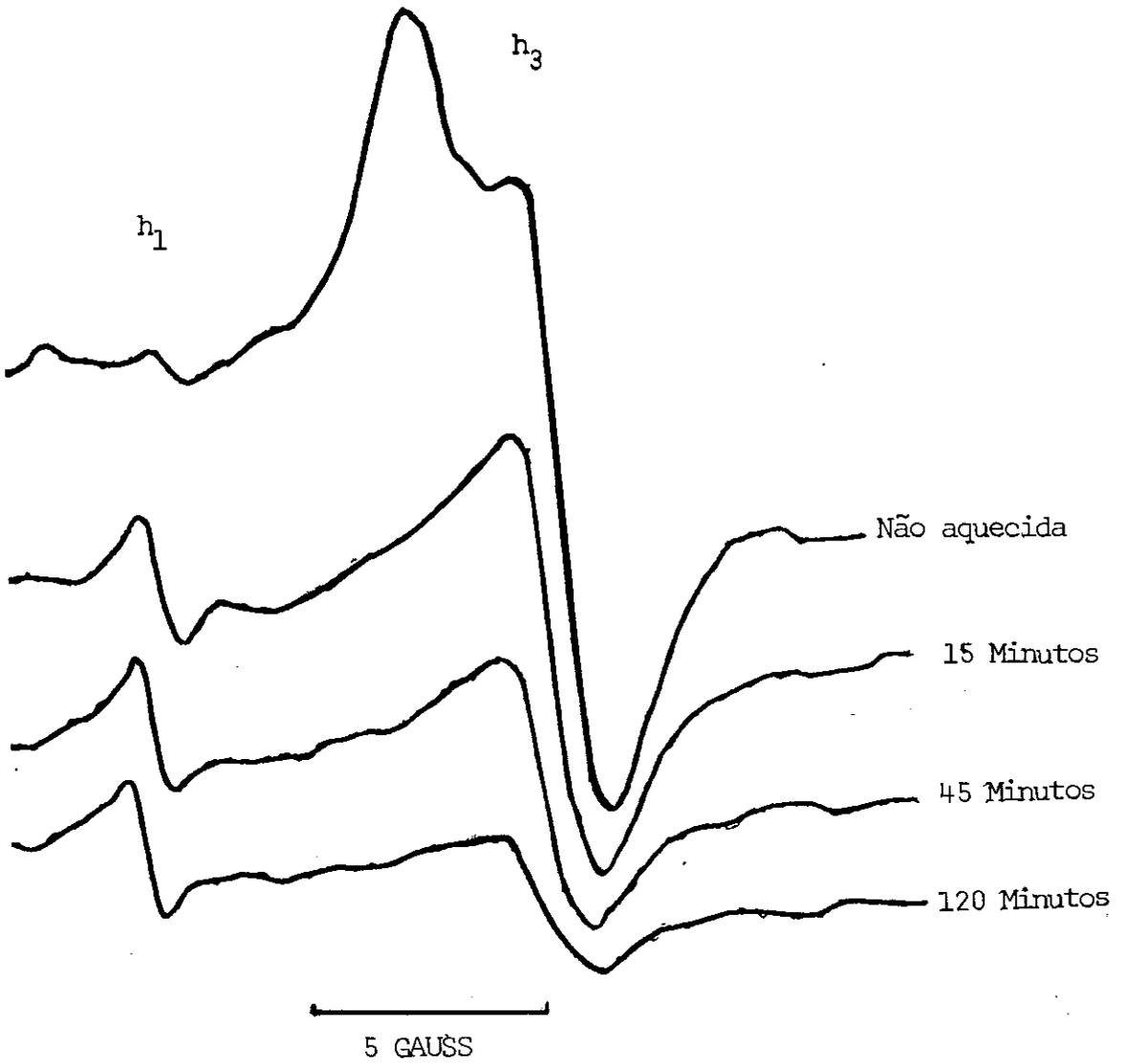


FIGURA 9.82 - Espectro de RPE da amostra SP2 aquecida a 189.8°C.

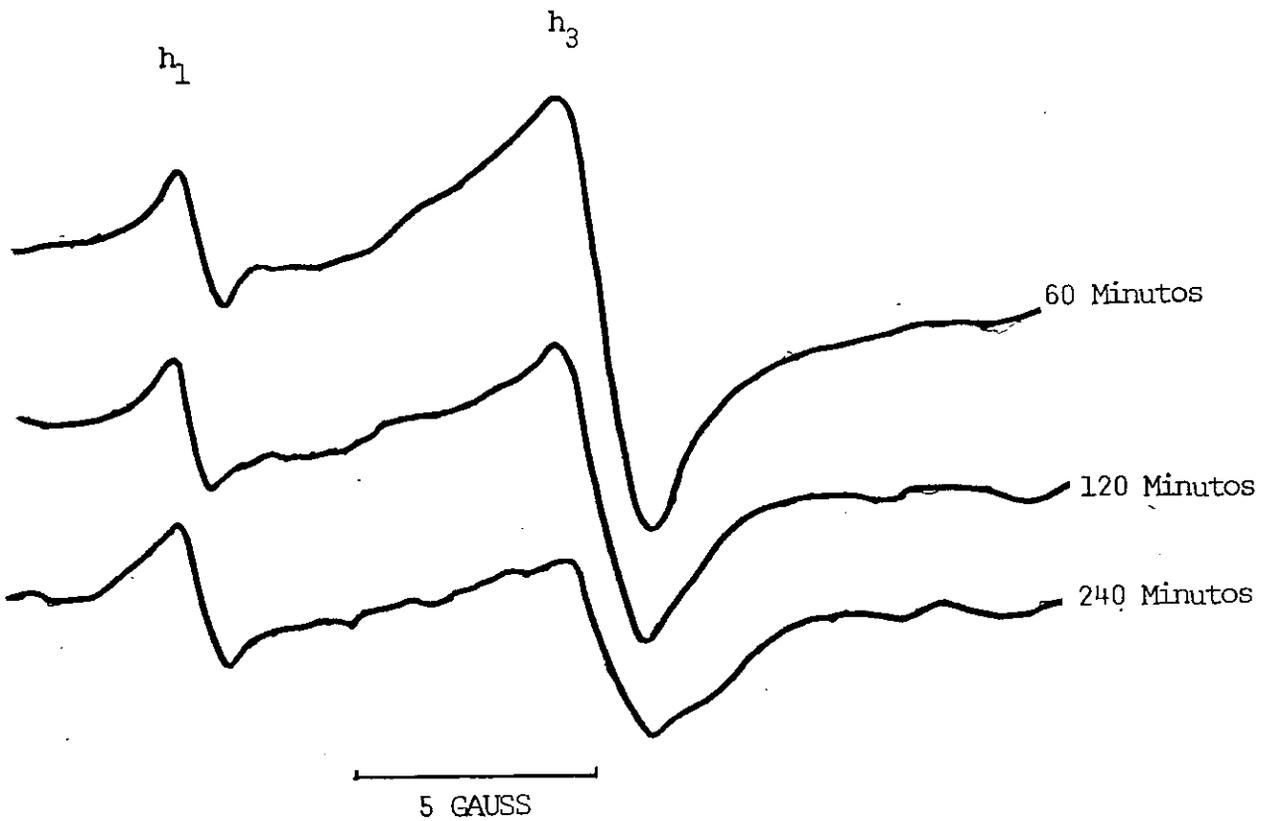


FIGURA 9.83 - Espectro de RPE da amostra SP2 aquecida a 202.2°C.

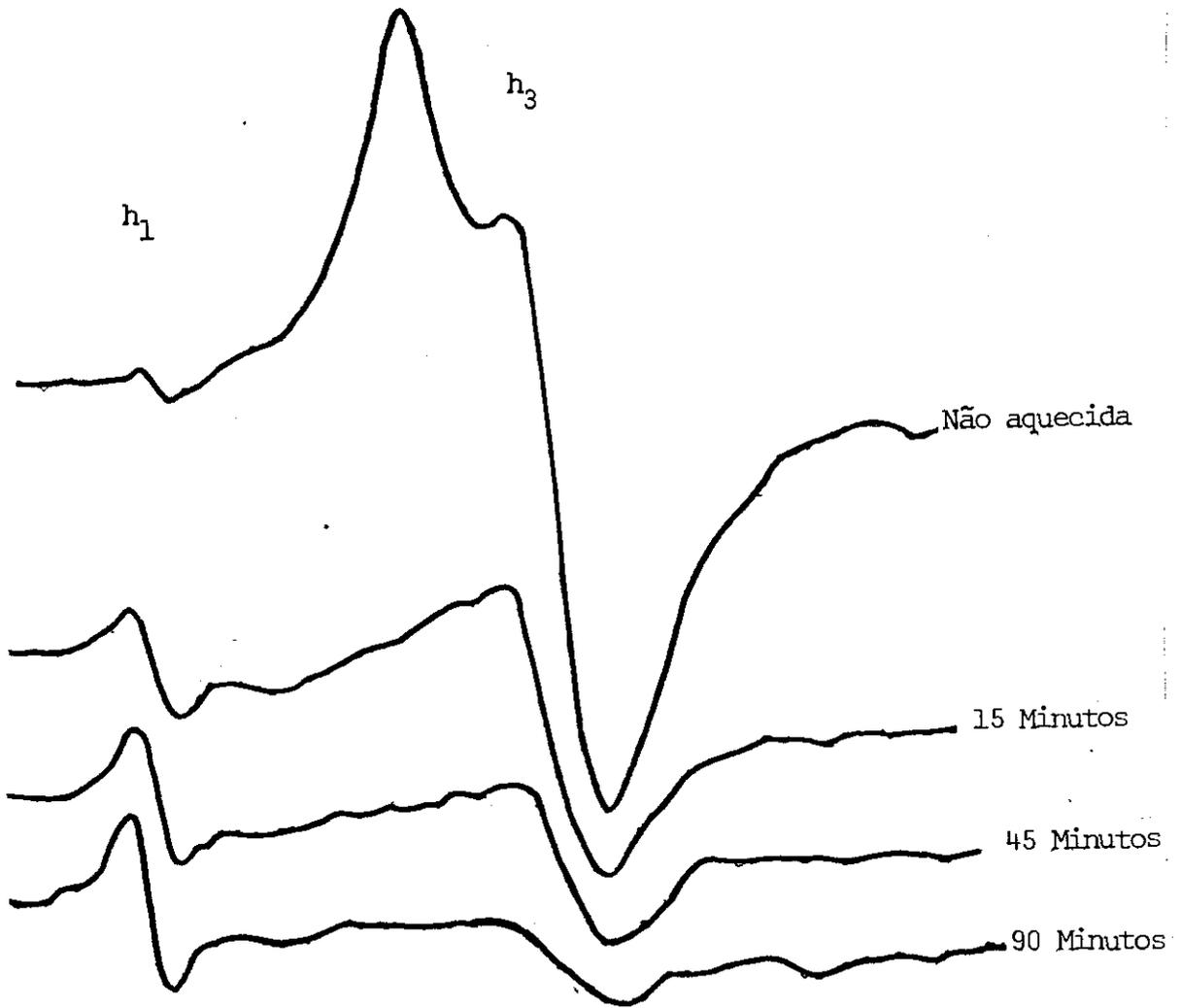


FIGURA 9.84 - Espectro de RPE da amostra SP2 aquecida a 213.5°C.

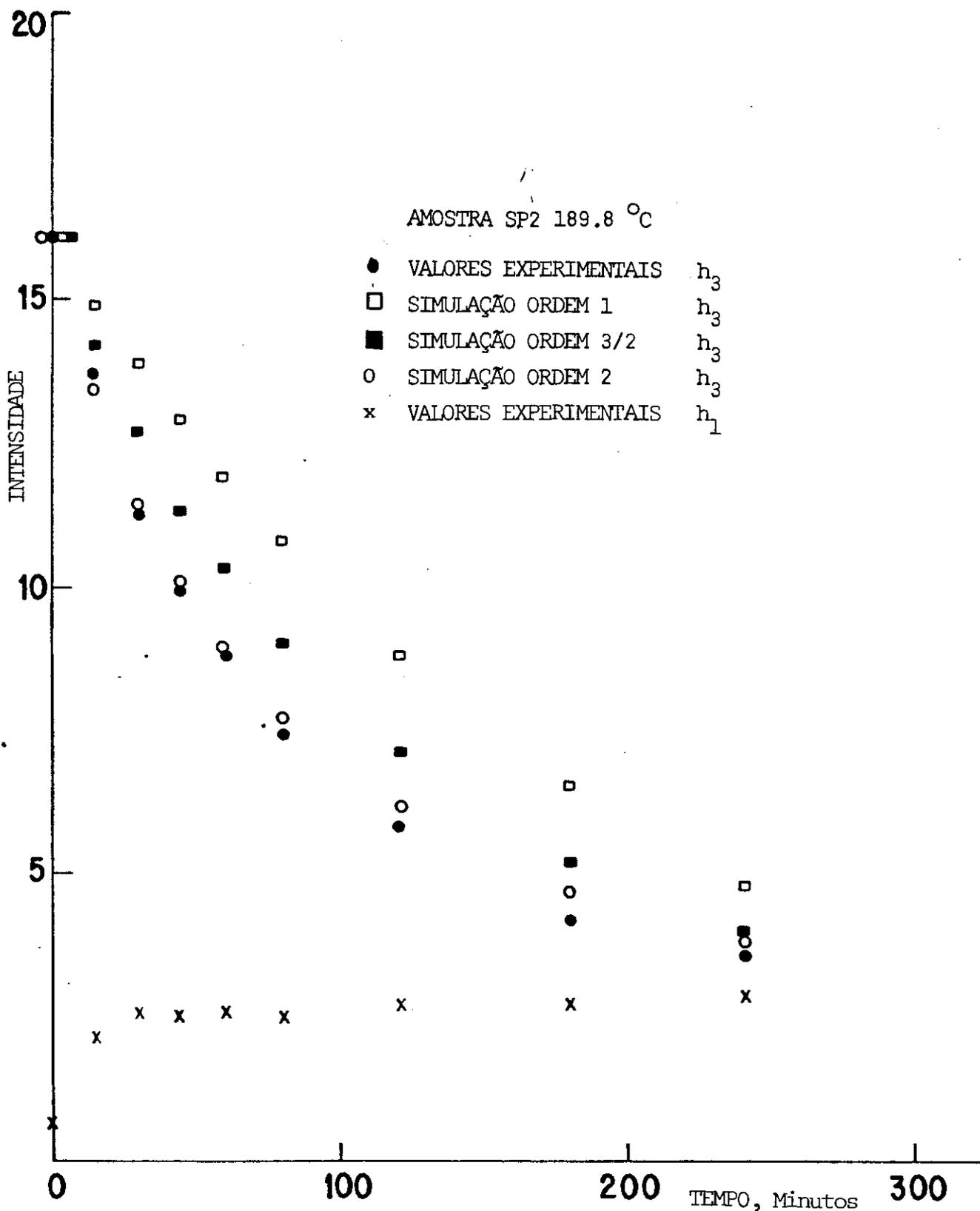


FIGURA 9.85 - Variação de h_3 e h_1 com o tempo de aquecimento. Temperatura 189.8°C.

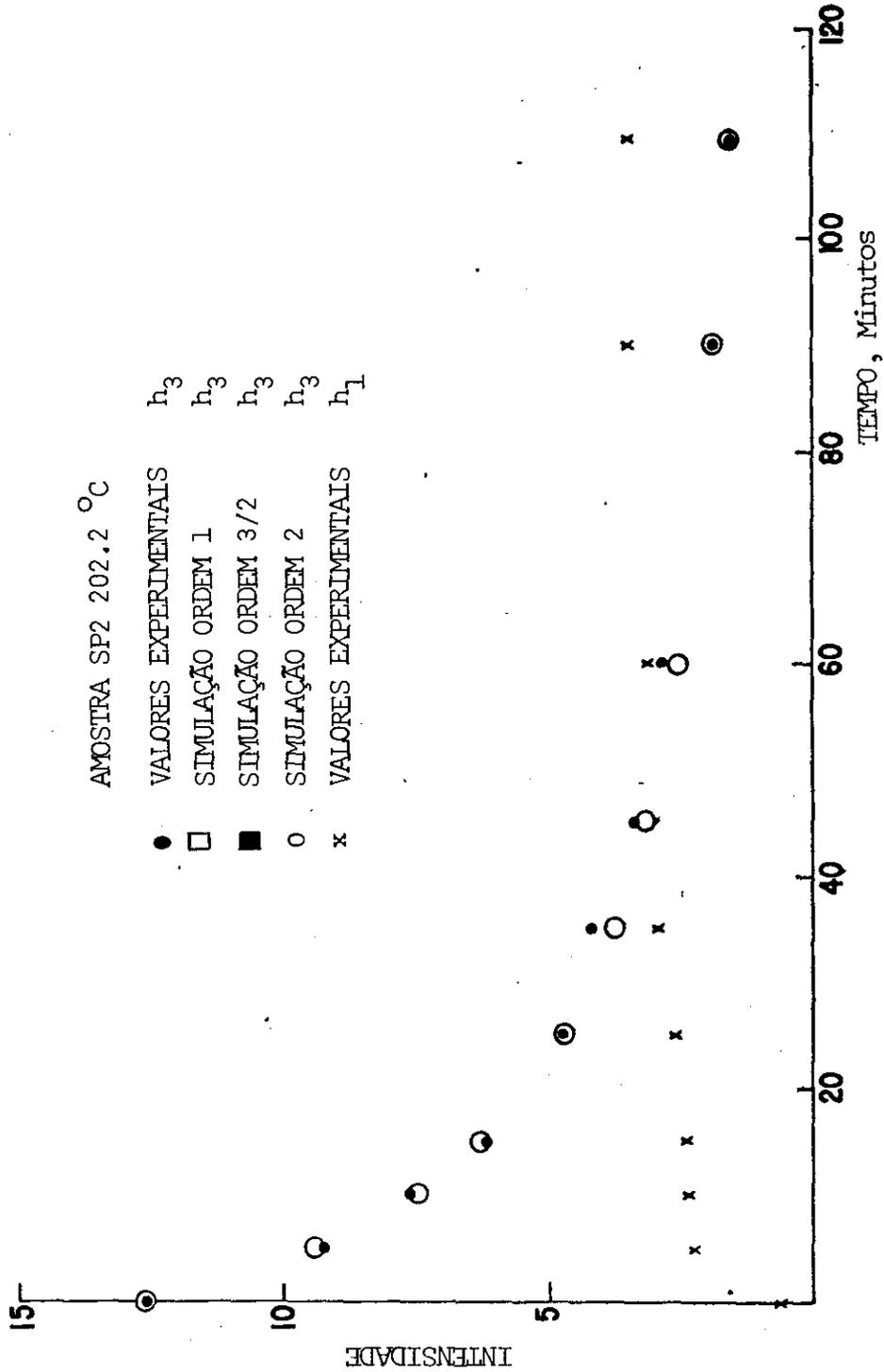


FIGURA 9.86 - Variação de h_3 e h_1 com o tempo de aquecimento. Temperatura 202.2°C.

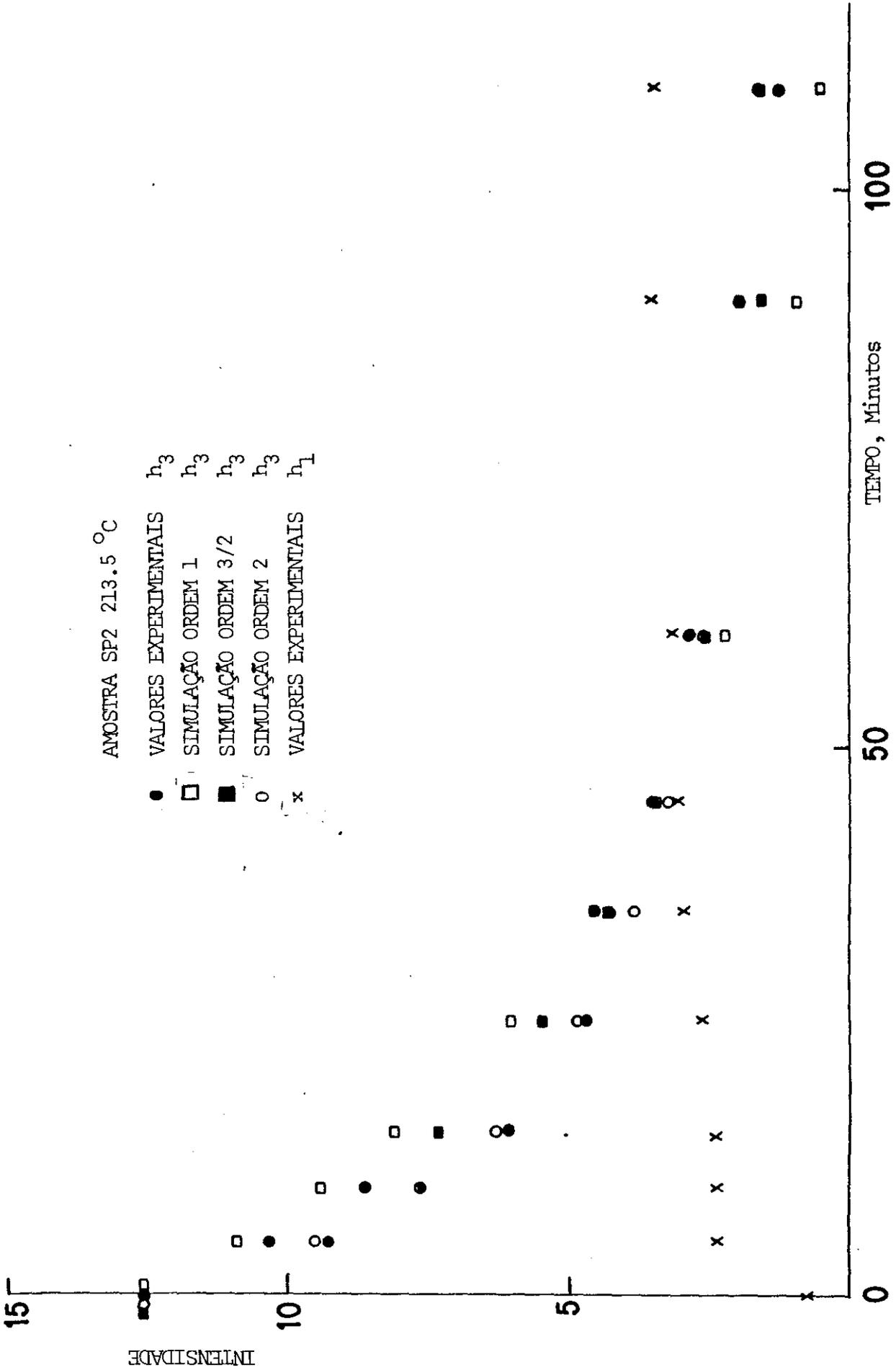


FIGURA 9.87 - Variação de h_3 e h_1 com o tempo de aquecimento. Temperatura 213.5°C.

Temperatura °K	$1/T \times 10^{-4}$ °K	$k \times 10^{-4}$ s ⁻¹	τ s	$\ln i/\tau$
462.8	21.608	8.402	4447.1	-8.4
475.2	21.044	22.11	1900.7	-7.55
486.5	20.555	51.262	880.10	-6.78

TABELA 8.8 - Meia vida de h_3 a 189.8°C, 202.2°C e 213.5°C. Amostra SP2. Si
mulação ordem 2.

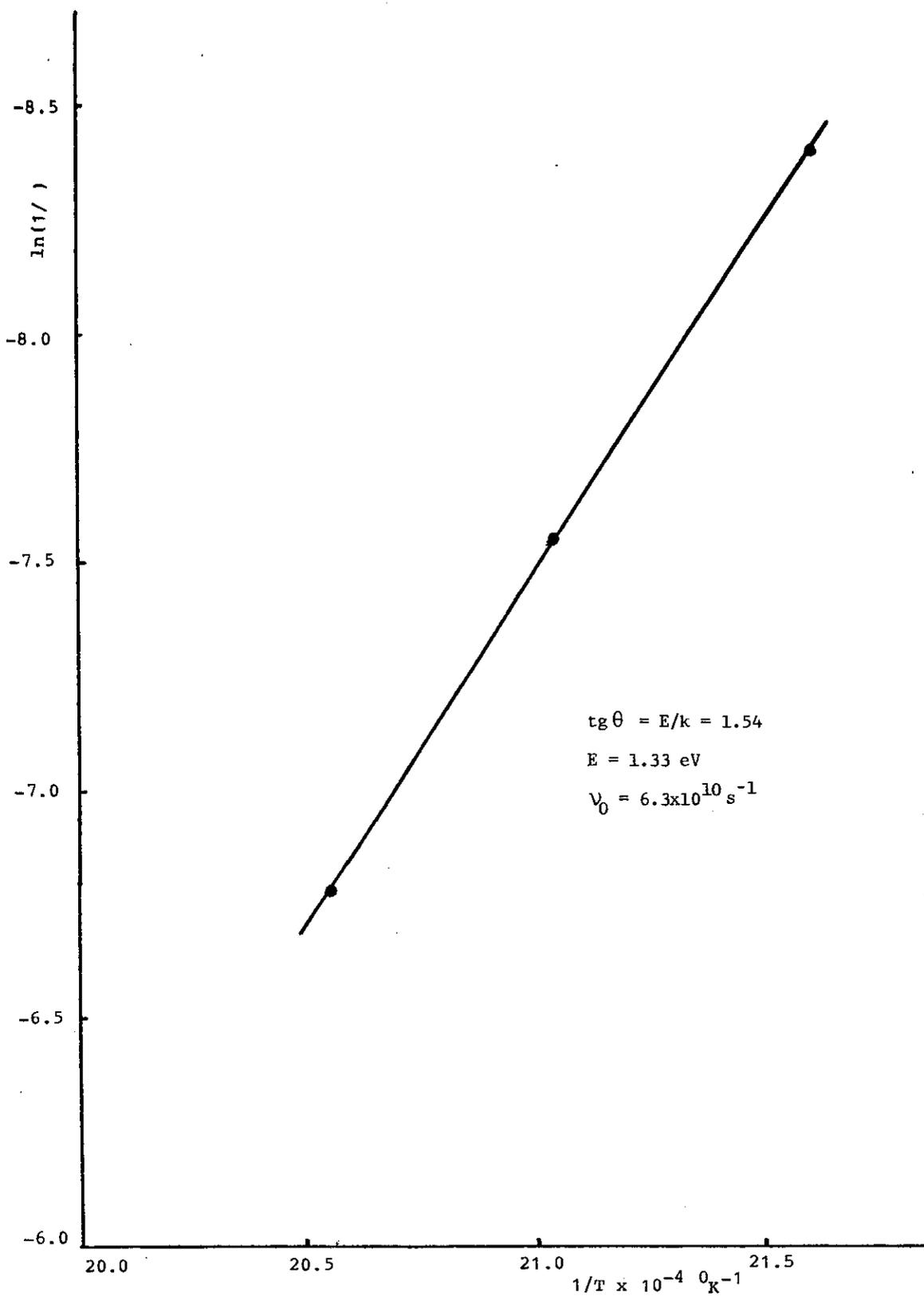


FIGURA 9.88 - Determinação da energia de ativação e do fator RPE-exponencial do defeito h_3 . Amostra SP2. Simulação ordem 2.

PARTE V

AS ESPÉCIES PARAMAGNÉTICAS INDUZIDAS EM MONOCRISTAIS
DE CALCITA DO QUATERNÁRIO POR IRRADIAÇÃO COM RAIOS β E γ :
A INTERPRETAÇÃO DO ESPECTRO DE PÓ DESTES MATERIAIS

CAPÍTULO 10

A INTERPRETAÇÃO DO ESPECTRO DE RPE DE MONOCRISTAIS DAS CALCITAS SANTA BÁRBARA (SB) E SANTANA (SP1) IRRADIADAS COM RAIOS β

10.1 - INTRODUÇÃO

Nas partes II e III deste trabalho analisamos as características do espectro de RPE de calcitas do Quaternário, assim como, a dosimetria e a estabilidade térmica das linhas que são usadas para a datação destes materiais. Dos resultados obtidos avaliamos os métodos existentes para calcular a dose geológica.

Neste capítulo, procuramos identificar as espécies paramagnéticas associadas às linhas do espectro de pó de calcitas de espeleotemas. Para isto, escolhemos as calcitas estalactites das cavernas de Santana (amostra SP1, já estudada no Capítulo 9) e Santa Bárbara (SB, ver Capítulo 7).

As perfeitas condições de cristalização dos espeleotemas permitiram que se retirasse deste material monocristais com tamanho adequado para ser analisado por RPE. Desta forma, pudemos estudar por RPE as mesmas amostras, em pó e em monocristais, irradiadas com raios γ e elétrons.

10.2 - AS ESPÉCIES PARAMAGNÉTICAS FORMADAS EM MONOCRISTAIS DE CALCITA

Marshall et al. estudaram (1963-1969) por RPE e por Endor (47,48,49,50,51,52) as espécies paramagnéticas criadas em monocristais de calcitas, quando irradiadas com raios X, raios γ e neutrons rápidos. As amostras utilizadas por Marshall possuíam alta qualidade ótica e pureza (não mais que alguns ppm de impurezas químicas). Num dos trabalhos o autor faz referência a que estas amostras foram coletadas em minas, ou seja, seriam de períodos anteriores ao Quaternário e cristalizados fora do ambiente de cavernas.

As espécies paramagnéticas identificadas foram os complexos CO_3^{--} , CO_3^- e CO_2^- estáveis à temperatura de nitrogênio líquido. Além destas, Marshall detectou a presença de íons de impurezas responsáveis pela estabilização desses defeitos. Mostrou que o íon Ytrio (Y^{+++}) estabiliza o grupo carbonato até temperaturas de 500°K . Da mesma forma, verificou que o grupo CO_2^- pode ser estabilizado por uma impureza de carga negativa como o fluor (F^-) e permanecer estável à temperatura ambiente.

Em 1968 Bershov et al. (53) verificaram a formação dos complexos PO_2^{+2} e PO_2^{+0} em monocristais de calcita.

A Tab. 10.9 mostra as características das espécies paramagnéticas, formadas pela radiação em calcitas que foram identificadas até o presente.

Espécie	g_{zz}	g_{xx}	g_{yy}	Simetria	Ion associado	Estabilidade
CO_2^-	2.00161	2.0032	1.9973	Ortorrônica	-	Temp. ambiente
CO_2^-	2.0016	2.0032	1.9973	Ortorrônica	F^-	300^0K
CO_3^{---}	2.0013	2.0031	2.0031	Axial	-	Temp. ambiente $\tau = 10$ horas
CO_3^{---}	2.0012	2.0024	2.0038	Ortorrônica	Y^{3+}	500^0K
CO_3^-	2.0051	2.0162	2.0162	Axial	-	90^0K
CO_3^-	2.0055	2.0132	2.0194	Ortorrônica	-	77^0K
PO_2^{2-}	1.996	2.0007	2.0036	Ortorrônica	-	-
PO_2^0	2.0011	2.0036	2.0045	Ortorrônica	-	-

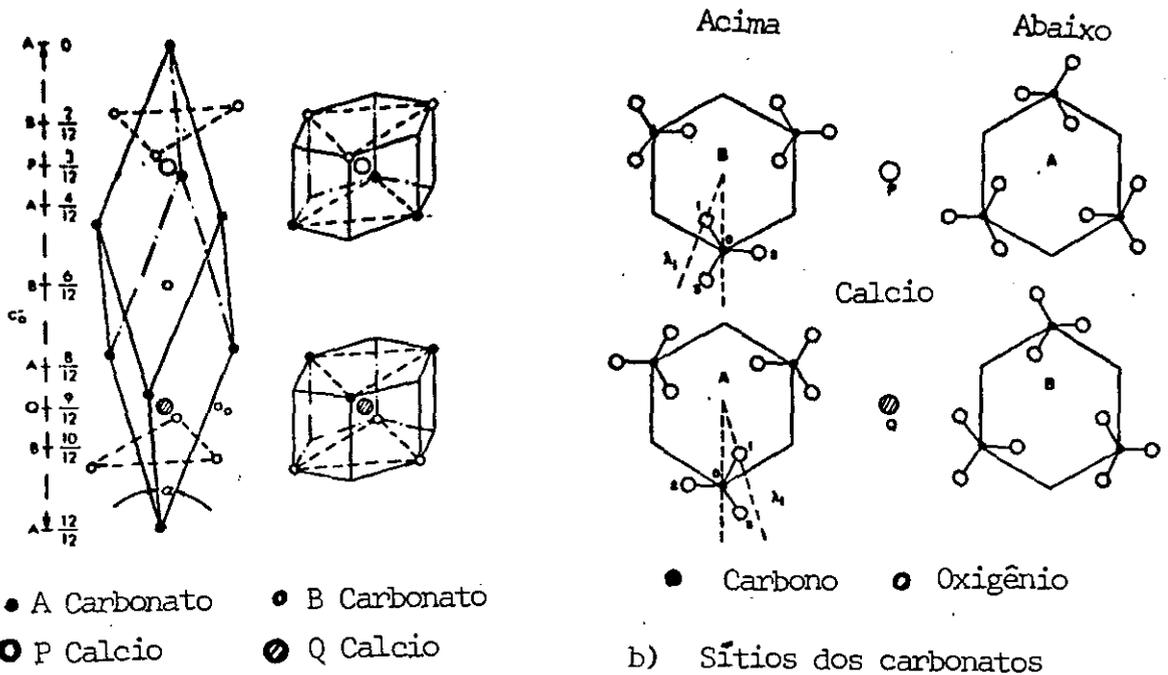
TABELA 10. 9 - Espécies paramagnéticas formadas por irradiação em calcitas.

10.3 - A ESTRUTURA DA CALCITA

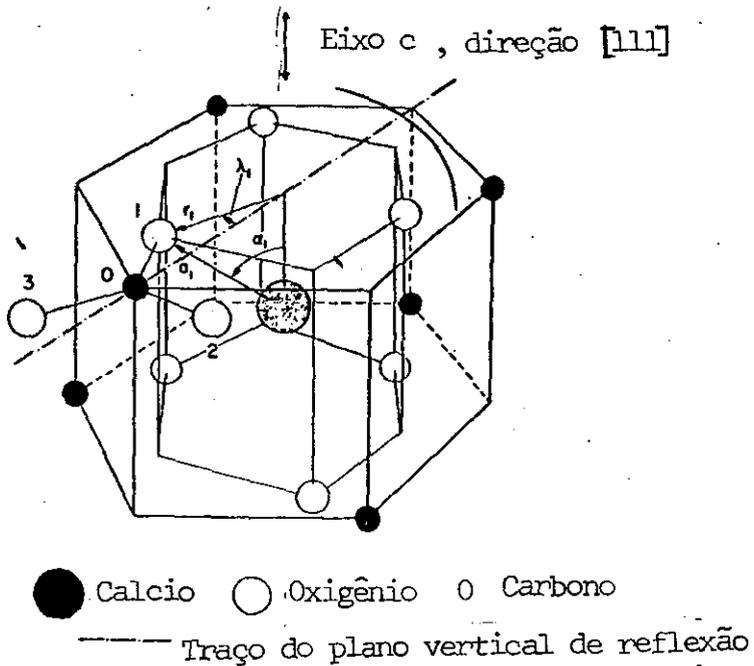
A célula unitária da calcita, mostrada na Figura 10.89a ⁽⁵⁴⁾, possui constantes cristalinas com parâmetros dados por: $a_0 = 6.361 \text{ \AA}$, $\alpha = 46^\circ 6'$ e C_0 " (o comprimento da célula unitária ao longo do eixo C) igual a 17.020 \AA . Os íons carbonatos e os do cálcio, nesta célula unitária, são designados por A, B e P e Q, respectivamente. Estes íons, estão localizados em planos separados e normais ao eixo C, de tal forma que a sequência BPAQ possui um espaçamento igual a $C_0"/12$. Nos prismas hexagonais mostrados na Figura 10.89b os íons carbonatos estão arranjados diferentemente sobre os sítios P e Q do cálcio. Na Figura 10.89b pode-se ver, com detalhes, as diferenças existentes entre os sítios do cálcio.

Podemos verificar na Figura 10.93c que os prismas hexagonais são diferentes para o sítio P e Q. Se λ_1 é o deslocamento do oxigênio mais próximo ao carbono, então, o deslocamento angular relativo dos dois prismas é de $2\lambda_1$.

O campo cristalino nos sítios P e Q pode ser pensado como sendo constituído pelas contribuições dos carbonos e dos oxigênios (primeiros, segundos e terceiros vizinhos). Cada um destes conjuntos de íons está situado em vértices alternados do prisma hexagonal, a Figura 10.89c mostra estes prismas. Pode-se observar que uma reflexão no plano vertical de reflexão transforma o sítio P no sítio Q.



a) Célula hexagonal da calcita



c) Célula hexagonal da calcita: sítio P

FIGURA 10.89 - A estrutura da calcita.

10.4 - CONDIÇÕES EXPERIMENTAIS

As amostras foram selecionadas de estalactites da caverna de Santa Bárbara (SB) e da caverna de Santana (SP1). As duas amostras apresentam aspecto translúcido (SP1) e amarelo opaco (SB). A difração de Raios-X caracteriza estes espeleotemas como calcita pura, enquanto a análise por Absorção Atômica revelou a presença de impurezas químicas de 2 a 50 ppm de metais do grupo do Ferro (ver Tabela 10.10). A ausência de silício e alumínio indica que as amostras não contêm argilas e silicatos.

Monocristais de 3mm de lado foram clivados destas amostras e cortados perpendicularmente e paralelamente à direção cristalográfica [1,1,1] da calcita (ver Figura 10.89).

As amostras foram irradiadas com elétrons de 2 MeV produzidos pelo acelerador de 2 MeV do Centro Brasileiro de Pesquisas Físicas, com uma corrente de 2.5μ Amp. As medidas de RPE foram feitas à temperatura ambiente e de nitrogênio líquido em banda X e Q. Utilizamos dois Espectrômetros Varian, Modelos E-9 e E-12, com cavidade ressonante operando no modo TE011. O campo magnético foi monitorado por um Gaussímetro Systron Donner 3193. A frequência de microondas foi medida com um aparelho Systron Donner modelo 6054D.

Parte das medidas de RPE foram feitas no Laboratório de Ressonância Paramagnética e Eletrônica do Instituto de Física da Universidade Federal do Rio de Janeiro. O aparelho utilizado foi um Bruker-Physik EP-420.

ELEMENTOS	CALCITA SP1 (ppm)	CALCITA SB (ppm)
Manganês	10,0	6,25
Magnésio	887,5	2137,5
Zinco	6,25	8,75
Cobre	12,5	18,75
Potássio	6,25	6,125
Lítio	6,25	3,125
Sódio	9.375,0	8.750,0
Ferro	18,75	18,75
Níquel	25,0	26,25
Cálcio	476.562,5	359.375,0

TABELA 10.10 - Impurezas nas amostras SP1 e SB.

10.5 - RESULTADOS E DISCUSSÃO

Os monocristais da estalactite de Santa Bárbara (SB) apresentam um espectro natural de RPE constituído por linhas pouco intensas. Nas amostras da caverna Santana (SP1) não observamos no espectro natural nenhuma linha de ressonância. Quando irradiamos as amostras com elétrons, numerosas linhas estáveis à temperatura ambiente aparecem na região de g entre 1.9970 e 2.0160. Só foi possível interpretar os espectros após irradiações por várias horas (± 10 horas).

As Figs. 10.90 a e b mostram espectros das amostras SP1 e SB tiradas em banda X com o campo magnético orientado no plano perpendicular à direção [1,1,1] da calcita. Os sinais que estão presentes nesse espectro possuem largura de linha de 0.15 Gauss e saturam para potências de 0.2 mW.

Variações angulares dos fatores g foram realizadas de dois em dois graus, nos planos perpendicular e paralelo à direção [1,1,1] da calcita. Conseguimos assim identificar 5 espécies paramagnéticas que denominamos de A, B, C, D e E (Fig. 10.91). Experiências de variação com a temperatura, desde a temperatura ambiente até a de nitrogênio líquido, e de variação com a potência de microondas (Figuras 10.92 e 10.93) confirmam esta identificação.

A espécie A é a mais sensível à dose de radiação de laboratório. Ela possui simetria axial no plano perpendicular à direção [1,1,1] e simetria de 180° no plano paralelo a esta direção. O gráfico das variações angulares dos fatores g desta espécie é mostrado na Figura 10.94, e os valores principais de g são

dados na Tabela 10.11. A espécie A está presente tanto na amostra SB como na amostra SP1 e seus fatores g são semelhantes.

Pelas variações angulares dos fatores g verifica-se que esta espécie deve estar situada no mesmo plano dos íons carbonatos.

Comparando-se as simetrias e os fatores g, da espécie A, com os do complexo CO_3^{--} , identificado por Serway e Marshall (48), podemos sugerir que esta espécie também seja um grupo CO_3^{--} .

A espécie B possui um espectro formado por muitas linhas e só é resolvido na amostra SB. Na variação angular dos fatores g nos planos perpendicular e paralelo à direção [1,1,1] observamos três conjuntos de 3 linhas, x_1 , x_2 e x_3 , com simetria ortorrômbica (Figuras 10.91 e 10.95). O espectro desta espécie possui simetria de 60° no plano perpendicular a [1,1,1] e colapsa em um conjunto de 3 linhas quando o campo magnético está orientado segundo a direção [1,1,1] (Figura 10.91).

Destas características concluímos que esta espécie está localizada nos sítios dos íons carbonatos sendo coplanar a eles e possuindo eixos de simetria de 180° paralelo à direção da ligação C-O. Na calcita existem três destas direções que são equivalentes. Deste comportamento podemos sugerir que esta espécie é um grupo CO_2^- . Os valores principais dos fatores g podem ser calculados das relações 1-21-22 e 23 com o sistema de coordenadas dado pela Figura 10.95. Comparando os fatores g da espécie B com os encontrados por Marshall (49) para o grupo CO_2^- , podemos verificar que eles são semelhantes, o que reforça a hipótese de que a espécie B é, de fato, um defeito do tipo CO_2^- .

Pela variação angular das linhas desta espécie e pelas medidas em banda Q (ver Figura 10.91), concluímos que o desdobra-

mento dos conjuntos, x_1 , x_2 e x_3 em três linhas é devido a uma interação hiperfina, provavelmente, com dois íons de spin nuclear 1/2. As separações entre a linha central do triplete e as linhas dos flancos são diferentes e valem 1.5 e 1.2 Gauss.

Quando abaixamos a temperatura até 77°K, verificamos que as linhas da espécie B diminuem de intensidade e aparecem linhas de uma nova espécie, C, que crescem, mas sem seguir à lei de Curie (Fig. 10.92). Esta espécie possui simetria de 60° no plano perpendicular à direção [1,1,1] (Fig. 10.96). No plano paralelo à direção [1,1,1], como é, também, observado na espécie B, ocorre um colapso do espectro em uma só linha, para $\theta = 90^\circ$ (Figura 10.91). Os valores principais dos fatores g desta espécie, mostrados na Tabela 10.11, são muito próximos aos da espécie B. Por isto, acreditamos que esta espécie esteja também associada a um grupo CO_2^- . Nesta espécie não observamos linhas características de interações hiperfinas.

A espécie D apresenta simetria axial no plano perpendicular à direção [1,1,1] e simetria de 180° no plano paralelo a ela (Figura 10.97). Verificamos que o valor do g_{\perp} desta espécie ($g_{\perp} = 1.99945$) é semelhante a $g = [\frac{1}{2}(g_{yy}^2 + g_{zz}^2)]^{1/2}$ calculado com os fatores g da espécie B. Por isto, achamos que a espécie D seja também um grupo CO_2^- com movimento de rotação no plano que contém os grupos carbonatos. Este movimento seria responsável pela simetria axial no plano perpendicular a [1,1,1].

A espécie E possui simetria de 60° no plano perpendicular à direção [1,1,1] e, de 180° no plano paralelo à ela. A variação angular dos fatores g é mostrada na Fig. 10.98, e seus valores principais são dados na Tabela 10.11. Esta espécie pode corresponder ao grupo CO_3^- estudado por Serway e Marshall.

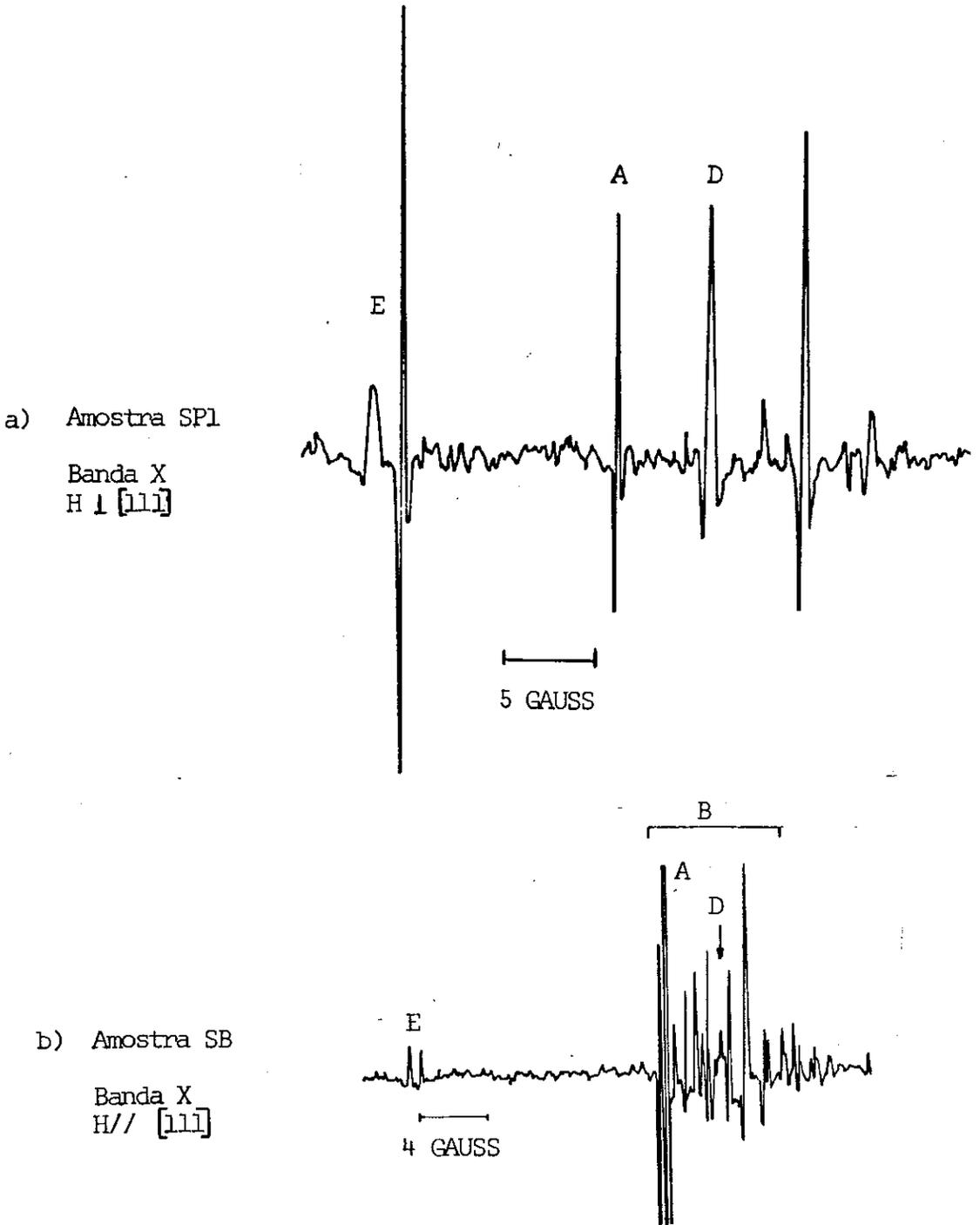
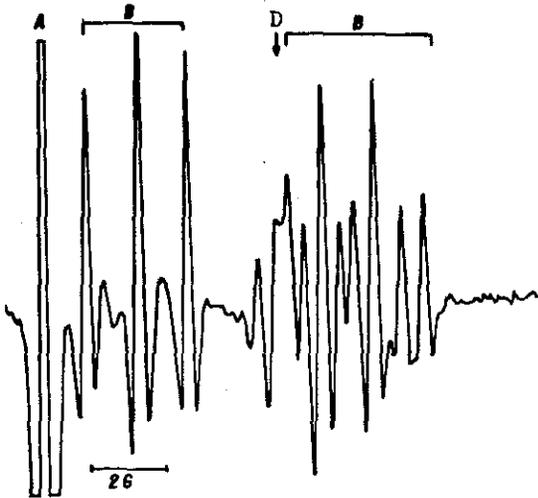
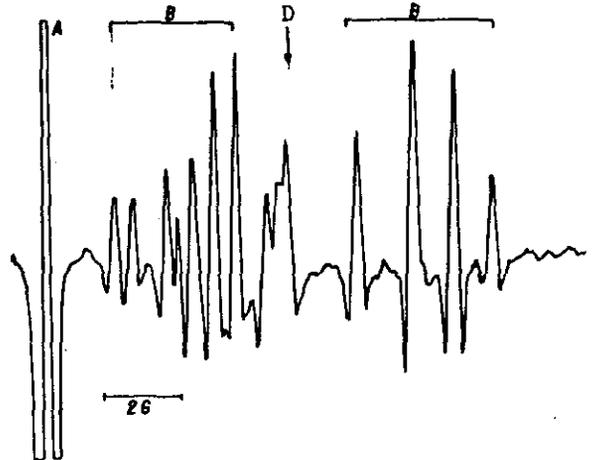


FIGURA 10.90 - Espectro de monocristais das amostras SP1(a) e SB(b) irradiadas com elétrons em banda x com o campo magnético orientado perpendicularmente à direção [1,1,1].

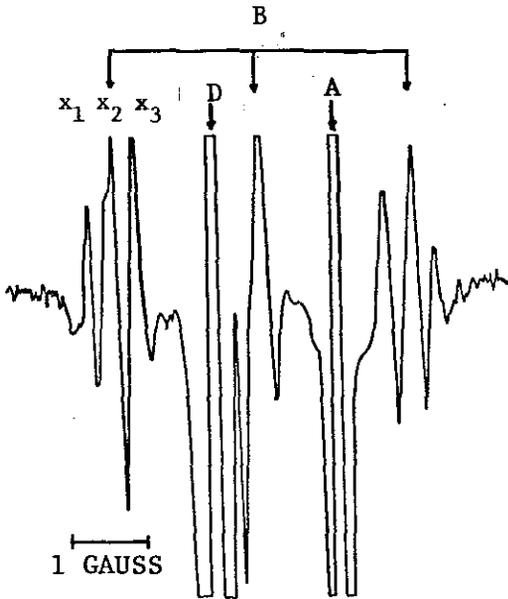
Banda X
H 111, $\theta = 0^\circ$
Temperatura ambiente



Banda X
H 111, $\theta = 60^\circ$
Temperatura ambiente



Banda X
H // 111, $\theta = 90^\circ$
Temperatura ambiente



Banda Q
H 111, $\theta = 0^\circ$
Temperatura ambiente

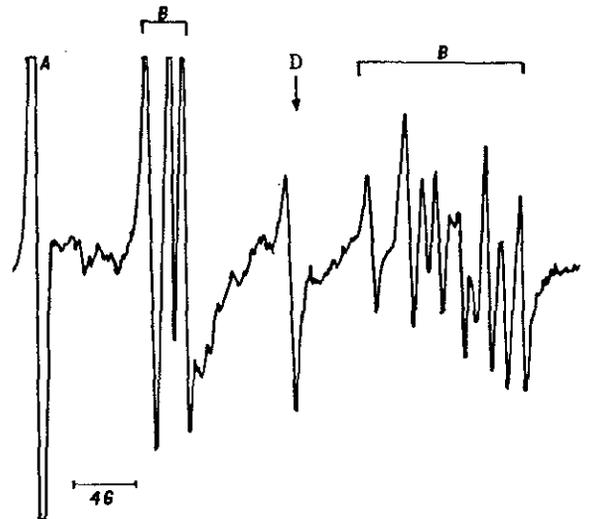


FIGURA 10.91 - Espectros da amostra SB irradiada com elétrons, tirados em banda X e Q. Identificação das linhas das espécies A, B e C.

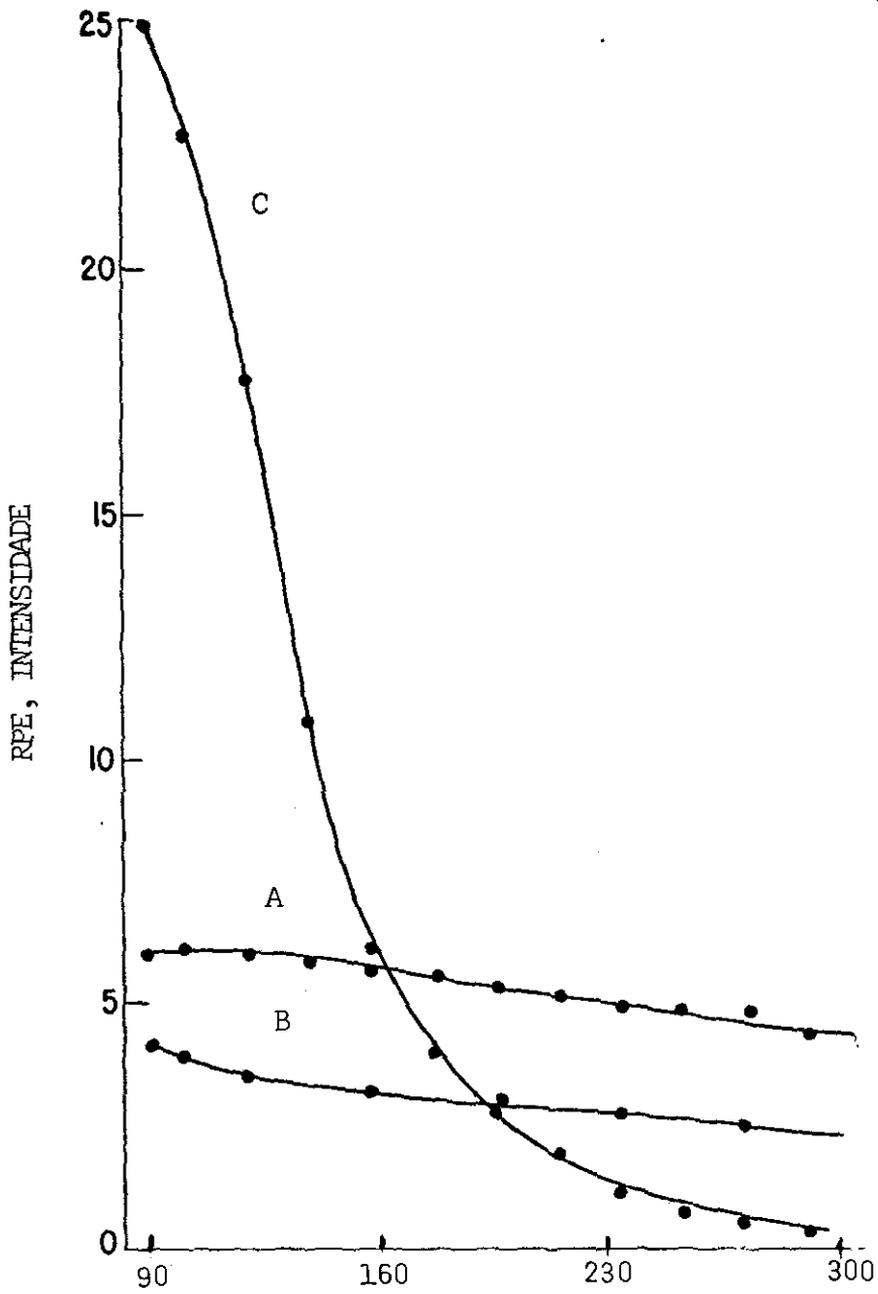


FIGURA 10.92 - Variação das linhas das espécies A,B e C com a temperatura.

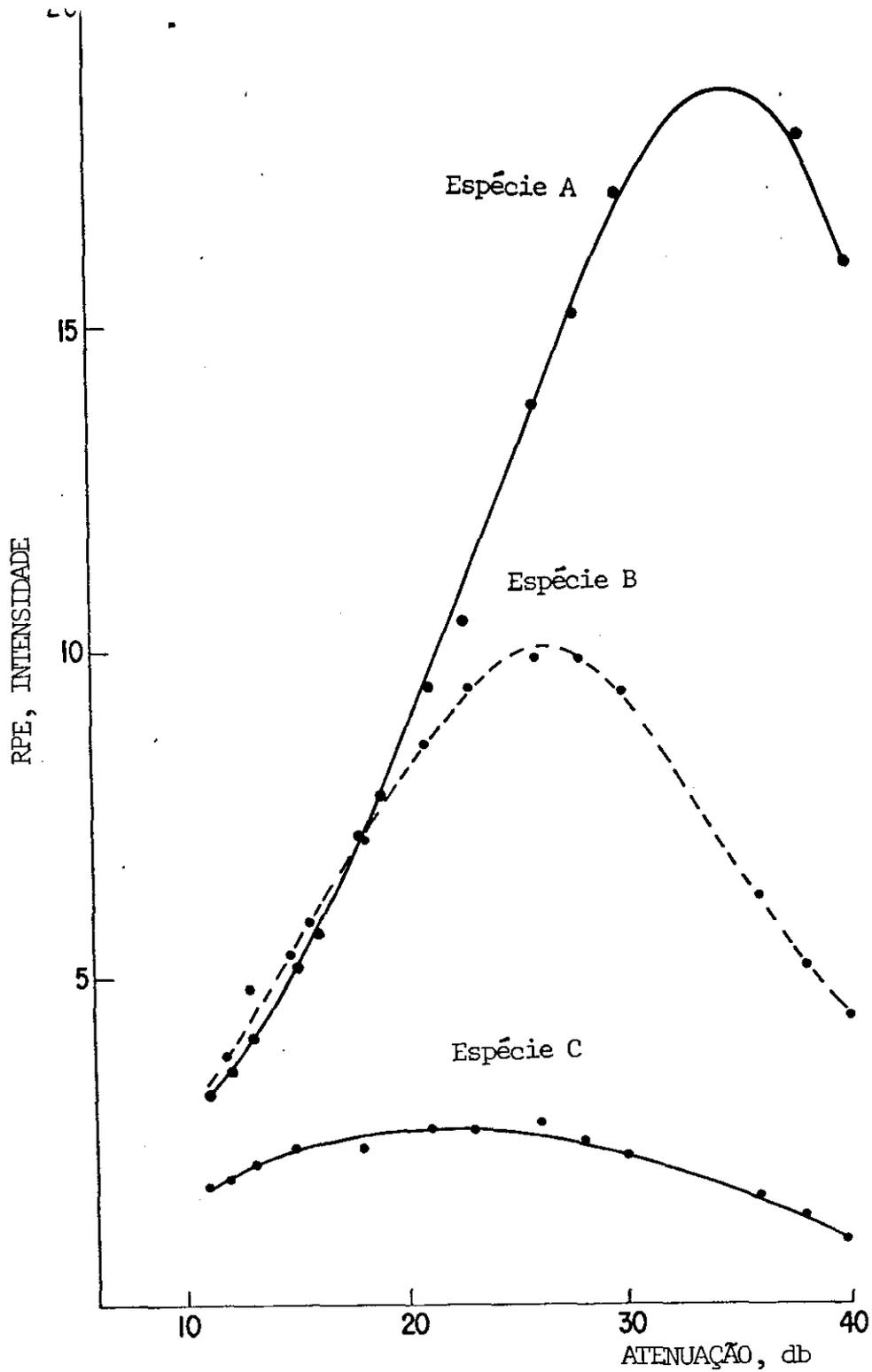


FIGURA 10.93 - Variação das linhas das espécies A, B e C com a potência das microondas.

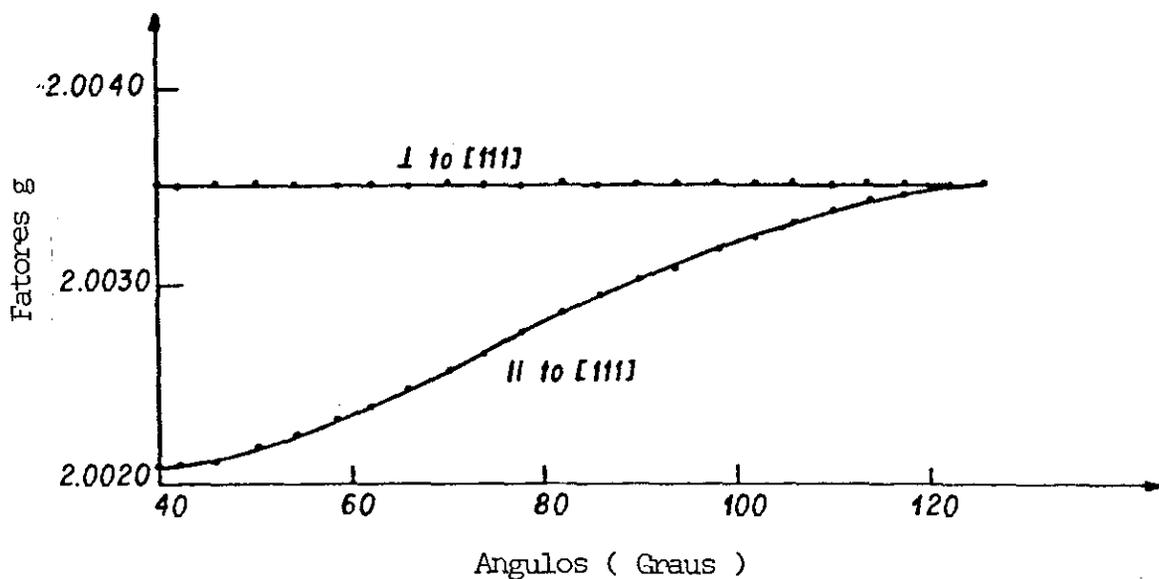


FIGURA 10.94 - Variação angular dos fatores g da espécie A na amostra SB.

Espécies	Amostras	g_{xx}	g_{zz}	g_{yy}	Atribuições prováveis
A	SB	2.0018	2.0034	2.0034	CO_3^{---}
	SP1	2.0021	2.0035	2.0035	
B	SB	2.0026	2.0018	1.9972	CO_2^- (orto)
	SP1	—	—	—	
C	SB	2.0032	2.0016	1.9971	CO_2^- (orto)
	SP1	—	—	—	
D	SB	2.0028	1.9991	1.9991	CO_2^- (axial)
	SP1	2.0031	1.9994	1.9994	
E	SB	2.0164	2.0142	2.0126	CO_3^-
	SP1	2.0163	2.0143	2.0128	

TABELA 10.11 - Fatores g das espécies A,B,C,D e E nas amostras SP1 e SB.

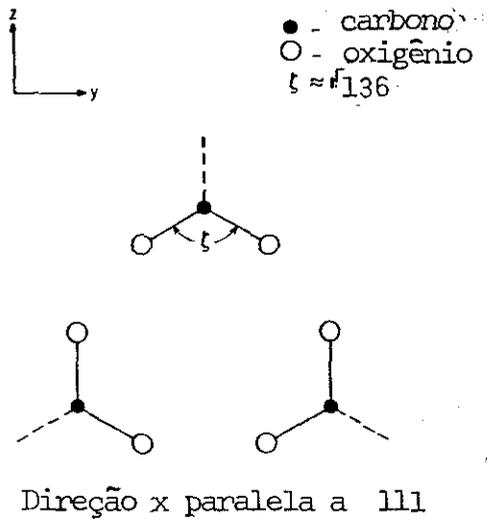
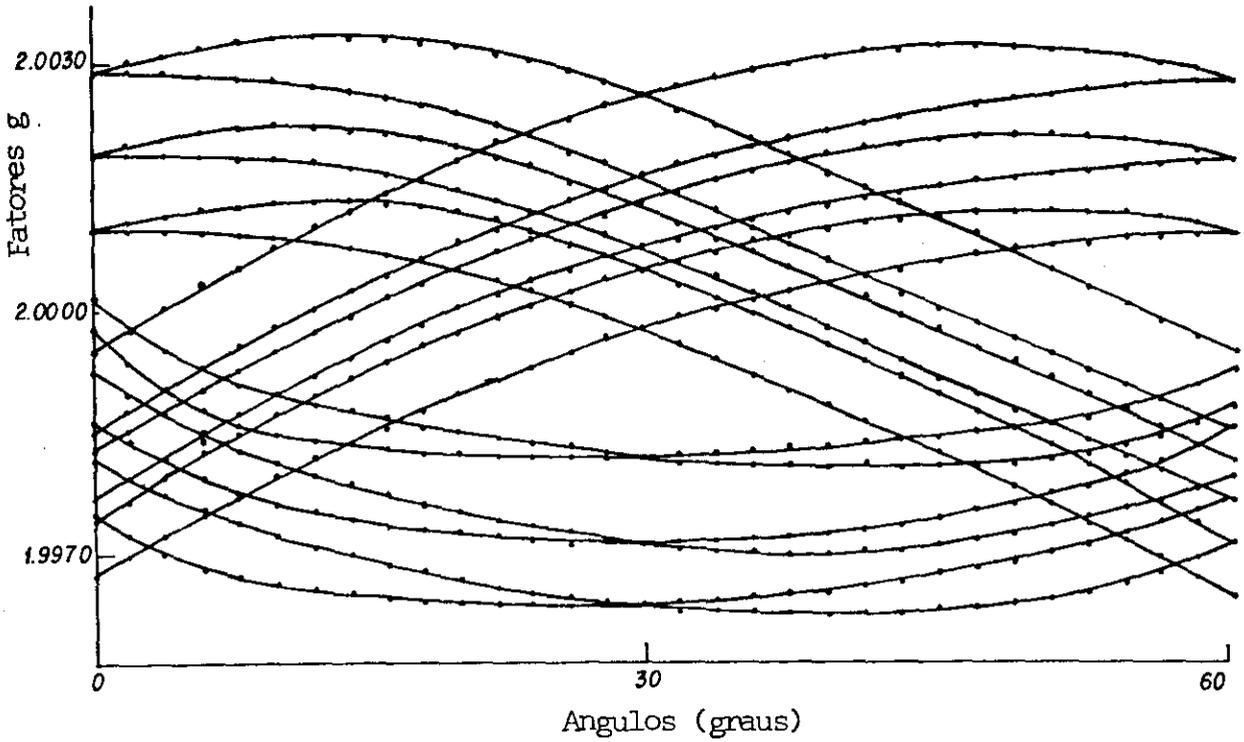


FIGURA 10.95 - a) Variação angular dos fatores g da espécie B na amostra SB. Campo magnético perpendicular à direção [1,1,1].
b) Sistema de coordenadas dos fatores g.

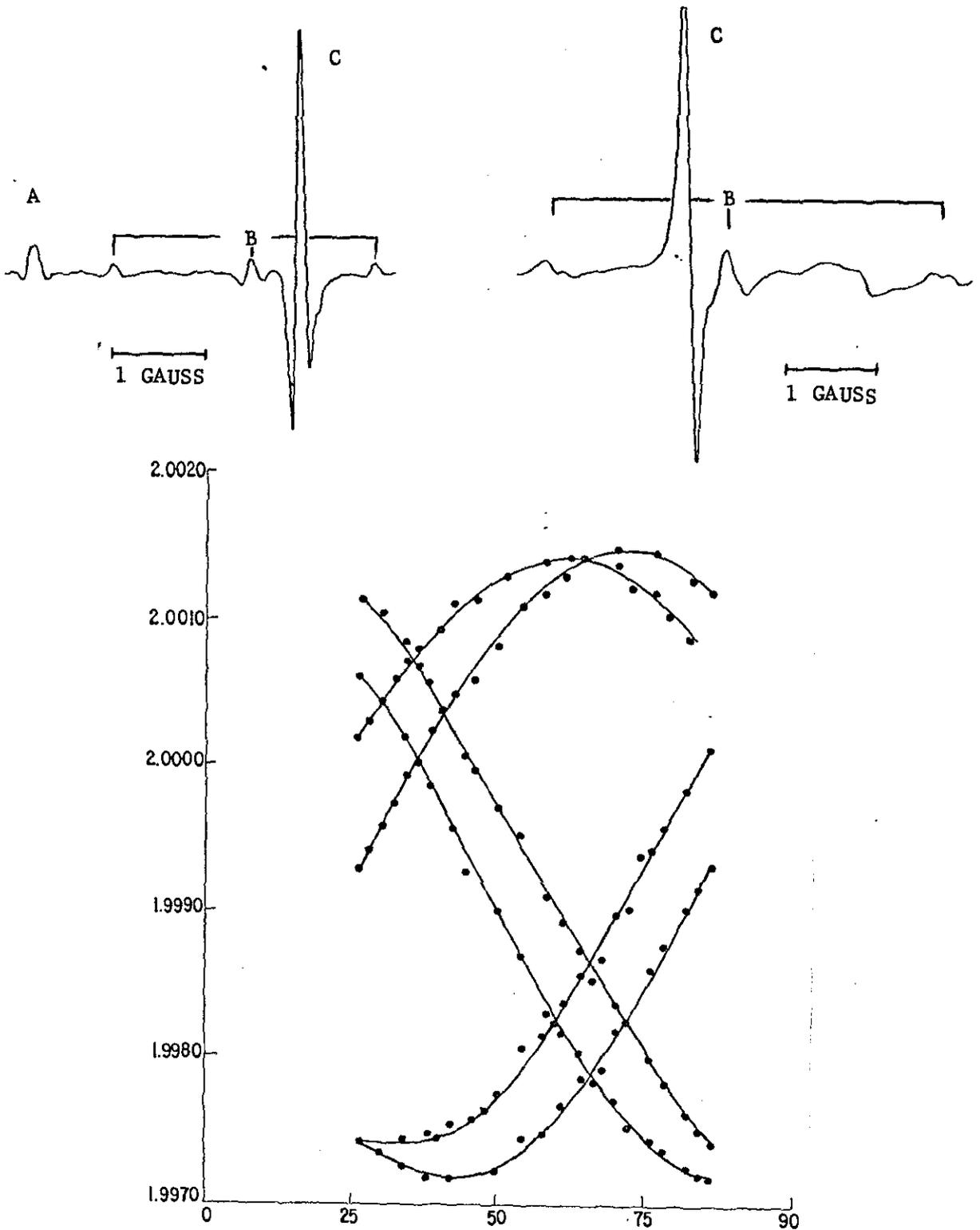


FIGURA 10.96 - a) Espectro da espécie C tirado a 77°K com o campo magnético no plano perpendicular à direção [1,1,1]. Amostra SB.
b) Espectro da espécie C tirado a 77°K com o campo magnético paralelo à direção [1,1,1]. Amostra SB.
c) Variação angular dos fatores g da espécie C no plano perpendicular à direção [1,1,1]. Amostra SB.

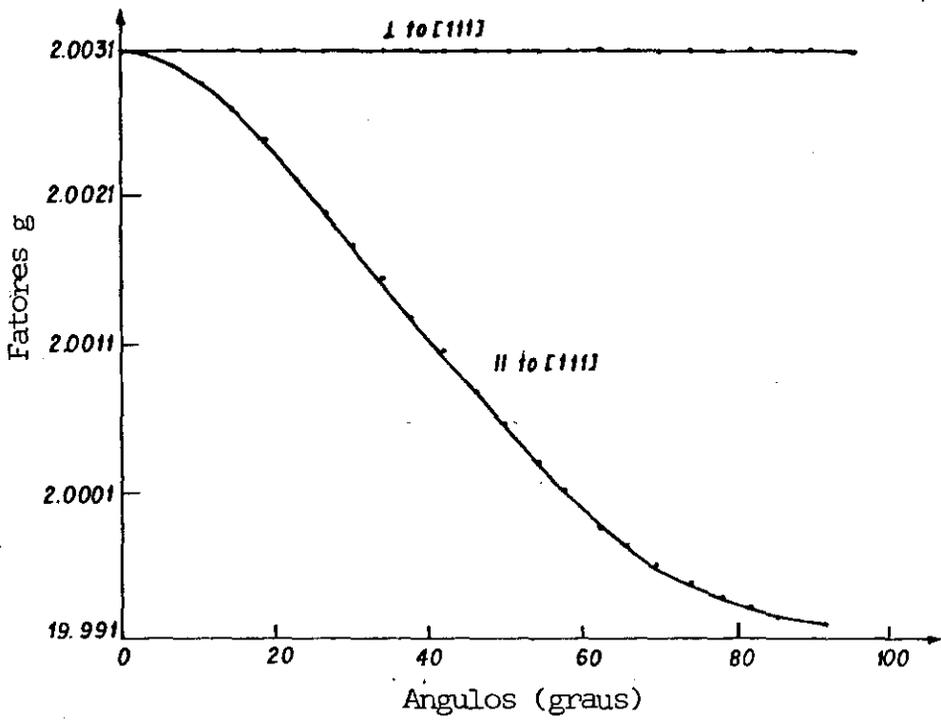


FIGURA 10.97 - Variação angular dos fatores g da espécie D. Amostra SB.

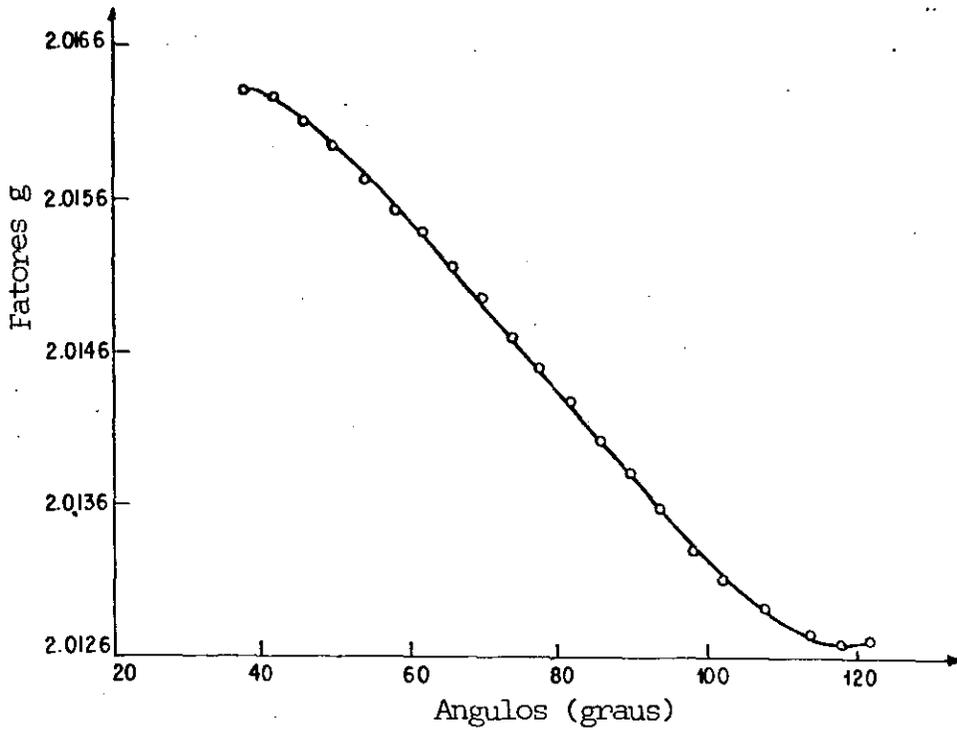
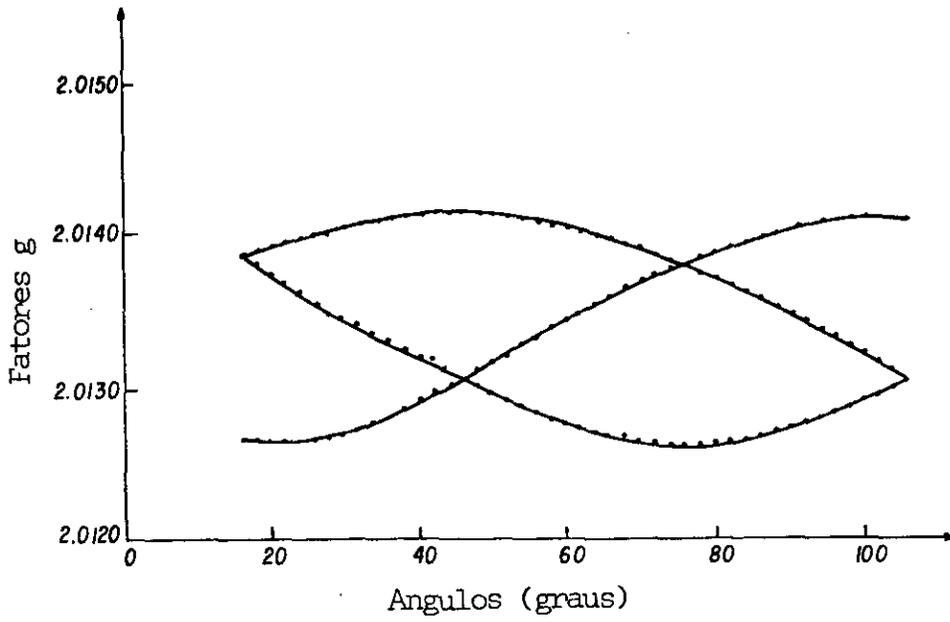


FIGURA 10.98 - Variação angular dos fatores g da espécie E. a) plano perpendicular à direção [1,1,1]; b) plano paralelo à direção [1,1,1].

10.6 - A INTERPRETAÇÃO DO ESPECTRO DE PÓ DE CALCITAS DO QUATERNÁRIO - CONSEQUÊNCIAS NA GEOCRONOLOGIA POR RPE

O espectro de pó das calcitas SP1 e SB, irradiadas com elétrons, é mostrado na Figura 10.99, juntamente com os espectros das amostras YC62 e do Matozinho. Neles, identificamos as linhas das espécies A, B, D e E. Da Figura 10.99 concluímos que:

1) O espectro de pó de calcitas de espeleotemas, formados no Quaternário, apresenta na região do fator g do elétron livre, e à temperatura ambiente, linhas características das espécies paramagnéticas A, B, D e E. Estas linhas estão associadas aos grupos $\text{CO}_3^{\text{---}}$ e CO_2^- e talvez ao grupo CO_3^- . Estes complexos são também criados quando irradiamos calcitas, de alta pureza, cristalizadas em períodos e segundo processos completamente diferentes das calcitas de espeleotemas.

Espectros de pó parecidos aos das amostras SP1 e SB foram, também, observados por Canniere et al. (1985) ⁽⁵⁵⁾ em amostras de calcitas sintéticas e dopadas com ácido húmico. Todos estes dados parecem indicar que os grupos $\text{CO}_3^{\text{---}}$, CO_2^- , e talvez, também, o CO_3^- , são formados independentemente do tipo de cristalização da calcita, da sua origem e da quantidade e tipo de impurezas presentes.

2) Na literatura sobre datação por RPE, a linha denominada h_2 é, de fato, uma superposição de linhas, pertencentes às espécies paramagnéticas A, B, D e E, que estão associadas aos grupos $\text{CO}_3^{\text{---}}$ e CO_2^- .

3) A linha h_3 , que é a mais indicada para ser utiliza-

da na determinação da dose geológica, não está associada à nenhuma das espécies identificadas, nos espectros de monocristais. Na região de $g = 2.0007$ destes espectros não verificamos a existência de nenhuma linha. A mesma coisa podemos afirmar para a linha h_1 .

A razão disto deve estar ligada ao fato de que estas linhas devem saturar para doses de irradiação muito inferiores às necessárias para a identificação dos espectros das amostras de monocristais. Isto pode ser comprovado, na amostra SP1, onde h_1 satura para doses de 25 krad e h_3 , provavelmente para doses inferiores a 500 krad. Estas doses são bem inferiores às doses de irradiação de monocristais (alguns megarads).

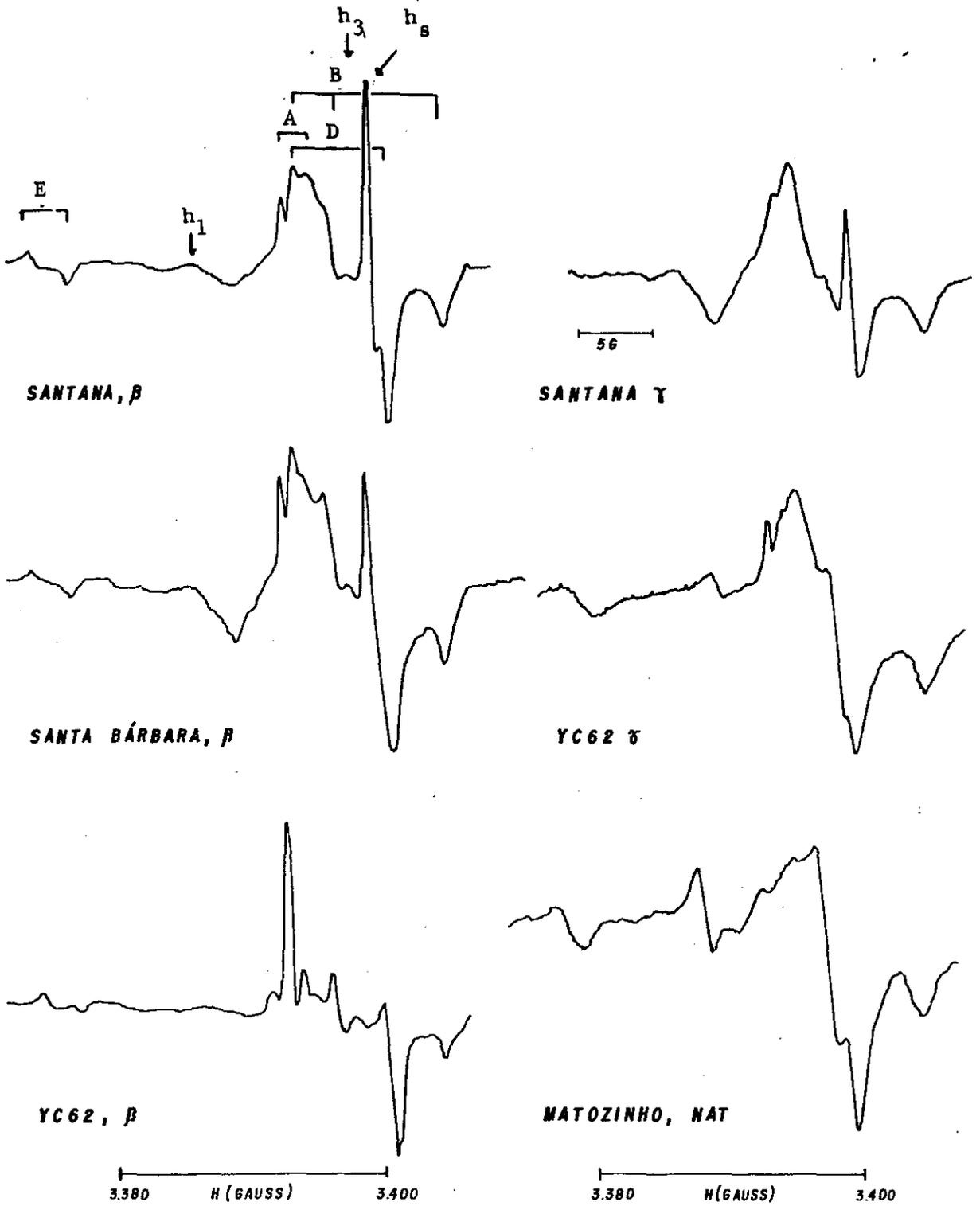


FIGURA 10.99 - Interpretação do espectro de pó de calcitas de espeleotemas: identificação das espécies A, B, C, D e E.

CAPÍTULO 11

CONCLUSÕES E PERSPECTIVAS

11.1 - CONCLUSÕES

Neste trabalho fizemos um estudo sobre a metodologia da datação por RPE aplicada a calcitas do Quaternário. A motivação que nos levou a este tema teve duas origens. A primeira, ligada à potencialidade do método, que, em princípio, pode datar materiais calcários, e com isto eventos geológicos, de todo o Quaternário (± 2 milhões de anos). Nenhum outro método (excluindo a Termoluminescência) da geocronologia deste período, possui esta abrangência.

A segunda motivação surgiu do fato de que a utilização da RPE na geocronologia é recente (1978), e por isto pouco conhecida. Apesar dos inúmeros trabalhos feitos até hoje, ainda estamos numa fase de implantação e entendimento da metodologia da datação por RPE. A principal dificuldade que sentimos, como pesquisadores mais acostumados a tratar com sistemas físicos construídos em laboratório, é a de que nesta área de trabalho tratamos com sistemas naturais, de estrutura não ideal e impuros. Nestes sistemas sempre existem diferenças nas características físico-químicas entre amostras de um mesmo material. Na calcita, por exemplo, dependendo do ambiente em que é formada, podemos ter va-

riações muito grandes na composição das impurezas, e com isto, da estrutura e estabilidade dos defeitos paramagnéticos utilizados na geocronologia.

Esta preocupação com a diversidade do sistema natural nos levou a achar que a metodologia da datação de materiais geológicos por RPE só pode ser entendida após um amplo trabalho sistemático sobre amostras de características bem variadas. Generalizações precipitadas podem levar a estimativas irreais da dose geológica, e por conseguinte, da idade do mineral ou do evento que estamos datando.

Deste trabalho tiramos as seguintes conclusões:

1) Calcitas do Quaternário irradiadas pela radiação ambiental ou de laboratório apresentam espectros de RPE, na região próxima a $\gamma = 2.0000$, bem mais complexos que os sugeridos por Yokoyama (27), Ykeya (54) e Hennig (37). Para interpretar estes espectros realizamos medidas de RPE com as amostras SP1 e SB, em pó e em monocristal, irradiadas com raios β e γ . Destas medidas concluímos que o espectro de pó apresenta linhas correspondentes a 6 espécies paramagnéticas h_1 , h_3 , A, B, D e E, estáveis à temperatura ambiente. As espécies A, B, D e E estão associadas aos grupos CO_3^{--} (A), CO_2^- (B e D), e, talvez, a CO_3^- (E). As linhas h_1 e h_3 saturam para doses de irradiação bem inferiores às necessárias para a identificação dos espectros de monocristais. Por isto, estas espécies não são observadas nestes espectros.

2) Os espectros de pó das amostras que estudamos revelam que a linha denominada por Yokoyama de h_2 é, de fato, uma superposição dos espectros das espécies A (g_{xx}), B (g_{xx}) e D (g_{\perp}). Isto pode ser sempre verificado tirando-se os espectros em condi

ções de baixa potência de microondas ($P < 1 \text{ mW}$) com varredura do campo magnético menor que 40 Gauss e com modulações menores que 0.4 Gauss.

3) A linha h_g ($g = 1.9994$), que se superpõe a h_3 é característica de um defeito de superfície e pode ser eliminada do espectro de RPE tratando-se as amostras com ácido acético diluído ou ácido bórico. Podemos também diminuir a influência desta linha no espectro de RPE utilizando amostras em pó, com diâmetro do grão maior que 0.270 mm.

4) Quando irradiamos amostras de calcita em pó, verificamos que as linhas associadas às espécies h_3 , A, B e D, aumentam de intensidade com a dose de irradiação. A linha h_3 tem um comportamento linear até, pelo menos 50 krad. As linhas pertencentes às espécies A, B e D, saturam para doses da ordem de Mrad.

A linha h_1 , em algumas amostras, (YC62, SP2), não se modifica com a dose de irradiação, em outras, (SP1, YC18, YC26), cresce com a irradiação mas satura para doses de ± 20 krad.

5) Levando-se em conta as observações 2) e 4), concluímos que a linha h_3 , cuja natureza ainda é desconhecida, é a mais indicada para ser utilizada na determinação da dose geológica.

6) Quando se utiliza a espécie h_3 para se determinar D_T , alguns cuidados experimentais devem ser tomados:

- a) Dependendo da amostra, a componente ultravioleta da radiação pode alterar o espectro da linha h_3 . Isto foi observado na amostra SP2 mas não na YC62. Deve-se, portanto, evitar a exposição das amostras à luz de laboratório;
- b) Logo após as irradiações ocorrem distribuições de

uma parcela dos elétrons pertencentes às espécies A, B, D, h_1 e h_3 . Isto pode ser constatado pelas alterações das linhas destas espécies nas primeiras 24 horas após as irradiações. A linha h_3 aumenta de intensidade neste espaço de tempo. Por esta razão, é importante que a dose geológica seja determinada de espectros tirados no mínimo, 24 horas após as irradiações.

7) Os picos de 280°C e 350°C da Termoluminescência podem ser utilizados para a datação. Nas amostras de Tautavel, que estudamos, a dose geológica pelo pico de 280° é 30% menor que a do pico de 350°C , mas coincide, dentro do erro experimental, com os valores de D_T obtidos da linha h_3 . Na amostra SP2 o pico de 350°C não se modifica com a irradiação mas o valor de D_T para h_3 e para o pico de 280°C , são semelhantes. Estes resultados sugerem que o pico de 280°C da Termoluminescência é o mais indicado para a determinação da dose geológica.

8) O comportamento térmico das espécies h_1 e h_3 nas amostras estudadas, revela que, exceto na YC62, não existe uma relação entre a diminuição de h_3 e h_2 e o crescimento de h_1 quando as amostras são aquecidas.

Esta verificação questiona as hipóteses de Yokoyama de que a espécie h_1 é formada a partir da redistribuição térmica dos defeitos h_2 e h_3 .

9) Estudos da dosimetria da espécie h_1 em uma calcita "jovem" mostra que h_1 cresce com a irradiação mas satura para doses de 25 krad. Este comportamento sugere que no espectro natural da YC62 (que é uma amostra antiga) a linha h_1 já se encontra saturada. Por isto não se observa a variação de h_1 com a

irradiação.

10) O processo de redistribuição térmica da linha h_3 na amostra YC62 não segue uma função típica de uma cinética de 1ª ordem como observou Yokoyama. Os nossos resultados indicam que o processo segue uma reação de ordem 3/2.

A energia de destruição do defeito paramagnético h_3 na amostra YC62 por nós calculada ($E_{ATIV} = 1.48$ eV) é maior que a obtida por Yokoyama (1.34 eV) mas se aproxima do valor de E_{ATIV} do pico de 280°C do TL, por ele obtido, para a mesma amostra.

A vida média do defeito h_3 (na YC62) que calculamos (10^6) é 20 vezes maior que a encontrada por Yokoyama e da mesma ordem de grandeza, da obtida por Debehm para o pico de 280°C da TL em uma amostra de Arago.

11) O valor da vida média de h_3 , na amostra YC62, indica que esta linha possui estabilidade térmica para ser usada como linha de datação.

12) Os valores da energia de ativação (E_{ATIV}) do fator pré-exponencial e da meia vida da linha h_3 e do pico de 280°C da TL são semelhantes. Esta seria uma forte indicação que as duas técnicas estariam "observando" transições de spin e termoluminescentes dos mesmos elétrons.

13) Das conclusões 8), 9), 10) e 11), verificamos que as hipóteses básicas da metodologia de Yokoyama para a determinação da dose geológica não são confirmadas pelos nossos resultados. Por esta razão concluímos que as idades avaliadas por Yokoyama para amostras de espeleotemas da caverna de Arago (± 550.000 anos) estão superestimadas. Utilizando-se a linha

h_3 obtém-se para esta amostra uma idade em torno de 300.000 anos.

14) Estudamos a estabilidade térmica da linha h_3 na amostra SP2. Verificamos que este defeito se redistribui termicamente segundo um processo cinético de 2ª ordem com energia de ativação de 1.33 eV e meia vida de 4.8×10^4 anos para uma temperatura da caverna de 15°C . Neste caso não ocorre a redistribuição $h_3 \rightarrow h_1$.

Concluimos que esta amostra não pode ser datada por RPE

15) A hipótese de Wintle de que a vida média do defeito associado à linha h_3 situa-se em torno de 10^7 anos ($T_{AMB} = 15^\circ\text{C}$) em calcitas de espeleotemas, não foi observada nas amostras SP2 ($\tau \leq 10^4$ anos) e YC62 ($\tau \leq 10^6$ anos).

Achamos que a vida média de h_3 pode variar muito de amostra para amostra. Por isto devemos investigar a vida média deste defeito para cada amostra que pretendemos datar.

16) As espécies paramagnéticas CO_3^{--} e CO_2^- formadas por irradiação com raios β e γ em monocristais das calcitas SP1 e SB estão presentes em todos os espectros de pó das calcitas de espeleotemas que estudamos. Estas espécies são também criadas em monocristais de calcitas cristalizadas fora do ambiente da gruta e em períodos anteriores ao Quaternário. Elas estão igualmente presentes no espectro de pó de calcitas sintéticas.

Estas verificações indicam que as espécies CO_3^{--} e CO_2^- podem ser formadas em qualquer calcita independente da sua origem, tipo de cristalização e composição de impurezas. Estes fatores, por sua vez, têm influência na estrutura e simetria destas espécies, que pode variar de amostra para amostra. Isto é verifi

cado comparando-se as espécies A, B, C e D nas amostras SP1 e SB com as espécies identificadas por Marshall.

11.2 - PERSPECTIVAS DA DATAÇÃO DE MATERIAIS GEOLÓGICOS POR RPE

A idéia lançada por Ykeya em 1978 de utilizar a RPE na datação de materiais geológicos pareceu, num primeiro momento, simples e de fácil aplicação.

Pela experiência que adquirimos neste trabalho, achamos, no entanto, que esta metodologia de datação não está ainda implantada a ponto de se poder calcular idades de maneira sistemática. As dificuldades principais que encontramos são:

- 1) A interpretação do espectro de pó do material, devido à existência de inúmeras linhas na região de datação.
- 2) O desconhecimento da natureza da espécie paramagnética associada à linha de datação.
- 3) A possibilidade de ocorrer grandes variações da vida média da espécie associada à linha de datação. Este fato limita o número de amostras que podemos datar e torna mais trabalhoso o procedimento da datação, pois a determinação da vida média de um defeito paramagnético é bem mais complexa, do ponto de vista experimental, do que a da dose geológica (D_T).

Achamos que estes problemas serão solucionados à medida que conheçamos com mais detalhes a dosimetria, a natureza e a estabilidade dos defeitos criados pela radiação ionizante nos ma

teriais geológicos. Em nossa opinião, a técnica de datação por RPE poderá se tornar, num futuro próximo, fundamental para a compreensão da geocronologia do Quaternário.

BIBLIOGRAFIA

- 1) - Marfunin A.S., Spectroscopy, Luminescence and Radiation Center in Minerals. Springer-Verlag Berlin Heidelberg New York. (1979).
- 2) - Ykeya M. Dating a Stalactite with Paramagnetic Resonance Nature, 255 (1975) 18-50.
- 3) - Poupeau G. Rossi. Datation par Resonance de Spin Eletronique (RSE) Methode de Datacion par les Phenomenes Nucleaires Naturels Applications. Roth E., Poty B., Editeur Masson (1985), Cap. XI, pag. 293-307.
- 4) - Wertz J.E., Bolton J.R. Elementary Theory Pratical Applications. McGraw-Hill Book Company (1972).
- 5) - Poole C.P. Electron Spin Resonance. Interscience Publishers New York (1967).
- 6) - Macomber J.D., Waugh J.S. Phys. Rev. vol.140 nº 5A (1965), 1494-1497.
- 7) - Atkins P.W., Symons M.C.R. The Structure of Inorganic Radicals. Elsevier Publishing Company, Amsterdam (1967).
- 8) - Poole, F.P., Farach. Teoria de la Ressonancia Magnética. Editorial Reverté A.S. (1976).
- 9) - Doi Y., Aoba T., Okazaki M., Takahashi J., Moriwaki Y., Calcified Tissue International 28(1979), 107-412.
- 10) - Abragam A., Pryce M.H.L., Proc. Roy. Soc. A205(1951)135.
- 11) - Griffith J.S. The Theory of Transition Metal Ions. Cambridge University Press. (1967).
- 12) - Lunsford J.H., Jayne J.P., J.Phys.Chem. 69(1965)2182.

- 13) - McKeever S.W.S. Thermoluminescence of Solids. Cambridge University Press (1985).
- 14) - Randall J.T., Wilkins M.H.F. Proc. Roy. Soc. Lond. 184 (1945a), 366.
- 15) - Randall, J.T., Wilkins M.H.F. Proc. Roy. Soc. Lond. 184 (1945b), 390.
- 16) - Garlick G.F.J., Gibson A.F. Proc. Phys. Soc. 60(1984)574.
- 17) - Daniels F. Thermoluminescence of Geological Materials. McDougall D.J. Academic Press, London (1968).
- 18) - Daniels F., Boyd C.A., Saunders D.F., Science 117(1953)343.
- 19) - Aitken M.J., Physics and Archaeology. Oxford University Press, Oxford (1974).
- 20) - Fleming S.J. Dating in Archaeology. Dent and Sons, London (1976).
- 21) - Sankaran A.V., Nambi K.S.V., Sunta C.M., Barc. Rep. (1982) 1156.
- 22) - Hoyt H.P., Miyajima M., Walker R.M., Mod. Geol. 2(1971a)263.
- 23) - Sears D.W., McKeever S.W.S.. Mod.Geol. 7(1980)202.
- 24) - Medlin. Phys. Rev. 135(1964)1770.
- 25) - Medlin. J. Phys. Chem. Solids 28(1967)1725.
- 26) - Calderon T., Aguilar M., Jaque F., Coy-Yll R., J. Phys. C, Solid State Phys. 17(1984) 2027-2038.
- 27) - Yokoyama Y., Quagebeur J.P., Bibron R., Leger C., NGuyen H. V., Poupeau G. Colloque International du CNRS; Dating Absolues et Analyses Isotopique en Pré-Histoire Methodes et Limites (1982) 507-532.
- 28) - Ikeya M. Archaeometry 20(1978)147-158.

- 29) - Ikeya M., *Anthropos*, 4(1977)152-166.
- 30) - Aitken M.J., Fleming S.J., Tanguy J.C. *Thermoluminescence of Geological Material*. McDougall D.J. Acad. Press, London (1968).
- 31) - Ykeya M., Ohmura K., *Earth and Planetary Science Letters* 65(1983)34-38.
- 32) - Wintle A.G. *Can. J. Earth Sci.*, vol. 15(1978).
- 33) - Suntharalingam N., Cameron J.R. *Phys. Med. Biol.* 14(1969) 397.
- 34) - Walton A.J. *Advances in Physics*, vol. 28(1977)887-948.
- 35) - Wintle A.G. *Modern Geology* 5(1975)165-167.
- 36) - Grün R. De Canniere *Radiochemical Radioanalytical Letters* (in press) (1983).
- 37) - Henning G.J. *Quaternary Science Review*, Pergamon Press Ltd. vol. 2(1983)157-238.
- 38) - Colloque International de Centre National de la Recherche Scientifique (Tautavel 22-28 Juin 1982). *Datations Absolues et Analyses Isotopiques en Préhistoire Methodes et Limites* H. de Lumley, J. Labeyrie (1982).
- 39) - Debeham N.C., *Nature* 304(1983) 14 July, pag. 154.
- 40) - Poupeau G., Telles M., Rossi A., Zuleta E., Yokoyama Y. *Datation Absolues et Analyses Isotopiques en Préhistoire Methodes et Limites*. De Lumley H., Labeyrie J. (in press) (1984).
- 41) - Valladas, H., C.T. Hoang, J.C. Massot e R.H. Petit. *Tentative de Datation de Quelques Planchers Stalagmitiques de la Caune de l'Arago par la Thermoluminescence, la Résonance Paramagnétique électronique et la méthode $^{230}\text{Th}/^{234}\text{U}$* , Preprint (1982).

- 42) - Bangert U. e G.H. Hennig. Effects of Sample Preparations and the Influence of Clay Impurities on the TL-Dating of Calcitic Cave Deposits. PACT 3, Conseil de l'Europe (1979) 281-289.
- 43) - Yokoyama Y., Quaegebeur J., Bibron R. C.R. Acad. Sc. Paris E 294 (22 Mars) (1982).
- 44) - Henning G.J., Weber, E., Xirotiris N.J., Nature 292(1981) 533-536.
- 45) - Skinner A.F., vol. 304 (1983) 14 July pg. 152.
- 46) - Ikeya M. Naturwissenschaften, Springer Verlag 71(1984)421.
- 47) - Marshall S.A., Reinberg A.R., Serway R.A., Hodges J.A., Mol. Phys. 8(1964)225.
- 48) - Serway R.A., Marshall S.A., J.Chem. Phys. 46(1967)1949.
- 49) - Marshall S.A., McMillan J.A., Serway R.A., J.Chem. Phys. 48(1968) 11, 5131.
- 50) - Marshall S.A., McMillan J.A., J.Chem. Phys. 49,nº 11 (1968)4887.
- 51) - Cass J., Kent R.S., Marshall S.A., Zeger S.A., J. Magnetic Resonance 14(1974)170-181.
- 52) - McMillan J.A., Marshall S.A., J. Chem. Phys. 48(1967) nº 1, 167.
- 53) - Bershov L.V., Tarashchan A.N., Samoilovich M.I., Lushnikov V.G., Zh. Strukt. Chim. 5(1968)309-311.
- 54) - Kikuchi C., Matarresse L.M., J. Chem. Phys. 33,nº2(1960) 601-606.