

01/94

Delson Ubiratan da Silva Schramm



DEFEITOS PARAMAGNÉTICOS PRODUZIDOS PELA RADIAÇÃO γ E ELÉTRONS
EM ARAGONITAS NATURAIS: CONTRIBUIÇÃO À DOSIMETRIA E À DATAÇÃO
POR RESSONÂNCIA PARAMAGNÉTICA ELETRÔNICA (RPE).

Tese de Mestrado

Centro Brasileiro de Pesquisas Físicas

Rio de Janeiro

Janeiro de 1974

538.364

S 377

AGRADECIMENTOS

Ao Professor Alexandre Malta Rossi pela sugestão do tema e orientação deste trabalho de tese.

Ao Professor Edgar O. de Jesus, da COPPE-RJ, pelas irradiações no Instituto de Pesquisas do Exército-RJ.

A Leonardo Curvello de Castro e a Arnaldo Lopes Júnior pelas irradiações no Instituto Nacional do Câncer-RJ.

Ao Professor Ruivaldo Regis Sobral, da UFRJ, pelas discussões sobre espectros de pó.

Ao Professor Antônio Alberto, do IME, pelas simulações de espectros de pó.

Ao Professor Romeu Abraão e a Ademarlaudo França Barbosa, do CBPF, pelas medidas de difratometria por raios-X.

À minha família e aos meus amigos pelo estímulo e apoio durante várias fases deste trabalho.

Ao CNPq pelo apoio financeiro.

RESUMO

Neste trabalho interpreta-se o espectro de RPE de aragonitas de origem biológica, irradiadas com raios γ e elétrons. Os centros paramagnéticos são atribuídos a grupos CO_2^- , com simetria ortorrômbica e isotrópica, e CO_3^{3-} , com simetria axial. Estuda-se o comportamento destes radicais frente aos aquecimentos isotérmicos e à dose de radiação. Verifica-se que os grupos CO_2^- são os únicos defeitos paramagnéticos que podem ser utilizados na dosimetria e na datação de bioaragonitas, por RPE.

Os radicais CO_2^- , com simetria isotrópica, possuem em amostras diferentes, vidas médias de 10^3 e 10^4 anos. Sua produção, com a dose de radiação, apresenta saturação entre 2 e 5 kGy. Estas propriedades tornam estes centros bons marcadores para a dosimetria e datação geológica de aragonitas. As vidas médias determinadas neste trabalho são, entretanto, inferiores às obtidas em carbonatos calcínicos ($10^6 - 10^7$ anos). Por esta razão, precauções devem ser tomadas na datação de amostras geológicas com idades superiores a 10^3 anos. Os grupos CO_2^- com simetria ortorrômbica não possuem estabilidade, à temperatura ambiente, para serem usados como marcadores de tempo geológico. Estes centros são indicados para a dosimetria de acidentes e de alimentos irradiados, à base de carbonatos.

SUMÁRIO

	Pág.
AGRADECIMENTOS	ii
RESUMO	iii
<u>CAPÍTULO 1</u> - INTRODUÇÃO	1
<u>CAPÍTULO 2</u> - A RESSONÂNCIA PARAMAGNÉTICA ELETRÔNICA	5
2.1 - PRINCÍPIOS BÁSICOS	5
2.2 - O ESPECTRÔMETRO DE RPE	8
2.3 - RELAXAÇÃO DO SISTEMA DE SPINS E A LINHA DE RPE ...	10
2.4 - O HAMILTONIANO DE SPIN	15
2.5 - FATORES g E CONSTANTES HIPERFINAS DE UMA ESPÉCIE PARAMAGNÉTICA EM UM MONOCRISTAL	17
2.5.1 - A determinação dos valores principais do tensor g : variações angulares	17
2.5.2 - A determinação das constantes hiperfinas ...	20
2.6 - O ESPECTRO DE RPE DE SISTEMAS POLICRISTALINOS ...	23
<u>CAPÍTULO 3</u> - A DOSIMETRIA E A DATAÇÃO POR RPE:	
METODOLOGIA	26
3.1 - INTRODUÇÃO	26
3.2 - DETERMINAÇÃO DA DOSE ACUMULADA: MÉTODO DAS DOSES ADITIVAS	30

3.3 - ESCOLHA DO SINAL DOSIMÉTRICO	32
3.4 - O CRESCIMENTO DO SINAL DOSIMÉTRICO COM A DOSE DE RADIAÇÃO	35
3.5 - DOSIMETRIA DE AMOSTRAS GEOLÓGICAS: DATAÇÃO POR RPE.	37
CAPÍTULO 4 - PROCEDIMENTOS E TÉCNICAS EXPERIMENTAIS	40
4.1 - FORMAÇÃO DA ARAGONITA	40
4.2 - ESTRUTURA DA ARAGONITA	42
4.3 - PREPARAÇÃO DAS AMOSTRAS	45
4.4 - IRRADIAÇÃO DAS AMOSTRAS	46
4.4.1 - Irradiação com raios γ (^{60}Co)	46
4.4.2 - Irradiação com raios γ (^{137}Cs)	46
4.4.3 - Irradiação com elétrons (e^-)	47
4.5 - MEDIDAS DE RPE	49
CAPÍTULO 5 - A IDENTIFICAÇÃO DAS ESPÉCIES PARAMAGNÉTICAS CRIADAS POR IRRADIAÇÃO EM MATERIAIS ARAGONÍTICOS: A INTERPRETAÇÃO DO ESPECTRO DE PÓ DE BIOARAGONITAS	52
5.1 - INTRODUÇÃO	52
5.2 - ESPECTROS DE RPE DE ARAGONITAS DE ORIGEM BIOLÓGICA	53
5.2.1 - Comportamento das linhas do espectro de pó com a potência de microondas	55
5.2.2 - Experiências de abaixamento da temperatura da amostra	58
5.2.3 - Espectros de pó em banda-Q (35 GHz)	60
5.3 - ESPECTRO DE RPE DE ARAGONITAS DE ORIGEM MINERAL ...	63
5.4 - COMPARAÇÃO ENTRE OS ESPECTROS DE PÓ DAS	

ARAGONITAS MINERAL E DE ORIGEM BIOLÓGICA	78
5.5 - ESPECTROS DE PÓ DE CARBONATOS DE ORIGEM BIOLÓGICA: A REPRODUTIBILIDADE DO ESPECTRO EM AMOSTRAS DE ESPÉCIES E PROCEDÊNCIAS DIFERENTES	81

CAPÍTULO 6 - ESTABILIDADE TÉRMICA DAS ESPÉCIES

PARAMAGNÉTICAS CRIADAS POR IRRADIAÇÃO EM ARAGONITAS DE ORIGEM BIOLÓGICA	91
6.1 - INTRODUÇÃO	91
6.2 - AQUECIMENTOS ISOTÉRMICOS: PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL	92
6.3 - COMPORTAMENTO DAS ESPÉCIES A, B, C, D E E FRENTE AO AQUECIMENTO	94
6.4 - CINÉTICA TÉRMICA DAS ESPÉCIES A E C: DETERMINAÇÃO DA VIDA MÉDIA E DA ENERGIA DE ATIVAÇÃO	97
6.5 - COMPORTAMENTO DAS ESPÉCIES PARAMAGNÉTICAS FRENTE AO AQUECIMENTO E À REIRRADIAÇÃO	114

CAPÍTULO 7 - PRODUÇÃO DE CENTROS PARAMAGNÉTICOS PELA

RADIAÇÃO IONIZANTE EM ARAGONITAS	117
7.1 - INTRODUÇÃO	117
7.2 - COMPORTAMENTO DAS ESPÉCIES A, B, C, D E E COM A DOSE DE RADIAÇÃO	118
7.3 - A PRODUÇÃO DOS CENTROS CO_2^- COM A DOSE DE RADIAÇÃO: O MODELO DE BARABAS ET AL	120
7.4 - CURVAS DE SATURAÇÃO DOS SINAIS DAS ESPÉCIES A E C COM A DOSE DE RADIAÇÃO	123
7.5 - O ESPECTRO DE RPE DE AMOSTRAS IRRADIADAS COM	

ELÉTRONS	128
<u>CAPÍTULO 8</u> - CONCLUSÃO	133
BIBLIOGRAFIA	137

CAPÍTULO 1

INTRODUÇÃO

As primeiras tentativas de se utilizar centros paramagnéticos como marcadores de dose foram feitas por Zeller et al em 1967⁽¹⁾. Em 1975, Ikeya⁽²⁾ propõe o método das doses aditivas para a datação, por RPE, de calcitas (CaCO_3) do Quaternário. Estes foram os primeiros materiais a serem usados na datação por RPE. A partir de então, esta área de aplicação da RPE sofreu um desenvolvimento muito grande. Em poucos anos, uma grande variedade de materiais foram propostos para a datação geológica e arqueológica tais como: carbonatos, apatitas de ossos e dentes, quartzo, feldspato, zircão, sedimentos, rochas, vidros vulcânicos, etc.

A aplicação da RPE à dosimetria foi proposta no início dos anos 80, quando a técnica começou a ser usada para a determinação de doses de materiais irradiados, por fontes radioativas e aceleradores. Atualmente, ela já é vista como uma das técnicas mais importantes na dosimetria de acidentes radiológicos, no controle de doses de alimentos irradiados e na dosimetria de referência. A alanina surge como o dosímetro de RPE entre 40 Gy e 500 kGy, para as radiações γ , elétrons e

nêutrons. A importância da RPE, na dosimetria e na datação, é de tal ordem que já estão sendo produzidos espectrômetros comerciais, adaptados para trabalhos neste campo da pesquisa.

Os materiais mais utilizados na dosimetria são os carbonatos (CaCO_3) calcíticos e aragoníticos, devido à sua grande presença na crosta terrestre. A datação destes minerais é de grande importância para o estudo de depósitos sedimentares (marinhos e continentais), de níveis estratigráficos, da formação de cavernas e para a paleoclimatologia, a paleohidrogeologia e a paleontologia. Nos últimos anos, aragonitas de moluscos têm sido também propostas para o controle de qualidade de frutos do mar, irradiados industrialmente.

A dosimetria por RPE é feita utilizando-se centros paramagnéticos, muito estáveis à temperatura ambiente. Nos materiais aragoníticos, vários centros têm sido propostos para a dosimetria e a datação. Algumas das idades obtidas em amostras de moluscos, corais e algas são concordantes com a de outras técnicas^(2,4,5). Observa-se, entretanto, que para algumas amostras as "idades RPE" são diferentes das idades esperadas. Estas divergências fazem com que as doses e idades RPE, de materiais aragoníticos, sejam aceitas ainda com certa restrição.

As principais causas que limitam a precisão do método são o pouco conhecimento sobre o espectro de RPE destes materiais, e a indefinição quanto à escolha dos centros paramagnéticos, que serão utilizados como marcadores de dose. Queremos dizer com isto que até o momento não existe na

literatura uma definição sobre: i) a interpretação do espectro de RPE de carbonatos aragoníticos, ii) sobre a natureza das espécies paramagnéticas criadas por irradiação, iii) sobre a estabilidade destas espécies à temperatura ambiente, iv) e sobre o tipo de função analítica que descreve a produção destes centros com a dose de radiação.

Este trabalho de tese se propõe a estudar cada uma destas questões e indicar, entre as espécies que são sistematicamente produzidas pela radiação, a mais adequada para a dosimetria e para a datação.

No próximo capítulo desta tese são resumidos os princípios básicos da RPE. O capítulo 3 trata da metodologia da dosimetria e da datação por RPE. No capítulo 4, são abordados os procedimentos e as técnicas experimentais, como preparação das amostras, métodos de medidas e irradiações das amostras que foram utilizados no trabalho.

No capítulo 5, interpreta-se o espectro de RPE de monocristal de aragonitas minerais e de amostras policristalinas, de origem biológica. Identifica-se as espécies criadas por irradiação e discute-se a natureza dos defeitos. No capítulo 6, estuda-se o comportamento dos centros paramagnéticos frente aos aquecimentos isotérmicos e determina-se a vida média, à temperatura ambiente, das espécies mais estáveis. No capítulo 7, estuda-se a resposta, frente à dose de radiação γ e de elétrons, dos sinais das espécies identificadas no capítulo 5. As curvas experimentais do crescimento dos sinais com a dose são simuladas com funções analíticas, propostas no modelo de Barabas, Bach e Mangini⁽⁶⁾.

Os resultados mais importantes desta tese são apresentados no capítulo 8.

CAPÍTULO 2

A RESSONÂNCIA PARAMAGNÉTICA ELETRÔNICA (RPE)

2.1 - PRINCÍPIOS BÁSICOS.

A técnica da Ressonância Paramagnética Eletrônica (RPE) é utilizada para estudar íons ou agrupamentos atômicos que apresentam spin eletrônico diferente de zero (centros paramagnéticos). As espécies paramagnéticas podem ser íons de impurezas, radicais livres e centros elétron-buraco com número ímpar de elétrons. Os centros elétron-buraco são geralmente produzidos pelas radiações ionizantes e são constituídos por elétrons presos em defeitos da rede cristalina (vacâncias iônicas, impurezas químicas, etc).

Através da RPE pode-se obter informações sobre: íons de impurezas, radicais livres, defeitos na rede cristalina, valência de complexos, coordenação e ligação química, simetria local, posição dos complexos na rede, densidade eletrônica, campo cristalino, covalência e concentração de centros paramagnéticos criados pelas radiações ionizantes⁽¹⁾.

A cada espécie paramagnética associa-se um momento de dipolo magnético total dado por:

$$\underline{\mu} = -\beta(\underline{L} + g_0\underline{S}) \quad (2.1)$$

onde: β é o magneton de Bohr ($\beta = 9.27 \times 10^{-21}$ erg Gauss⁻¹), $g_0 = 2.0023$ (elétron livre), \underline{L} é o vetor momento angular orbital total, \underline{S} é o vetor momento angular de spin total.

Dipolos magnéticos presentes em uma amostra interagem com um campo magnético externo. Esta interação levanta a degenerescência em energia entre os estados de spin eletrônico e pode ser escrita da forma:

$$H_{\text{Zeeman}} = -\underline{\mu} \cdot \underline{H} \quad (2.2)$$

onde $\underline{\mu}$ é dado pela equação (2.1) ⁽²⁾.

A figura 2.1 mostra o desdobramento dos estados Zeeman, em uma amostra paramagnética, para $S = 1/2$ e $L = 0$, produzidos pela aplicação de um campo magnético externo. A diferença de energia entre os estados $m_s = +1/2$ e $m_s = -1/2$ será dada, neste caso, por:

$$\Delta E = g\beta H \quad (2.3)$$

onde g é o chamado fator de desdobramento espectroscópico. Os fatores g das espécies paramagnéticas podem assumir valores de 1 a 6. Para centros paramagnéticos criados por irradiação, estes são muito próximos ao g do elétron livre, $g = 2.0023$ ⁽²⁾.

O fenômeno de Ressonância Paramagnética Eletrônica (RPE) consiste na produção de transições entre os estados Zeeman pela absorção de microondas, por uma amostra

paramagnética. A condição de ressonância é dada por:

$$h\nu = g\beta H \quad (2.4)$$

Considerando que os campos magnéticos utilizados em medidas de RPE são da ordem de 3500 Gauss (banda-X), a frequência das microondas, para a observação do espectro de RPE, se situa em torno de 9.5 GHz.

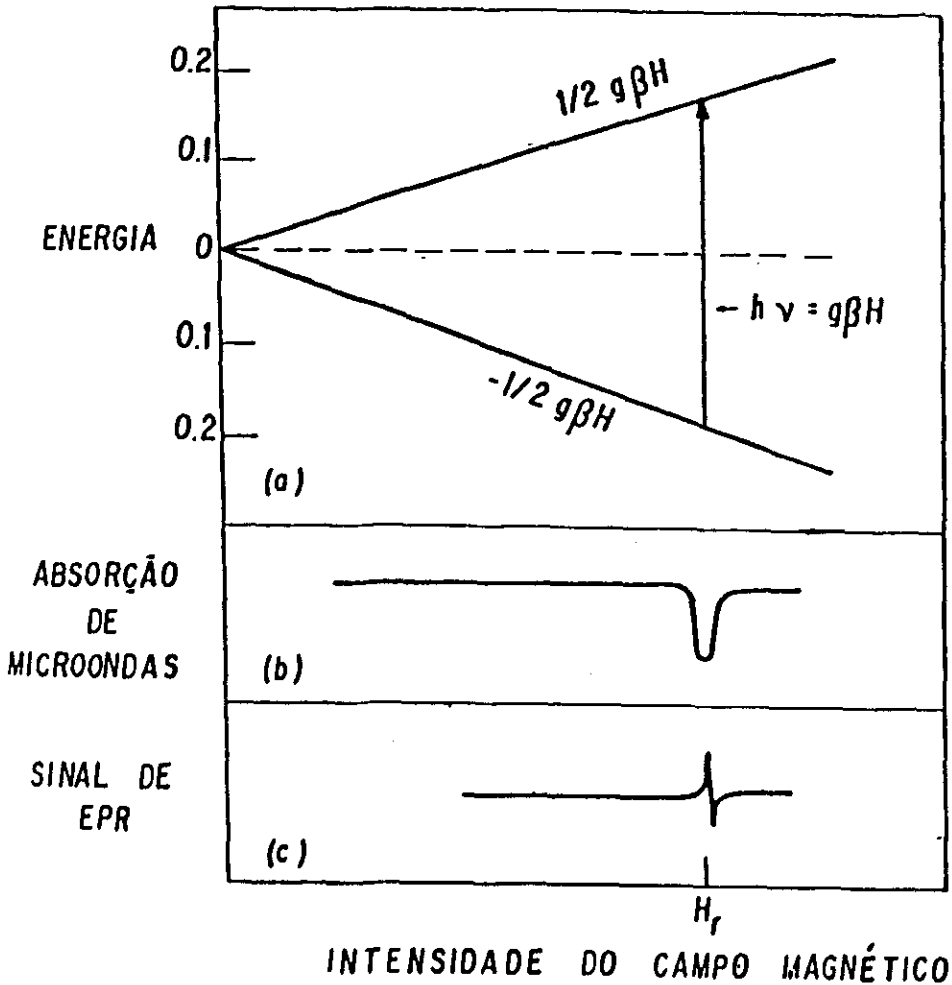


Fig. 2.1 - a) Desdobramento Zeeman para $L = 0$ e $S = 1/2$. b) Absorção de microondas. c) Sinal de RPE no campo de ressonância H_r (B).

2.2 - O ESPECTRÔMETRO DE RPE.

O espectrômetro de RPE⁽⁸⁾ é geralmente composto pelas seguintes unidades (figura 2.2):

1) Uma unidade de campo magnético que produz, controla e varre o campo magnético aplicado H. O campo é gerado por um eletroímã.

2) Uma unidade geradora de microondas. Este módulo é constituído essencialmente por uma válvula geradora de microondas (Klystron); por um circulador (T Mágico) que separa a energia emitida pela Klystron, da refletida na cavidade ressonante, que será detectada por um cristal retificador ou diodo⁽¹⁰⁾; por um circuito de controle automático de frequência (circuito AFC), que sintoniza a frequência emitida pela Klystron com a frequência natural de ressonância da cavidade.

3) Uma unidade de transmissão e armazenamento de microondas. Esta unidade é formada por guias de ondas e uma cavidade ressonante, onde é colocada a amostra.

4) Uma unidade responsável pela detecção em fase do sinal de RPE. Esta unidade modula o sinal com frequência de 100 KHz - ou frequências menores - e o detecta em fase, convertendo-o em sinal DC (primeira e segunda derivadas do sinal de absorção) que é enviado ao registrador, ou a um computador.

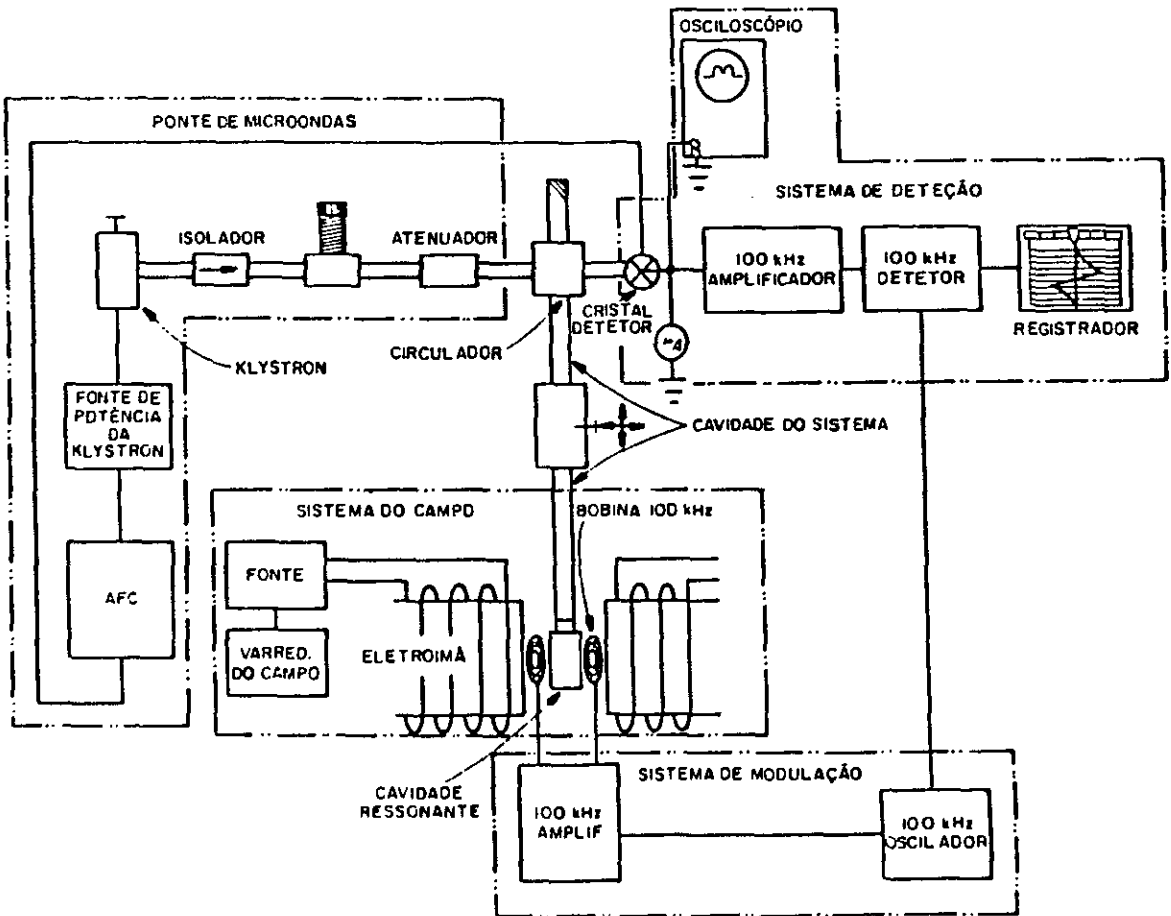


Fig. 2.2 - Diagrama de blocos do espectrômetro de

RPE.

2.3 - RELAXAÇÃO DO SISTEMA DE SPINS E A LINHA DE RPE.

Consideremos que os spins eletrônicos, da amostra paramagnética, estejam em equilíbrio termodinâmico com a rede cristalina e que interajam fracamente entre si. Nesta situação, a razão entre as populações dos estados Zeeman (figura 2.3) é dada por uma função distribuição de Boltzmann:

$$\frac{N_b}{N_a} = \exp\left(-\frac{\Delta E}{KT}\right) = \exp\left(-\frac{g\beta H_r}{KT}\right) \quad (2.5)$$

onde N_a e N_b são as populações dos estados de energia $|a\rangle$ e $|b\rangle$, respectivamente; ΔE é a energia entre $|a\rangle$ e $|b\rangle$; K é a constante de Boltzman e T é a temperatura.

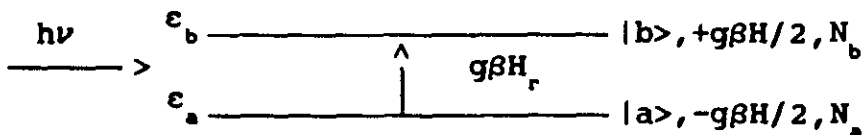


Fig. 2.3 - Transição de spin eletrônico entre dois estados Zeeman $|a\rangle$ e $|b\rangle$ ($S = 1/2$).

A razão entre as probabilidades de transição $|a\rangle \rightarrow |b\rangle$ (W_{ab}) e $|b\rangle \rightarrow |a\rangle$ (W_{ba}), por unidade de tempo, é dada por:

$$\begin{aligned} \frac{W_{ba}}{W_{ab}} &= \frac{\exp(-\epsilon_a/KT)}{\exp(-\epsilon_b/KT)} = \exp[(\epsilon_b - \epsilon_a)/KT] = \\ &= \exp(g\beta H/KT) \end{aligned} \quad (2.6)$$

À temperatura ambiente, pode-se considerar que $g\beta H \ll KT$. Daí têm-se:

$$W_{ba} \approx W(1 + g\beta H/KT) \quad (2.7)$$

com $W_{ab} = W$.

O campo de microondas de frequência ν , tal que $h\nu \approx \epsilon_b - \epsilon_a = g\beta H$, induzirá transições entre estados de spin com probabilidade $w_{ab} = w_{ba} = w$, por unidade de tempo.

As populações dos estados $|a\rangle$ e $|b\rangle$, quando o sistema de spins interage, simultaneamente, com a rede cristalina e com o campo de microondas, são descritas pelas equações:

$$\frac{dN_a}{dt} = N_b(W_{ba} + w) - N_a(W_{ab} + w) \quad (2.8)$$

$$\frac{dN_b}{dt} = N_a(W_{ab} + w) - N_b(W_{ba} + w) \quad (2.9)$$

Fazendo $N = N_a + N_b$ e $n = N_a - N_b$, e subtraindo (2.9) de (2.8), obtém-se:

$$\frac{dn}{dt} = 2N_b(W_{ba} + us) - 2N_a(W_{ab} + us) \quad (2.10)$$

Substituindo-se (2.7) na equação (2.10), obtemos:

$$\frac{dn}{dt} = -2n(W + us) + \frac{2g\beta H W N_b}{KT} \quad (2.11)$$

À temperatura ambiente, $n \ll N$, ou seja, $N_b = (N - n)/2 \approx N/2$, então:

$$\frac{dn}{dt} \approx -2n(W + us) + \frac{g\beta H W N}{KT} \quad (2.12)$$

Fazendo $n_0 = g\beta H N / 2KT$, a equação (2.12) se torna:

$$\frac{dn}{dt} = -\frac{1}{\tau}(n - n_0) - 2usn \quad (2.13)$$

onde $\tau_1 = 1/(2W)$. O tempo τ_1 é o chamado tempo de relaxação spin-rede. Ele é um dos responsáveis pela saturação do sinal de RPE (transições de spin), com a potência de microondas. Quanto maior for τ_1 , mais rapidamente o sinal de RPE satura, com a potência de microondas incidentes⁽¹¹⁾. O primeiro termo de (2.13) se anula quando W tende a zero (tempo de relaxação spin-rede muito grande). Neste caso a solução da equação será:

$$n(t) = n(0)\exp(-2ust) \quad (2.14)$$

Desta equação pode-se verificar que a diferença de população dos dois estados $|a\rangle$ e $|b\rangle$ decresce exponencialmente,

o mesmo acontecendo com a absorção de potência de microondas. Neste caso o fenômeno de RPE não poderia ser observado. Um acoplamento adequado entre o sistema de spins e a rede cristalina torna-se, portanto, necessário⁽¹²⁾.

Um outro processo de relaxação do sistema de spins é a relaxação spin-spin, resultado da interação dipolar magnética do sistema de spins com os spins vizinhos na rede cristalina. A este processo de relaxação associa-se um tempo τ_2 (tempo de relaxação spin-spin).

As linhas de RPE podem ser descritas por funções analíticas Gaussianas ou Lorentzianas (tabela 2.1 e figura 2.4). As interações spin-rede e dipolar spin-spin geram linhas Gaussianas, enquanto que as interações de troca geram linhas Lorentzianas.

Forma da linha	Gaussiana	Lorentziana
$f(\omega - \omega_0)$	$\exp\left[-\frac{(\omega - \omega_0)^2 \tau_2^2}{\pi}\right]$	$\frac{\omega \tau_2}{1 + (\omega - \omega_0)^2 \tau_2^2}$
$l_{1/2}$	$(\pi \ln 2)^{1/2} \frac{1}{\tau_2}$	$1 / \tau_2$
l_{max}	$\frac{1}{\tau_2} (\pi/2)^{1/2}$	$3^{-1/2} \frac{1}{\tau_2}$

Tabela 2.1 - Formas de linha de RPE⁽¹¹⁾. l_{max} e $l_{1/2}$ são a largura da linha, a inclinação máxima, e a meia altura, respectivamente.

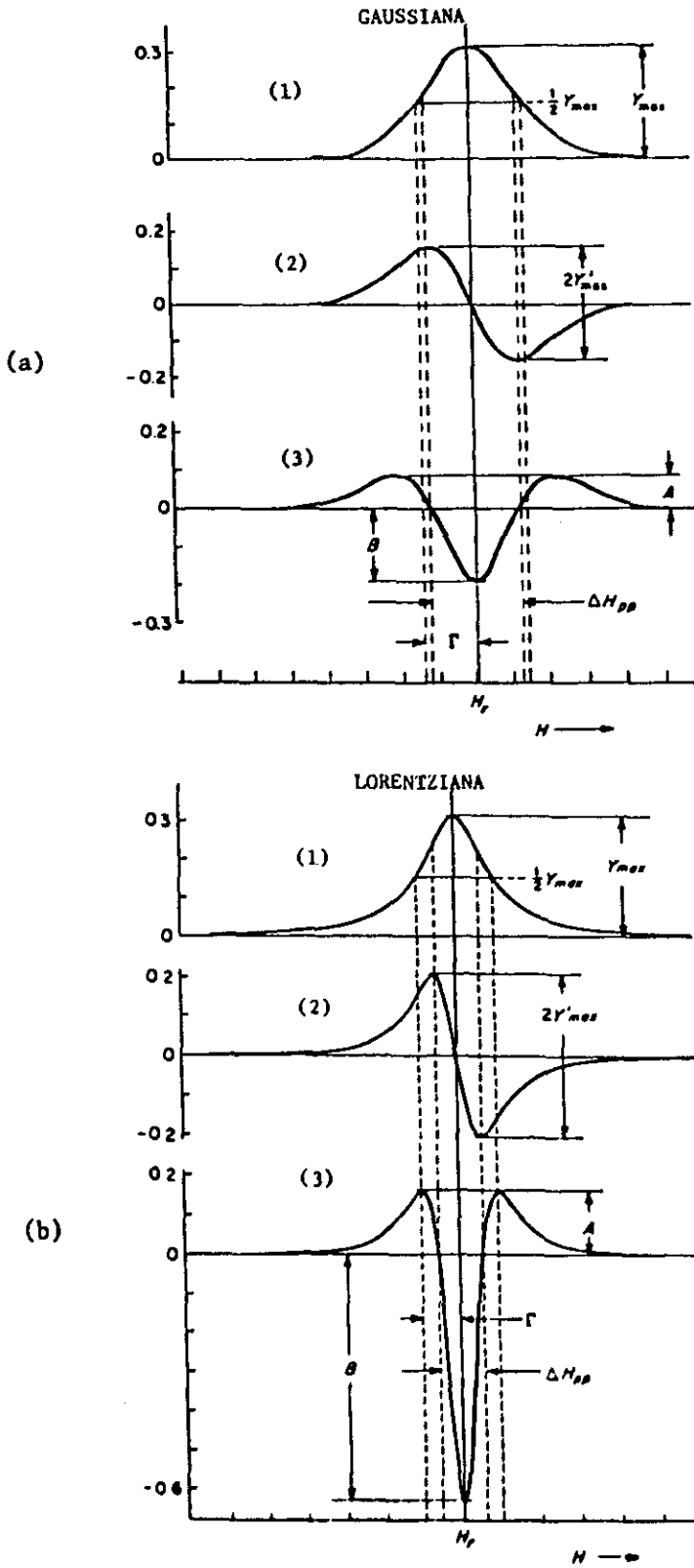


Fig. 2.4 - Linhas de RPE a) Gaussiana e b) Lorentziana. (1) Curva de absorção, (2) 1ª Derivada e (3) 2ª Derivada.

2.4 - O HAMILTONIANO DE SPIN.

O conceito de Hamiltoniano de Spin surge da idéia de se construir um Hamiltoniano magnético dependente somente dos operadores de spin e de parâmetros ajustáveis experimentalmente. Este Hamiltoniano possui elementos de matriz entre estados de spin $|S, M\rangle$ proporcionais aos elementos de matriz do Hamiltoniano real da molécula, entre autoestados spin-orbitais $|\alpha, S, \Gamma, M_S, \gamma\rangle$ ⁽¹⁴⁾, ou seja:

$$\begin{aligned} \langle \alpha, S, \Gamma, M_S, \gamma | \mathcal{H}_{MOL} | \alpha', S', \Gamma', M'_S, \gamma' \rangle &= \\ &= \langle S, M_S, I, M_I | \mathcal{H}_{SPIN} | S', M'_S, I', M'_I \rangle \end{aligned} \quad (2.15)$$

O Hamiltoniano de Spin para os termos Zeeman eletrônico, hiperfino e Zeeman nuclear, respectivamente, é dado por:

$$\mathcal{H} = \beta \underline{H} \cdot \underline{g} \cdot \underline{S} + \beta \underline{S} \cdot \underline{A} \cdot \underline{I} - g_N \beta_N \underline{I} \cdot \underline{H} \quad (2.16)$$

onde g e A são dois tensores simétricos 3×3 ,

$$\underline{g} = \begin{pmatrix} g_{xx} & g_{xy} & g_{xz} \\ g_{xy} & g_{yy} & g_{zy} \\ g_{xz} & g_{zy} & g_{zz} \end{pmatrix} \quad (2.17)$$

$$\underline{A} = \begin{pmatrix} A_{xx} & A_{xy} & A_{xz} \\ A_{xy} & A_{yy} & A_{zy} \\ A_{xz} & A_{zy} & A_{zz} \end{pmatrix} \quad (2.18)$$

\underline{S} é o spin efetivo do íon paramagnético em um estado fundamental α vezes degenerado, tal que $\alpha = 2S + 1$ ^(14,15); \underline{H} é o campo magnético aplicado; \underline{I} é o spin nuclear.

Sendo $|E, \alpha\rangle$ e $|E, \beta\rangle$ as componentes de um dubleto de Kramers, os valores principais dos tensores g e A do Hamiltoniano de Spin serão expressos por ⁽¹⁵⁾:

$$g_1 = 2\langle E, \alpha | L_x + g_0 S_x | E, \beta \rangle \quad (2.19)$$

$$g_2 = 2i\langle E, \alpha | L_y + g_0 S_y | E, \beta \rangle \quad (2.20)$$

$$g_3 = 2\langle E, \alpha | L_z + g_0 S_z | E, \beta \rangle \quad (2.21)$$

$$A_1 = 2\langle E, \alpha | h_x | E, \beta \rangle \quad (2.22)$$

$$A_2 = 2i\langle E, \alpha | h_y | E, \beta \rangle \quad (2.23)$$

$$A_3 = 2\langle E, \alpha | h_z | E, \beta \rangle \quad (2.24)$$

onde h_x , h_y e h_z são as componentes do campo magnético efetivo, devido ao spin nuclear, ao longo da direção de quantização do spin eletrônico ⁽¹³⁾.

O primeiro termo da equação (2.16), denominado Zeeman eletrônico, descreve a interação entre o campo aplicado H e o spin eletrônico. O segundo termo descreve a interação entre o momento magnético do spin nuclear e o momento magnético de spin eletrônico (termo Hiperfino magnético).

A tabela 2.2 apresenta valores, em ordem de grandeza, para as interações Zeeman eletrônica, Zeeman nuclear e

hiperfina:

Interação	Ordem de Grandeza (cm ⁻¹)
Zeeman Eletrônica	1
Hiperfina Magnética	10 ⁻¹
Zeeman Nuclear	10 ⁻³

Tabela 2.2 - Ordens de grandeza das interações do Hamiltoniano de Spin ⁽¹⁶⁾.

2.5 - FATORES g E CONSTANTES HIPERFINAS DE UMA ESPÉCIE PARAMAGNÉTICA, EM UM MONOCRISTAL.

2.5.1 - A determinação dos valores principais do tensor g: variações angulares.

Consideremos um Hamiltoniano de Spin constituído somente pelo primeiro termo da equação (2.16). O tensor g, no sistema de coordenadas do laboratório (x, y, z), é dado pela equação (2.17).

Através de uma transformação de similaridade para o sistema de eixos principais (x', y', z'), figura 2.5, é

possível diagonalizar o tensor g :

$$g' = \begin{pmatrix} g_{x'} & 0 & 0 \\ 0 & g_{y'} & 0 \\ 0 & 0 & g_{z'} \end{pmatrix} \quad (2.25)$$

Para uma orientação arbitrária do campo H e o tensor g na forma diagonal (relação 2.25), o termo Zeeman eletrônico é dado por:

$$\mathcal{H} = \beta(g_{x'} S'_x H'_x + g_{y'} S'_y H'_y + g_{z'} S'_z H'_z) \quad (2.26)$$

Utilizando-se as seguintes expressões para as componentes do campo H ,

$$H'_x = H_0 \text{sen}\theta \cos\varphi$$

$$H'_y = H_0 \text{sen}\theta \text{sen}\varphi \quad (2.27)$$

$$H'_z = H_0 \text{cos}\theta$$

e substituindo-se na equação (2.26), obtém-se

$$\mathcal{H} = \beta H_0 [(g_{x'} \text{sen}\theta \cos\varphi) S'_x + (g_{y'} \text{sen}\theta \text{sen}\varphi) S'_y + (g_{z'} \text{cos}\theta) S'_z] \quad (2.28)$$

ou $\mathcal{H} = g_H \beta H_0 \quad (2.29)$

onde:

$$g_H^2 = g_x^2 \text{sen}^2 \theta \cos^2 \varphi + g_y^2 \text{sen}^2 \theta \text{sen}^2 \varphi + g_z^2 \cos^2 \theta \quad (2.30)$$

Os ângulos θ e φ são os ângulos polar e azimutal no sistema dos eixos principais (x' , y' , z') do tensor g , respectivamente ⁽¹⁷⁾.

Os valores principais do tensor g , g_x , g_y , e g_z , podem ser obtidos da equação (2.30), sendo g_H determinado experimentalmente do espectro de RPE, para cada valor de θ e φ .

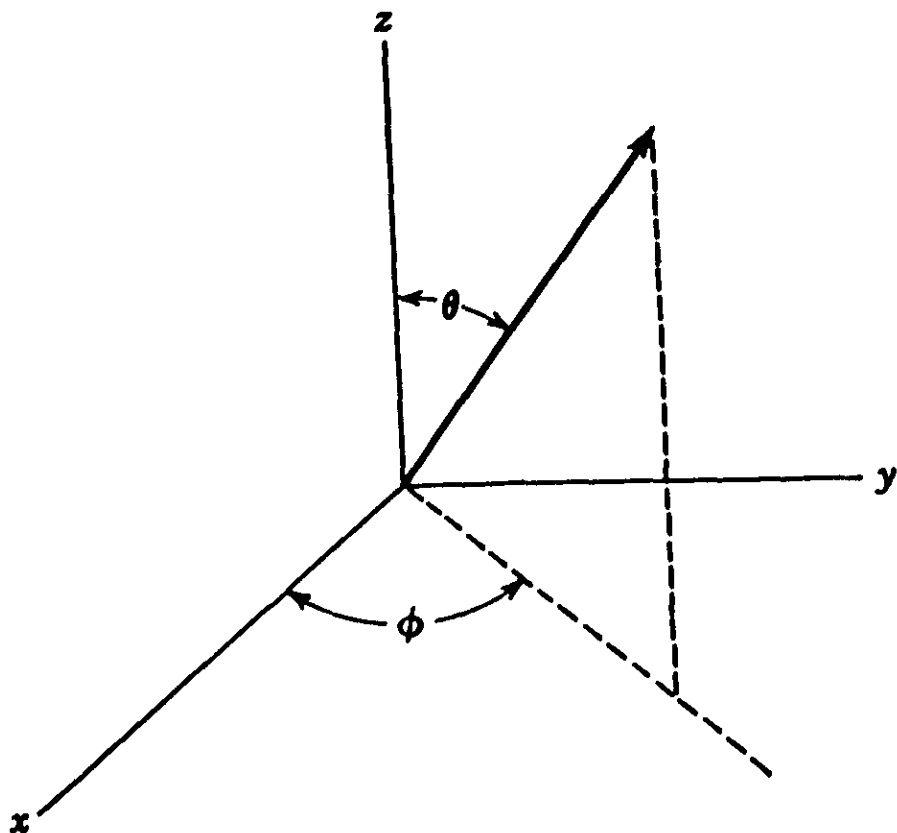


Fig. 2.5 - Ângulos polar (θ) e azimutal (φ) no sistema de coordenadas dos eixos principais do tensor g .

Este procedimento experimental, para a determinação dos valores principais do tensor g , é denominado de variação angular dos fatores g . Ele é sempre realizado em amostras na forma de monocristais.

A cada espécie paramagnética, está associado um conjunto de fatores g_x , g_y , e g_z , que dependem diretamente da simetria local e do orbital molecular do elétron desemparelhado.

2.5.2 - A determinação das constantes hiperfinas.

O acoplamento entre o momento magnético de spin eletrônico e o momento magnético nuclear produz um desdobramento dos níveis de energia Zeeman, com multiplicidade $2I + 1$. As transições entre estes estados hiperfinos seguem a regra de seleção $\Delta m_s = \pm 1$ e $\Delta m_I = 0$, para $A \ll gH_r$ (figura 2.6).

Num sistema de coordenadas onde o tensor A é diagonal, o termo hiperfino da equação (2.16) pode ser escrito como:

$$\mathcal{H}_{hf} = \beta \begin{pmatrix} S_x & S_y & S_z \end{pmatrix} \cdot \begin{pmatrix} A_x & 0 & 0 \\ 0 & A_y & 0 \\ 0 & 0 & A_z \end{pmatrix} \cdot \begin{pmatrix} I_x \\ I_y \\ I_z \end{pmatrix}$$

$$\mathcal{H}_{hf} = \beta (S_x A_x I_x + S_y A_y I_y + S_z A_z I_z) \quad (2.31)$$

e as energias de acoplamento hiperfino, ao longo dos eixos hiperfinos principais, são os autovalores:

$$E_{1(hf)} = A_x \beta m_S m_I \quad (2.32)$$

$$E_{2(hf)} = A_y \beta m_S m_I \quad (2.33)$$

$$E_{3(hf)} = A_z \beta m_S m_I \quad (2.34)$$

Estes autovalores de energia podem ser compactados em apenas uma relação:

$$E_{hf} = \beta A_{ef} m_S m_I \quad (2.35)$$

onde:

$$A_{ef} = (A_x^2 \sin^2 \theta \cos^2 \varphi + A_y^2 \sin^2 \theta \sin^2 \varphi + A_z^2 \cos^2 \theta)^{1/2} \quad (2.36)$$

Esta expressão é obtida de forma semelhante à expressão para os fatores g.

A_{ef} é determinado experimentalmente do espectro de RPE, através da medida da distância, em Gauss, entre as linhas hiperfinas (figura 2.6). Os valores principais do tensor A , A_x , A_y e A_z , podem, da mesma forma, ser obtidos da equação (2.36), determinando-se A_{ef} para cada valor de θ e φ .

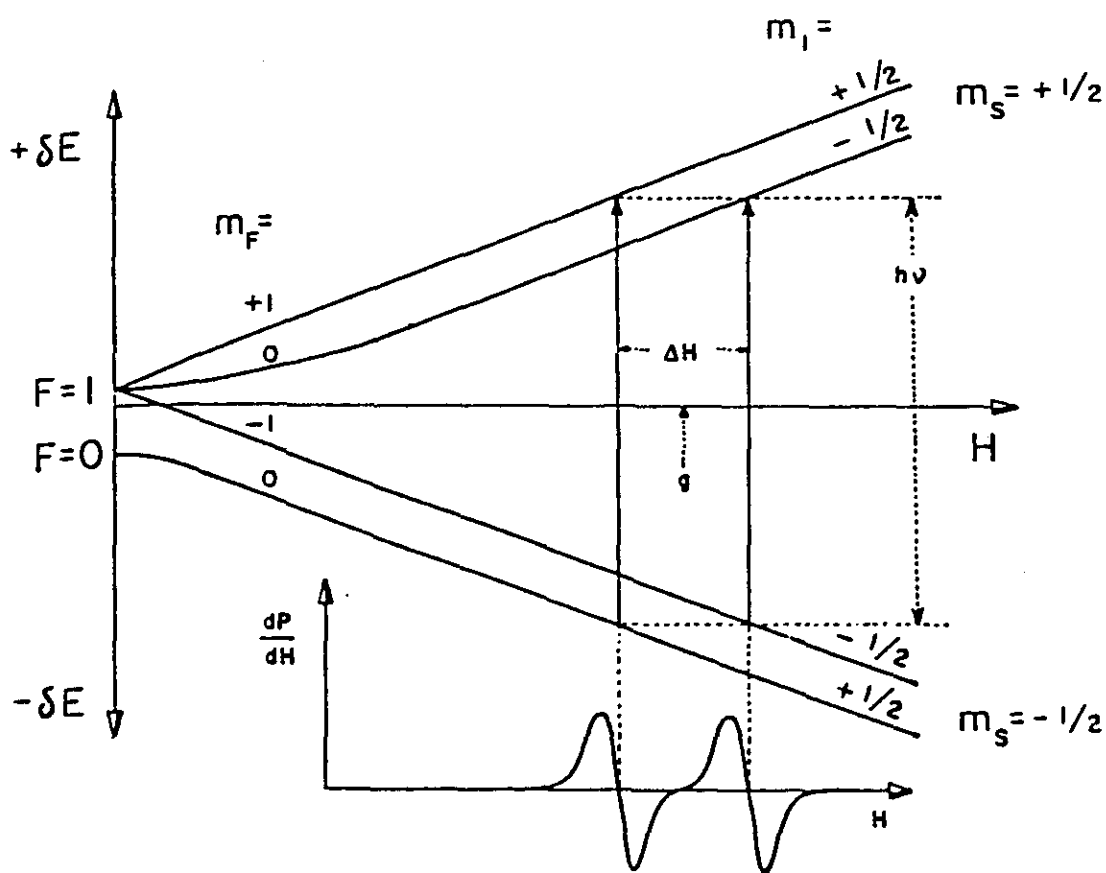


Fig. 2.6 - Desdobramento Hiperfino para $S = I = 1/2$ e transições de spin eletrônico com acoplamento hiperfino⁽¹¹⁾.

2.6 - O ESPECTRO DE RPE DE SISTEMAS POLICRISTALINOS.

Uma amostra policristalina é constituída por um número muito grande de pequenos monocristais, orientados aleatoriamente em relação à direção do campo magnético externo H . Consideremos dN , a fração de moléculas paramagnéticas que absorvem a energia das microondas no ângulo sólido, $d\Omega = \sin\theta d\theta d\varphi$. A fração de moléculas absorventes no elemento de área $d\Gamma = (H^2) \sin\theta d\theta d\varphi$, é dada pela equação (2.37):

$$\begin{aligned} \frac{dN}{N_0} &= \frac{d\Omega}{4\pi} = \frac{\sin\theta d\theta d\varphi}{4\pi} = \\ &= \frac{d(\cos\theta) d\varphi}{4\pi} \end{aligned} \quad (2.37)$$

onde N_0 é o número total de moléculas.

O campo de ressonância H_r , a frequência constante, é dado por:

$$H_r = \frac{h\nu}{\beta} g_H^{-1} \quad (2.38)$$

onde g_H é dado pela equação (2.30). Assim, a função intensidade de absorção $J(H)$, na presença de um campo magnético, variando entre H e $H + dH$, é proporcional ao módulo de dN/dH ⁽¹⁸⁾, ou seja:

$$J(H) = \frac{1}{N_0} \left| \frac{dN}{dH} \right| = \frac{1}{4\pi} \left| \frac{d\Omega}{dH} \right| \quad (2.39)$$

Integrando-se a equação (2.39), obtém-se:

$$\mathfrak{S}_T(H) = \int_0^{4\pi} f[H - H_r(\theta, \varphi)] d\Omega \quad (2.40)$$

onde $f(H - H_r)$ é a função forma de linha (tabela 2.1 e figura 2.4).

As figuras 2.7 e 2.8 mostram as formas das linhas de RPE, de amostras em pó, nas simetrias axial ($g_x = g_y \neq g_z$) e ortorrômbica ($g_x \neq g_y \neq g_z$) ⁽⁸⁾, respectivamente. As curvas sólidas representam as funções ideais, devido somente à anisotropia do fator g . As curvas tracejadas ilustram o efeito do alargamento de linha devido a processos de relaxação.

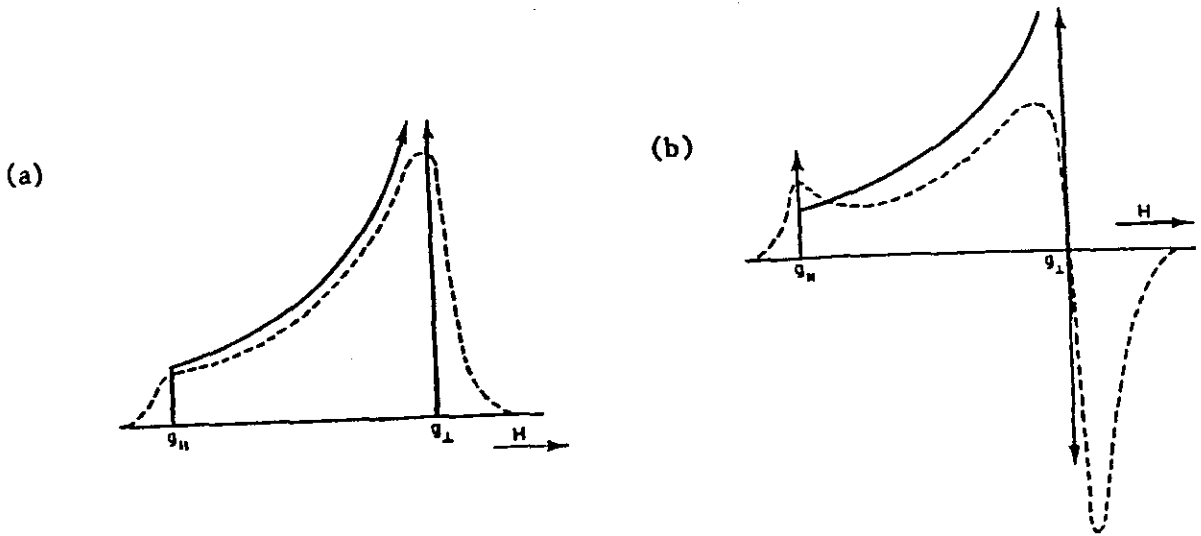


Fig. 2.7 - Espectros de RPE de amostras policristalinas com simetria axial, $g_x = g_y \neq g_z$. a) Curva de absorção e b) curva de 1ª derivada.

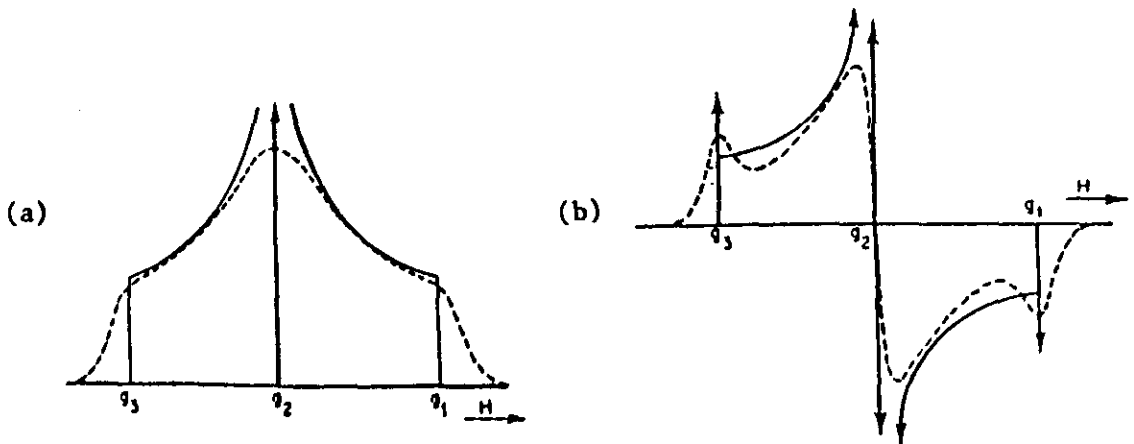


Fig. 2.8 - Espectros de RPE de amostras policristalinas com simetria ortorrômbica, $g_x \neq g_y \neq g_z$. a) Curva de absorção e b) curva de 1ª derivada.

CAPÍTULO 3

A DOSIMETRIA E A DATAÇÃO POR RPE: METODOLOGIA

3.1 - INTRODUÇÃO.

Amostras minerais apresentam defeitos pontuais na rede cristalina. Estes defeitos são geralmente criados durante o processo de cristalização ou recristalização, tratamentos químicos, tratamentos térmicos e de pressão ou pelas radiações ionizantes, natural ou de laboratório. Na tabela 3.1 são mostrados alguns tipos de defeitos observados em minerais.

A dosimetria por RPE utiliza centros paramagnéticos como marcadores de dose de materiais irradiados, em laboratório ou pela radioatividade natural. De uma maneira simplificada, pode-se descrever a criação destes centros da seguinte forma: átomos do material são ionizados pela radiação incidente. Uma parte dos elétrons livres (elétrons secundários) são recapturados pelos íons de origem; a outra parte é armadilhada por defeitos ou impurezas existentes na rede cristalina do material. Este mecanismo de produção de centros elétrons-buracos pode ser ilustrado utilizando-se o diagrama de

bandas de valência e de condução, do material (fig. 3.1a e 3.1b).

Os elétrons capturados por defeitos da rede, dão origem a centros paramagnéticos, que podem ser detectados por RPE. A estabilidade destes centros, à temperatura ambiente, depende da energia da ligação elétron-defeito.

Para que um determinado centro possa ser utilizado como marcador de dose é necessário que possua grande estabilidade, à temperatura ambiente. Centros com vidas médias da ordem de 10^4 a 10^8 anos constituem bons marcadores para a datação de amostras geológicas e arqueológicas do Quaternário.

O número de centros paramagnéticos (intensidade do sinal de RPE) aumenta com a dose de radiação absorvida pelo material até atingir a saturação (figura 3.2).

Conhecendo-se o sinal natural de uma amostra que sofreu um processo qualquer de irradiação, e a função analítica que descreve o crescimento do sinal de RPE com a dose, é possível se determinar a dose absorvida ou dose acumulada (DA) na amostra, mesmo muito tempo após o evento. O método usualmente utilizado é o das "doses aditivas"⁽¹⁹⁾ que será apresentado logo a seguir.

Elétrons armadilhados por vacâncias aniônicas										
n = 1	F = center	F [•] = α	F ⁻							
2	F ₂ = M	F ₃	F ₂							
3	F ₃ = R	F ₃	F ₃							
4	F ₄ = N									
	X									

Elétrons ou buracos armadilhados por cátions										
s ¹	H ⁰ Li ⁰ Na ⁰ Mg ⁺ Ca ⁺ Be ²⁺ Pb ³⁺									
p ¹	Tl ⁰ Pb ⁺									
d ¹	Ti ³⁺ V ⁴⁺ Cr ³⁺ Mn ⁴⁺ Y ²⁺ Zr ³⁺ Nb ⁴⁺ Mo ³⁺ Hf ³⁺ Ta ⁴⁺ W ³⁺ . . .									
d ⁿ⁺¹	Fe ⁺ ⇌ Fe ³⁺ ⇌ Fe ³⁺ ⇌ Fe ⁴⁺ ; Ni ⁺ ⇌ Ni ²⁺ ⇌ Ni ³⁺ . . .									
d ^{10,1}	Cu ⁰ Ag ⁰ Zn ⁺ . . .									
f ⁿ⁺¹	TR ⁺ ⇌ TR ²⁺ ⇌ TR ³⁺ ⇌ TR ⁴⁺									

Buracos armadilhados por ânions										
p ³	O ⁻ S ⁻ Se ⁻ Te ⁻ F ⁰ (F ⁻ + F ⁰ = F ₃)Cl ⁰ (Cl ₂)Br ⁰ (Br ₂)I ⁰									

Elétrons armadilhados por radicais inorgânicos										
AB ₁₁	BO ₂ ⁻	CO ⁻	SiO ⁻	NO	PO	AsO	SO ^{••}			ClO [•]
13							SO ⁻	O ₂ ⁻	S ₂ ^{1•}	
15								O ₂ ¹⁻	S ₂ ¹⁻	
15								F ₂	Cl ₂	
AB ₂ 17	BO ₂ ⁻	CO ₂	SiO ₂	NO ₂	PO ₂	AsO ₂	SO ₂			
19				NO ₂ ⁻	PO ₂ ⁻	AsO ₂ ⁻	SO ₂	O ₂	S ₂	ClO ₂
AB ₂ 23	BO ₂ ⁻	CO ₂	SiO ₂	NO ₂	PO ₂	AsO ₂	SO ₂ ^{••}			
25		CO ₂ ⁻	SiO ₂ ⁻	NO ₂ ⁻	NO ₂ ⁻	AsO ₂ ⁻	SO ₂	O ₂	S ₂	ClO ₂
27								O ₂ ¹⁻	S ₂ ¹⁻	
AB ₃ 31	BO ₃ ⁻		SiO ₃ ⁻	NO ₃ ⁻	PO ₃ ⁻	AsO ₃ ⁻	SO ₃			
33			SiO ₃ ⁻	NO ₃ ⁻	PO ₃ ⁻	AsO ₃ ⁻	SO ₃ ⁻			
MB ₄	VO ₄ ⁻	CrO ₄ ⁻	MnO ₄ ⁻	WO ₄ ⁻ . . .						

Tabela 3.1 - Defeitos formados em minerais. a) Elétrons armadilhados por vacâncias aniônicas; b) Elétrons ou buracos armadilhados por cátions; c) Buracos armadilhados por ânions; d) Elétrons armadilhados por radicais inorgânicos (2).

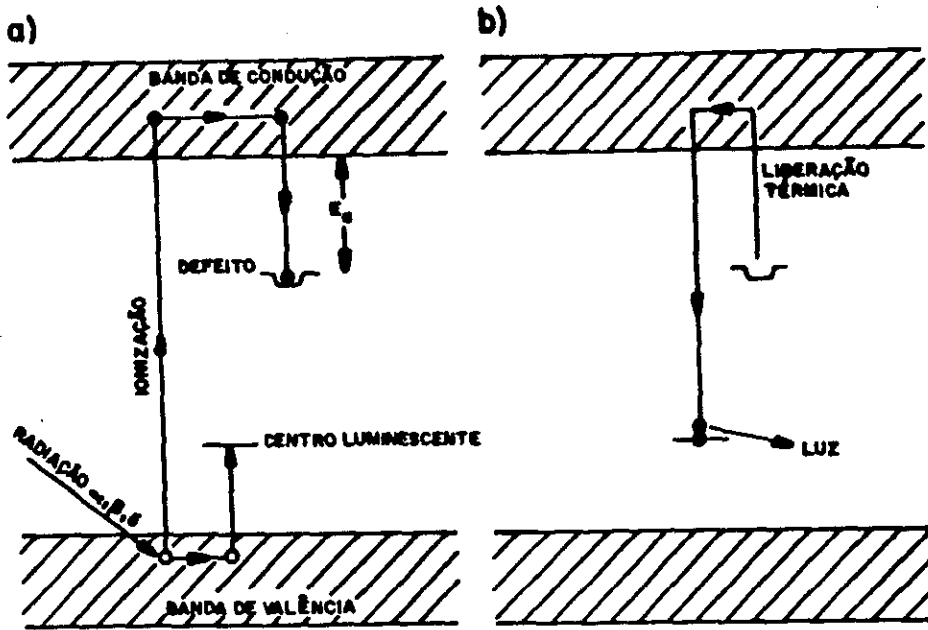


Fig. 3.1 - a) Esquema de captura de elétrons em minerais isolantes. b) Liberação de elétrons pelo aquecimento da amostra (20).

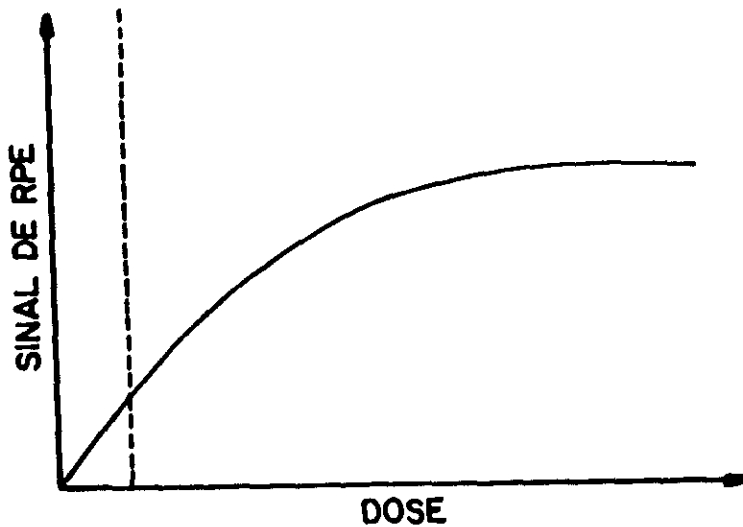


Fig. 3.2 - Curva de variação do sinal de RPE com a dose de radiação.

3.2 - DETERMINAÇÃO DA DOSE ACUMULADA: O MÉTODO DAS DOSES ADITIVAS.

O procedimento experimental para a determinação, por RPE, da dose acumulada por uma amostra irradiada foi desenvolvido por Ikeya (1975)⁽²⁾. O método, denominado de método das doses aditivas, pode ser descrito da seguinte maneira:

1) O número de centros paramagnéticos criados durante um processo de irradiação ionizante, em uma amostra, é determinado experimentalmente da intensidade das linhas de RPE de uma ou mais espécies paramagnéticas.

2) Irradia-se a amostra com doses sucessivas, de uma fonte calibrada. Determina-se o número de centros paramagnéticos existentes na amostra, após cada irradiação, e constrói-se a curva do crescimento do sinal de RPE (número de centros paramagnéticos), com a dose de laboratório.

3) Extrapolam-se a curva experimental até o eixo das doses. O ponto I (figura 3.3) indica o momento anterior à irradiação, onde a quantidade de centros paramagnéticos era nula. O intervalo DE é denominado de dose equivalente e é, por hipótese, igual à dose total acumulada na amostra durante o processo de irradiação.

Para que DE seja determinada com precisão, é necessário que se tenha um perfeito conhecimento da espécie paramagnética, usada como marcador de dose, e das características da fonte responsável pela irradiação da amostra.

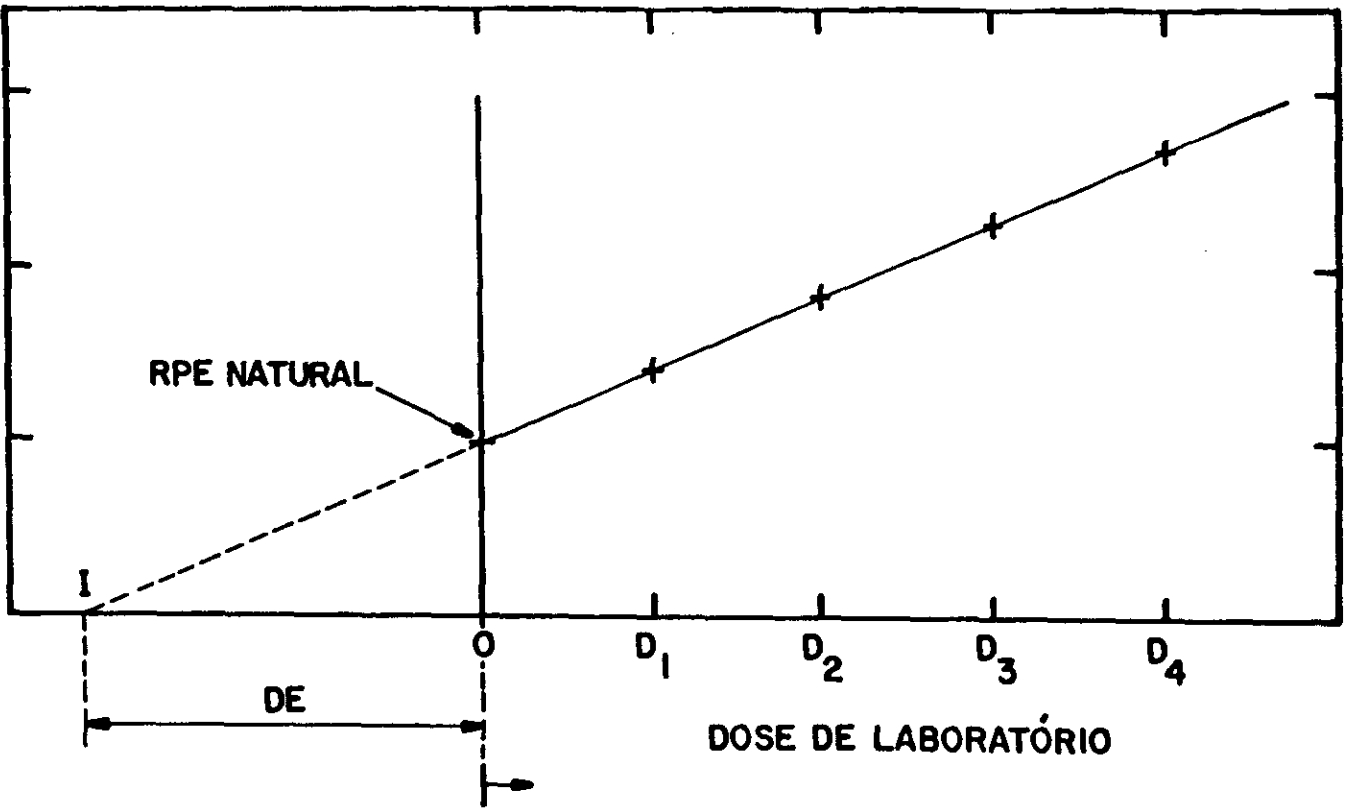


Fig. 3.3 - Determinação da dose equivalente (DE). Método das doses aditivas. D_1, D_2, D_3 e D_4 são doses de laboratório.

3.3 - ESCOLHA DO SINAL DOSIMÉTRICO.

O número de espécies paramagnéticas formadas por irradiação, em minerais, é geralmente muito grande, o que torna o espectro de RPE muito complexo. Em materiais aragoníticos, este espectro é constituído por vários sinais superpostos, como mostra a figura 3.4.

Até o final da década de 80 utilizava-se frequentemente, para a determinação de DE, linhas do espectro sem o conhecimento prévio das espécies paramagnéticas associadas a elas. Este procedimento resultou em determinações imprecisas da dose acumulada, principalmente na datação de carbonatos do Quaternário^(21,22).

Este trabalho de tese tem como pressuposto, que a escolha do sinal dosimétrico só pode ser efetuada, após o estudo detalhado das espécies paramagnéticas que compõem o espectro de RPE de uma amostra. Destas espécies deve-se conhecer:

- 1) O seu espectro de RPE e as melhores condições experimentais para a sua observação (potência de microondas, temperatura da amostra e amplitude de modulação a 100 KHz)^(11,21,22,23,24,25). Devem ser evitadas superposições com sinais de impurezas paramagnéticas, tais como o Mn^{2+} , e de tribodfeitos⁽²⁾.

- 2) A estabilidade à temperatura ambiente. A dosimetria só pode ser realizada com defeitos que possuem vidas médias, à temperatura ambiente, muito maiores que o tempo decorrido entre a irradiação e a medida de RPE. Havendo perda do sinal, neste

intervalo de tempo, os valores da dose equivalente poderão ser muito menores que o da dose acumulada. Isto é observado com frequência na datação de carbonatos do Quaternário⁽²⁶⁾.

3) A eficiência na produção dos centros com a dose de radiação. O sinal dosimétrico deve ser escolhido entre aqueles que possuem grande sensibilidade com a dose de radiação (número de centros criados por unidade de dose). Esta condição é fundamental para a determinação de DE, em amostras irradiadas com doses fracas (dosimetria de acidentes radiológicos, $D < 100$ Gy).

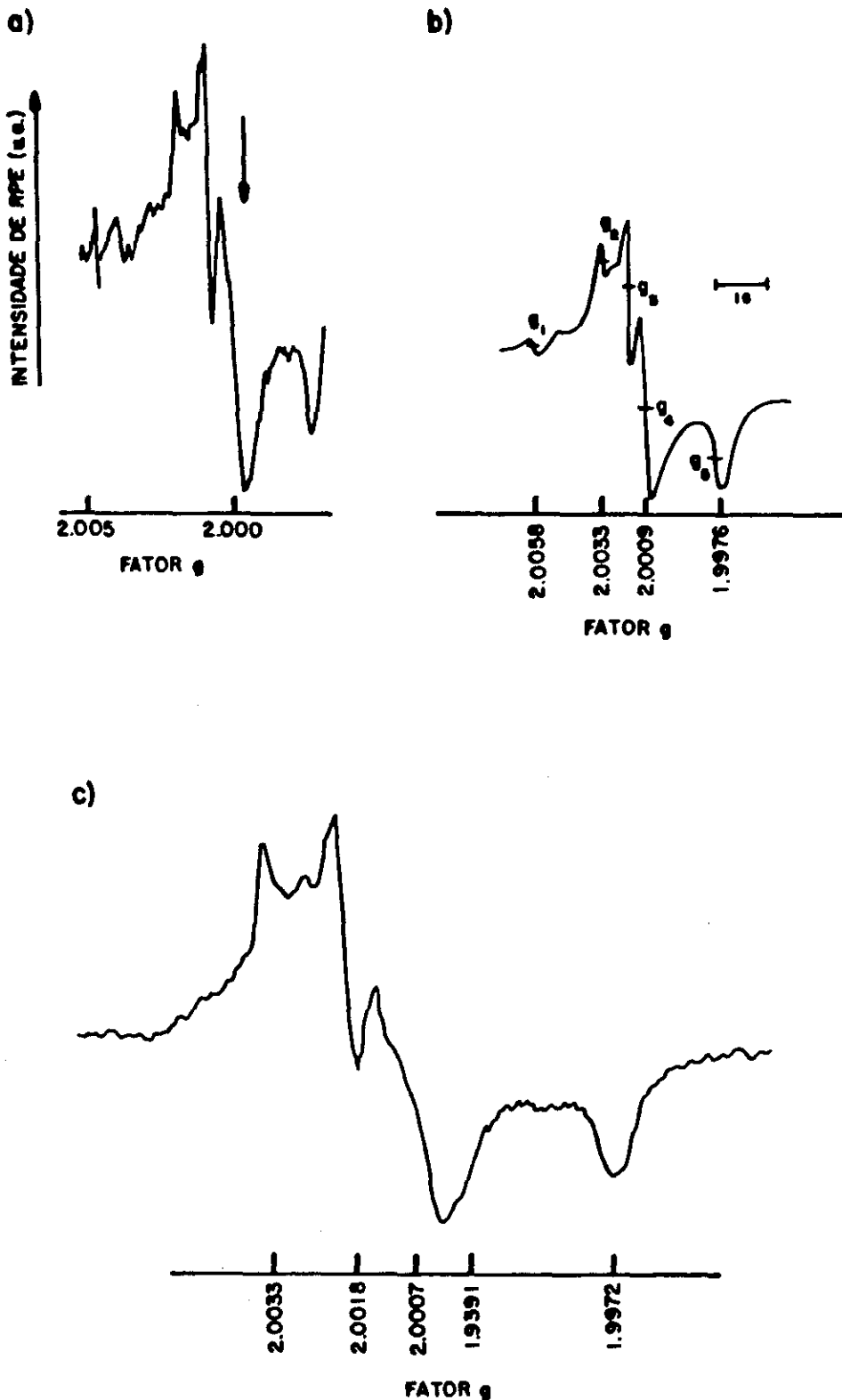


Fig. 3.4 - Espectros de RPE de amostras de aragonita.
a) Concha aragonítica estudada por Skinner (1989)⁽²³⁾. b) Concha aragonítica estudada por Hütt e Jaek (1989)⁽²⁷⁾. c) Concha aragonítica estudada neste trabalho.

3.4 - O CRESCIMENTO DO SINAL DOSIMÉTRICO COM A DOSE DE RADIAÇÃO.

A principal dificuldade para a determinação da dose equivalente (DE) diz respeito à escolha da função analítica usada na extrapolação do sinal de RPE, até o ponto de sinal nulo. Estas funções são geralmente do tipo linear^(19,23,24,28,29) e a exponencial^(20,23,29,30,31,32). Skinner (1989)⁽²³⁾ fez determinações de DE em amostras de conchas aragoníticas, com funções lineares e logarítmicas (figura 3.5). Os resultados obtidos mostram que a dose equivalente depende fortemente do tipo de função utilizada. A aproximação linear conduz a resultados aproximados para DE, quando as amostras estudadas são irradiadas com doses pequenas ($D < 0.5$ kGy). Para altas doses, a aproximação exponencial se torna necessária (figura 3.5). No capítulo 7 desta tese é apresentado um modelo analítico para a formação do sinal de RPE com a dose de radiação.

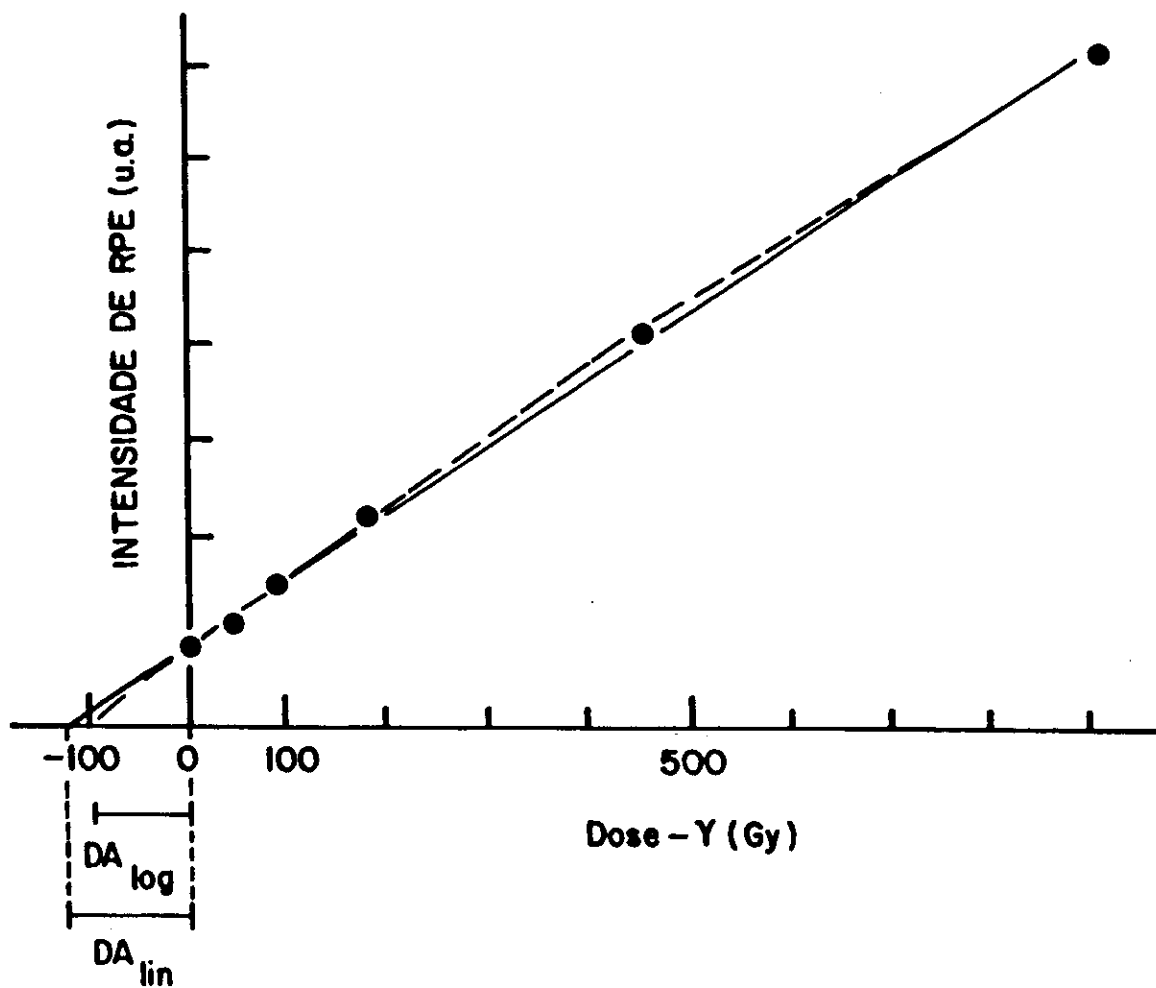


Fig. 3.5 - Determinação da dose equivalente. Linha sólida: extrapolação linear. Linha tracejada: extrapolação exponencial.

3.5 - DOSIMETRIA DE AMOSTRAS GEOLÓGICAS: DATAÇÃO POR RPE.

Uma das aplicações da dosimetria, por RPE, é na datação de materiais geológicos e arqueológicos. Nestes materiais, os defeitos paramagnéticos são produzidos pela desintegração de radioisótopos das séries do U (^{235}U , ^{238}U , ^{234}U), localizados no interior da amostra e em suas vizinhanças. A produção dos centros paramagnéticos inicia-se a partir da cristalização da amostra.

A dosimetria é realizada pelo método das doses aditivas, onde se determina a dose equivalente, DE, que, por hipótese, é igual à dose geológica acumulada na amostra.

Eventos geológicos tais como, processos de recristalização, tratamentos térmicos e de pressão podem destruir completamente os defeitos paramagnéticos criados por irradiação. Após estes eventos, a criação de centros paramagnéticos pelas radiações ionizantes é reiniciada. Para amostras que sofreram tais fenômenos, a dose equivalente será igual à dose acumulada, desde o momento da sua ocorrência.

Determinada a dose equivalente, pode-se datar a amostra geológica. Ou seja, pode-se determinar o tempo decorrido desde a última recristalização ou desde o último tratamento térmico. A idade da amostra é determinada da relação:

$$DA = \int_0^{t_0} D_0(t) dt \quad (3.1)$$

onde t é o tempo, t_0 é a idade da amostra e $D_0(t)$ é a dose de

radiação natural acumulada em um ano^(20,32).

A determinação da idade é feita escolhendo-se um valor para t_0 que satisfaça a relação (3.1). A datação por RPE apresenta vantagens sobre outras técnicas, tais como ^{14}C e $^{230}\text{Th}/^{234}\text{U}$, pelas seguintes razões:

1) Os limites de datação para carbonatos podem alcançar quase todo o Quaternário, ou seja, de $\approx 10^3$ a $\approx 10^6$ anos. Estes limites, nas técnicas do ^{14}C e do desequilíbrio das séries do U, são de $\approx 50,000$ e de $\approx 300,000$ anos, respectivamente⁽³³⁾.

2) Pode-se datar uma variedade muito grande de minerais, especialmente carbonatos.

3) O método não é destrutivo.

4) A preparação das amostras não exige tratamentos químicos complexos⁽³⁴⁾.

Um dos problemas para a datação de materiais carbonáticos situa-se na determinação da função $D_0(t)$. Dependendo do tipo de acumulação do Urânio no material, durante o tempo geológico, esta função pode ser muito complexa. No caso mais simples, considera-se que a acumulação do urânio se dá durante a cristalização do material, e que após este momento o sistema não perde nem absorve mais radioisótopos. Para amostras antigas, onde as séries de U estão em equilíbrio, a dose acumulada $D_0(t)$ é uma constante. Caso contrário, ela varia segundo as curvas mostradas na figura 3.6.

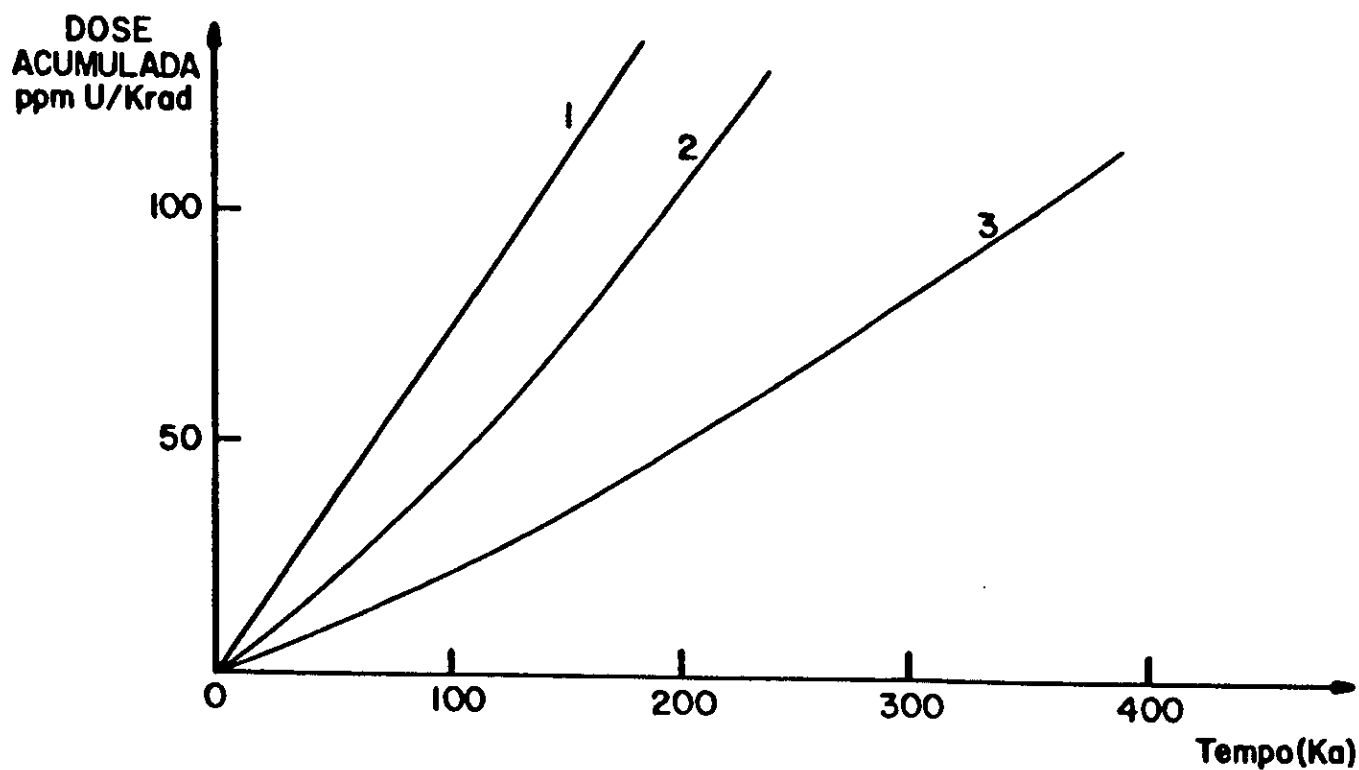


Fig. 3.6 - Variação da dose anual com o tempo⁽³⁵⁾. 1) Série radioativa do urânio em equilíbrio. 2) Caso em que somente o urânio (e nenhum dos seus descendentes) está presente em $t = 0$. 3) Acumulação linear de urânio⁽³⁶⁾.

CAPÍTULO 4

PROCEDIMENTOS E TÉCNICAS EXPERIMENTAIS

4.1 - FORMAÇÃO DA ARAGONITA.

A aragonita é uma fase cristalográfica do carbonato de cálcio (CaCO_3) que apresenta, em temperaturas e pressões normais, pouca estabilidade. A aragonita pode ser de origem mineral ou biológica.

A aragonita mineral é geralmente encontrada em formações calcárias de cavernas e grutas (espeleotemas). O seu processo de formação pode ser descrito pelas seguintes reações químicas:

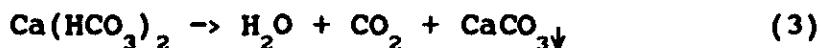
1) A água da chuva dissolve o gás carbônico (CO_2) do ar atmosférico e do solo, formando o ácido carbônico:



2) A água misturada ao ácido carbônico penetra nas fendas da rocha calcária e dissolve o carbonato de cálcio existente no solo acima da caverna, produzindo o bicarbonato de cálcio:

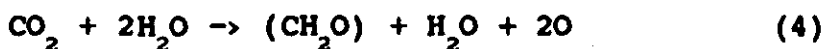


3) Ao penetrar na galeria da caverna (gotejamento), o bicarbonato de cálcio se decompõe novamente em água, CO_2 e precipita a aragonita:



As reações químicas descritas acima são as mesmas que descrevem a formação da calcita (CaCO_3 , com estrutura romboédrica). O que determina a ocorrência, de uma ou de outra fase, são as condições físico-químicas do ambiente em que se processam estas reações⁽²⁾.

As chamadas bioaragonitas resultam da reação dos subprodutos metabólicos dos organismos vivos, com os íons do meio externo. A estrutura cristalina destes precipitados é igual à daqueles produzidos inorganicamente, e sua síntese se dá a partir de reações similares às descritas anteriormente. A primeira reação química da síntese da aragonita é a que descreve a fixação do dióxido de carbono (CO_2) pelos seres vivos (bactérias e algas):



Se a redução do CO_2 ocorrer em águas que contêm o bicarbonato de cálcio, ocorre a precipitação do CaCO_3 . Ou seja:



O CO_2 pode também ser fixado na ausência de oxigênio, se ele reagir com um composto orgânico, ou um inorgânico sulfuroso, ao invés de água (reação 4); ou na ausência de luz, por bactérias nitrificantes ou ferro-oxidantes. O gás produzido pelo metabolismo das bactérias pode se difundir a uma certa distância, antes de reagir com íons metálicos no fluido externo e produzir o precipitado mineral (aragonita) ⁽³⁷⁾.

A transição de fase da aragonita para a calcita é de fácil ocorrência e pode ser descrita pelo modelo de deslocamento de Gillet e Madon (1982) ⁽³⁸⁾. A fase aragonítica pode se tornar mais estável que a fase calcítica, quando íons metálicos divalentes como Sr, Ba e Pb, substituem os íons de Ca^{2+} , ou quando moléculas grandes, como aminoácidos, se incorporam à estrutura ⁽³⁹⁾.

4.2 - ESTRUTURA DA ARAGONITA.

A célula unitária da aragonita é do tipo ortorrômbico, como mostra a figura 4.1a, e o seu grupo espacial é o Pmcn ⁽⁴⁰⁾. Os íons de cálcio e os grupos carbonatos estão dispostos em camadas pseudo-hexagonais paralelas ao plano (001) com uma sequência de camadas do tipo ABAB. Os íons de Ca são ligados a 9 átomos de oxigênio, envolvendo 2 oxigênios na extremidade de 3 grupos CO_3 (figura 4.1b). As diferenças entre a estrutura da aragonita e da calcita podem ser verificadas nas figuras 4.1 e 4.2.

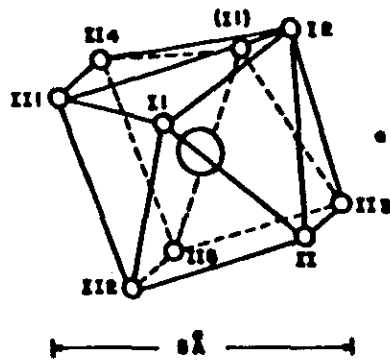
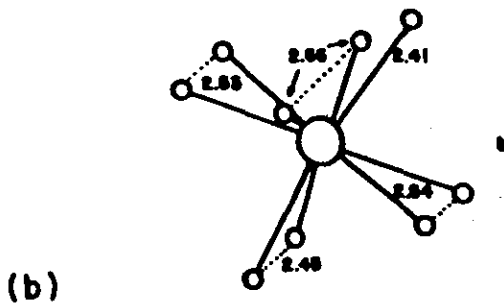
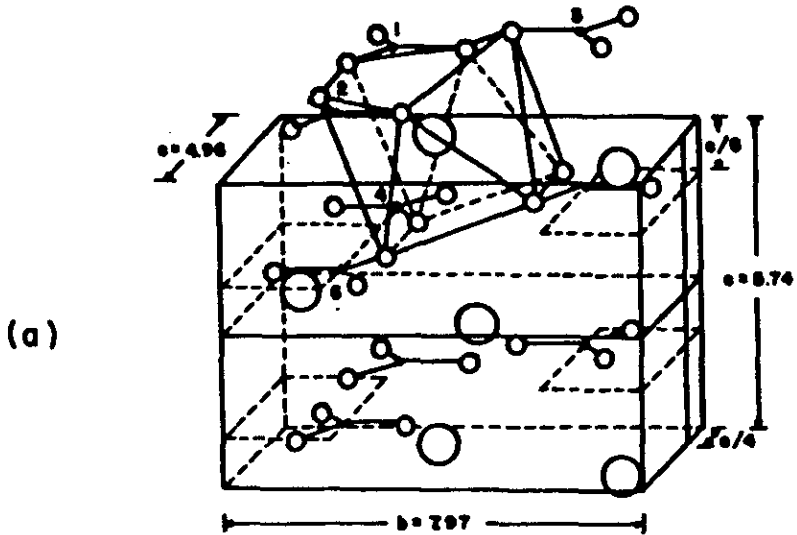
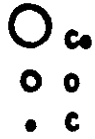


Fig. 4.1 - a) Estrutura da aragonita. b) O poliedro

CaO_9 .

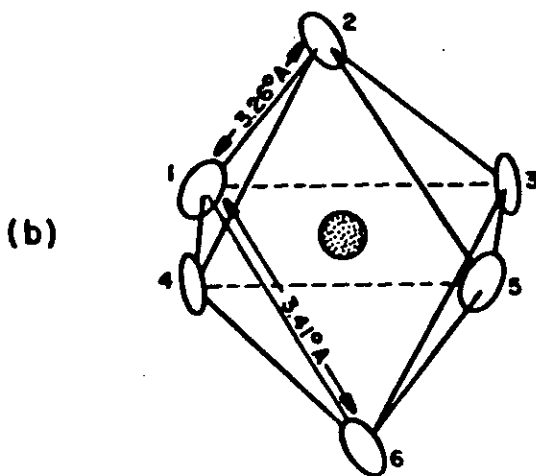
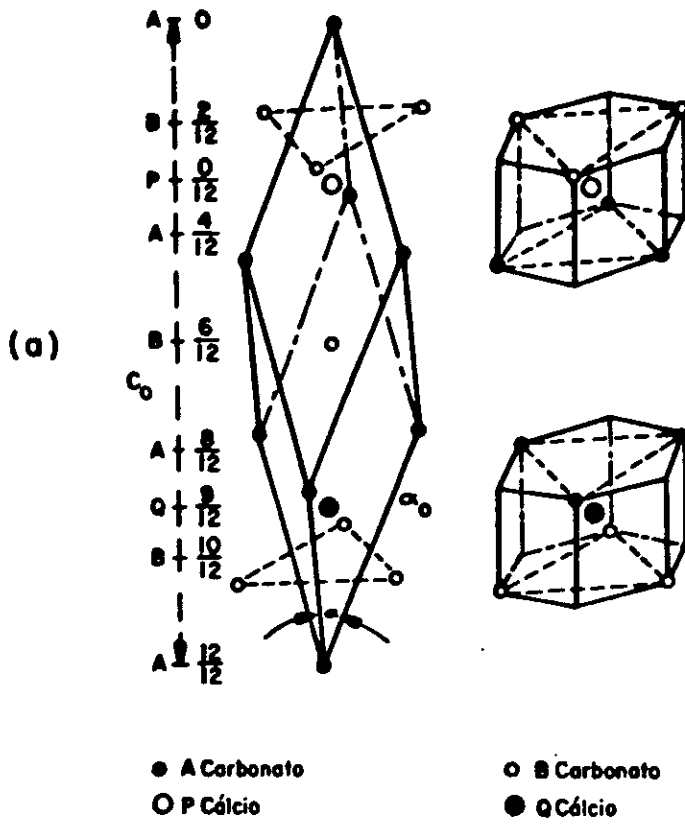


Fig. 4.2 - a) Estrutura da calcita⁽²⁾. b) O octaedro CaO_6 ⁽³⁷⁾.

4.3 - PREPARAÇÃO DAS AMOSTRAS.

Neste trabalho, foram estudadas aragonitas minerais bem cristalizadas e aragonitas de origem biológica: aragonitas de moluscos, corais e algas, de procedências e espécies variadas. Das amostras minerais, foram selecionadas as que possuíam faces de clivagem coincidentes com os planos (002). Estes planos contêm o eixo de mais alta simetria da estrutura da aragonita.

Aragonitas de moluscos, corais e algas - por serem sempre encontradas na natureza na forma policristalina - foram estudadas em pó. As amostras eram fragmentadas, limpas e pulverizadas. O pó era então peneirado, separando-se a faixa de granulometria entre $80\mu\text{m}$ e $125\mu\text{m}$, para os estudos de RPE. Todas as amostras foram analisadas por difratometria de raios-X para confirmar a presença da fase aragonítica. A amostra era, então, preparada em larga escala, dividida em alíquotas iguais de 100mg cada uma, postas em tubos de vidro e irradiadas.

Algumas amostras irradiadas apresentaram linhas de RPE características de tribodefeitos. Estas amostras foram, então, tratadas com ácido acético 0.1N, durante aproximadamente 2 min a 27°C , para eliminar os defeitos de superfície, responsáveis por tribodefeitos.

4.4 - IRRADIAÇÃO DAS AMOSTRAS.

4.4.1 - Irradiação com raios γ (^{60}Co).

Amostras de aragonita, separadas em alíquotas de 100 mg, foram irradiadas com raios γ de uma fonte de ^{60}Co (1.25MeV) do Instituto Nacional do Câncer/RJ. O irradiador possui uma eficiência de 0.4 Gy/min e as irradiações foram efetuadas a uma distância de 80 cm, entre a fonte e as amostras.

O setup, onde as amostras foram irradiadas, foi construído de acrílico, em função deste material possuir o mesmo "stopping power" que o CaCO_3 (figura 4.3). A espessura do setup mais a do tubo de vidro, onde são depositadas as amostras, foi de 5 mm, o que equivale ao build-up para raios γ de 1.25 MeV. Desta forma, assegurou-se uma irradiação homogênea e uma dose acumulada máxima, em todo o volume da amostra. A dosimetria das irradiações foi realizada pelo grupo de Física Médica do INCA-RJ e sua incerteza foi menor que 1%.

4.4.2 - Irradiação com raios γ (^{137}Cs).

As irradiações com doses acima de 2 kGy foram realizadas no irradiador de ^{137}Cs (atividade aproximada de 75 kCi) do Instituto de Pesquisas do Exército-RJ (IPEX-RJ). As amostras eram rigorosamente colocadas sempre na mesma posição, no interior do irradiador, para assegurar a reprodutibilidade

da geometria das irradiações. A dosimetria na região de irradiação foi realizada pelo Prof. Edgar O. de Jesus, COPPE-RJ, utilizando dosímetros de solução de Fricke. A taxa de dose, na região onde as amostras eram irradiadas (20 cm x 5 cm), era de 40 Gy/min \pm 0.04.

4.4.3 - Irradiação com elétrons (e^-).

As amostras de aragonita foram irradiadas com elétrons de energias 3MeV, 6MeV e 12MeV no acelerador linear do Instituto Nacional do Câncer-RJ. As irradiações foram feitas no ar com as amostras a 100 cm do canhão de elétrons.

O "Setup" utilizado nas irradiações com elétrons era constituído por um fantom de cêra, onde eram colocados os tubos de vidro, com as amostras. A deposição máxima de dose nas amostras (build-up)⁽⁴¹⁾, para cada uma das energias do feixe de elétrons, foi assegurada colocando-se placas de acrílico com espessuras variáveis, na superfície externa do fãntom. As taxas de dose nas amostras foram de 2.16 Gy/min \pm 0.03, 3.22 Gy/min \pm 0.03 e 3.23 Gy/min \pm 0.03 para as energias de 3 MeV, 6 MeV e 12 MeV, respectivamente.

FANTON - Vista lateral

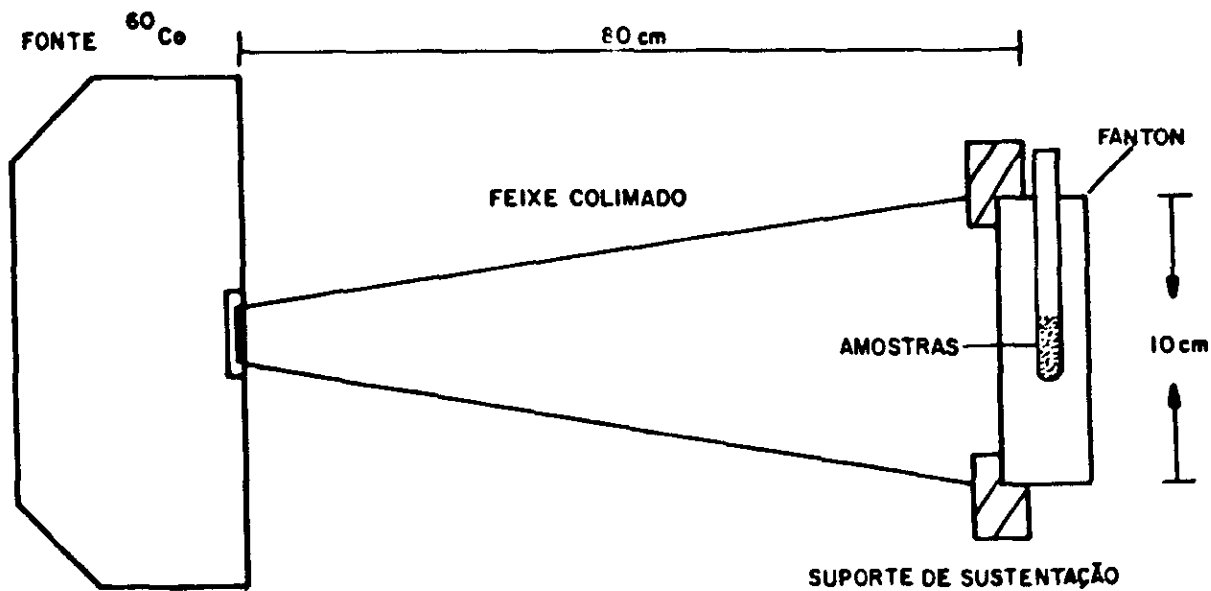
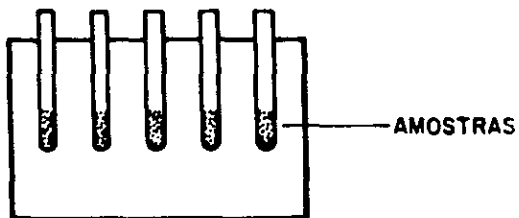


Fig. 4.3 - Diagrama das irradiações com raios γ de uma fonte de ^{60}Co .

4.5 - MEDIDAS DE RPE.

As medidas de RPE foram realizadas no espectrômetro E-9 Varian do CBPF equipado com banda-X e cavidade dupla, que opera no modo TE_{102} . Este equipamento sofreu modificações em relação ao projeto original. O diagrama de blocos do novo sistema é mostrado na figura 4.4.

O sistema de detecção em fase e amplificação do sinal do espectrômetro original foi substituído por um amplificador Lock-in EGG, modelo 5206. Um microcomputador do tipo IBM-PC foi incorporado ao sistema, para fazer a aquisição e o tratamento digitais do sinal, na saída do Lock-in. Estas modificações aumentaram enormemente a sensibilidade do espectrômetro de RPE.

As propriedades dosimétricas e a estabilidade térmica das espécies paramagnéticas criadas por irradiação, em aragonitas, foram estudadas utilizando-se amostras em pó. A reprodutibilidade nas medidas da intensidade do sinal de RPE foi mantida dentro de um desvio máximo de 5%. Para isto, tomou-se as seguintes precauções:

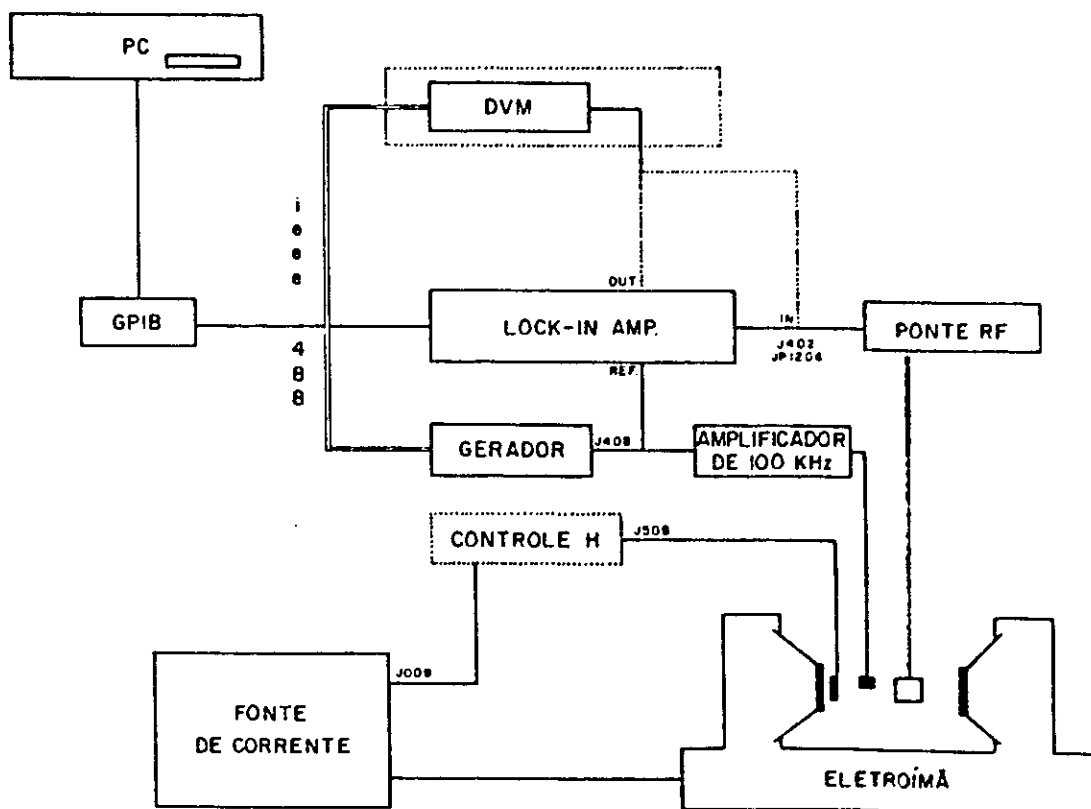
- 1) As medidas de RPE foram feitas com as amostras em alíquotas de 100 mg.
- 2) A granulometria do pó foi sempre mantida entre 80 e 125 μm .
- 3) As amostras eram colocadas na cavidade ressonante sempre na mesma posição⁽²⁾.

Medidas de RPE, entre 77K e 300K, foram feitas com o auxílio de um criostato de fluxo de N_2 líquido.

Variações angulares dos fatores g, entre 87K e 300K,

com monocristais de aragonita, foram realizadas em um criostato equipado com um goniômetro. O campo magnético e a frequência das microondas eram monitorados com um gaussímetro Systron Donner, modelo 3193, e um frequencímetro Systron Donner, modelo 6054D.

Medidas de banda Q foram feitas no espectrômetro Bruker, modelo ESP-420, do Instituto de Física da UFRJ.



DESCRIÇÃO DOS CONECTORES:

- IEEE - 488 - Barramento de comunicação GPIB (General Purpose Interface Bus)
- J009 - Controle da fonte de corrente do eletroímã
- J402 - Entrada de sinal do Amplificador Lock-in
- JP1206 - Saída de sinal da ponte de micro-ondas
- J408 - Modulação da cavidade
- J508 - Sensor Hall

Fig. 4.4 - Diagrama de blocos do novo sistema de aquisição de dados do espectrômetro de RPE do CBPF.

CAPÍTULO 5

A IDENTIFICAÇÃO DAS ESPÉCIES PARAMAGNÉTICAS CRIADAS POR IRRADIAÇÃO EM MATERIAIS ARAGONÍTIOS: A INTERPRETAÇÃO DO ESPECTRO DE PÓ DE BIOARAGONITAS

5.1 - INTRODUÇÃO.

O uso de materiais carbonáticos (calcíticos e aragoníticos) na dosimetria e na datação, por RPE, foi sugerida por Ikeya (1975) ⁽²⁾. Até meados da década de 80, a maioria das determinações de dose acumulada, em carbonatos, foram realizadas, sem que os espectros de RPE destes materiais fossem bem conhecidos. Os valores da dose acumulada e idades obtidos com diferentes sinais de RPE ^(5, 22, 24, 26, 28, 29, 30, 42) foram, muitas vezes, concordantes com resultados de outras técnicas ^(33, 34). Entretanto, muitos trabalhos apresentaram resultados muito diferentes do esperado ^(21, 22). Estas divergências levaram muitos pesquisadores da área a concentrar suas investigações, no conhecimento mais detalhado das espécies paramagnéticas criadas por irradiação, em aragonitas ^(32, 43, 44, 45).

Apesar dos esforços realizados, pouco se conhece

sobre a natureza das espécies criadas por irradiação nestes materiais e de seus mecanismos de produção e estabilização (39,43,45,46,47,48). Além disto, não existem na literatura estudos sistemáticos sobre a reprodutibilidade do espectro de RPE, em amostras de aragonitas de procedências e origens diferentes. A condição de reprodutibilidade do sinal marcador de dose é imprescindível, para que o mineral possa ser usado na dosimetria por RPE.

Neste capítulo, interpreta-se o espectro de pó de bioaragonitas irradiadas e verifica-se a reprodutibilidade do espectro, em amostras de diferentes procedências e espécies.

5.2 - ESPECTROS DE RPE DE ARAGONITAS DE ORIGEM BIOLÓGICA.

Os espectros de pó das conchas marinhas aragoníticas (CH 1 e CH 2) irradiadas com raios γ , de uma fonte de ^{60}Co , são mostrados na figura 5.1. Sinais de RPE superpostos são observados na região de $g = 2.0$.

A identificação das espécies paramagnéticas, presentes nestes espectros, foi feita com o auxílio de experiências i) de variação das linhas de RPE com a potência de microondas, ii) de abaixamento da temperatura da amostra e iii) com medidas em banda-Q.

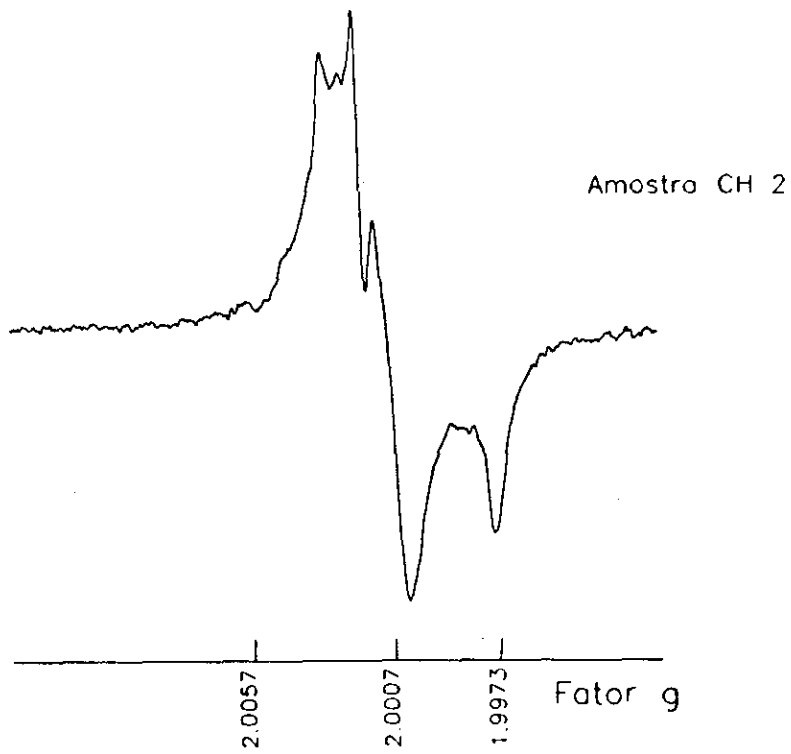
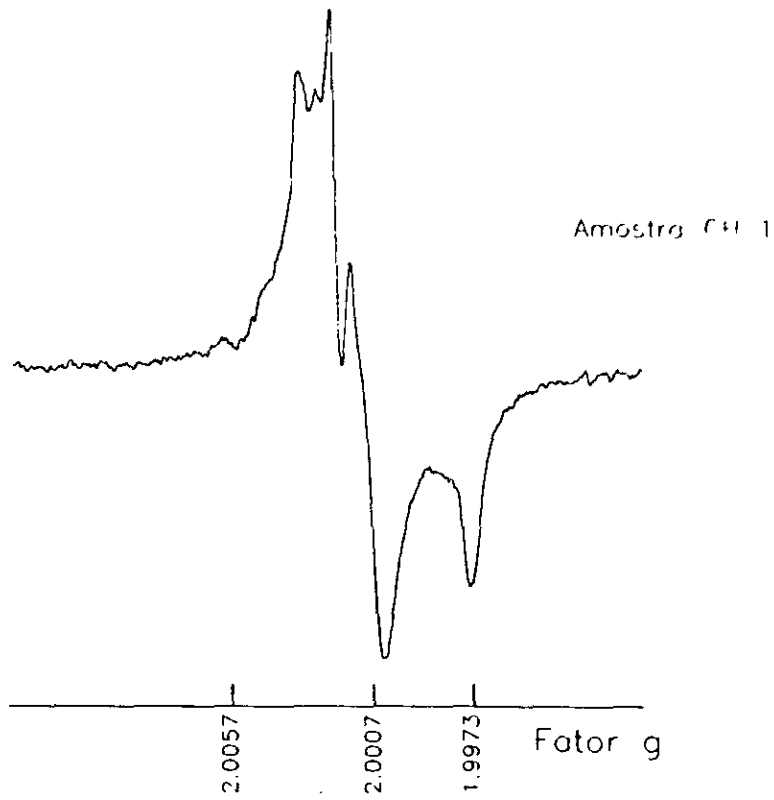


Fig. 5.1 - Espectros de pó das amostras de conchas marinhas CH1 e CH2. Frequências de microondas de 9.5 GHz, potência de 5 mW.

5.2.1 - Comportamento das linhas do espectro de pó com a potência de microondas.

As figuras 5.2a e 5.2b mostram a variação da intensidade, pico a pico, das linhas em $g = 2.0057$, $g = 2.0032$, $g = 2.0025$, $g = 2.0018$, $g = 2.0014$, $g = 2.0007$ e $g = 1.9973$, com a potência de microondas. As linhas $g = 2.0057$ e $g = 2.0007$ têm um comportamento com a potência bem diferenciado das demais. Estes sinais saturam em potências maiores que 20 e 60 mW, respectivamente, enquanto os demais sinais saturam em 5 mW.

Este comportamento sugere que os sinais em $g = 2.0007$ e em $g = 2.0057$ estão associados a duas espécies isotrópicas, que serão denominadas de A e D, respectivamente.

A espécie A também é observada em amostras de calcitas irradiadas⁽⁴⁹⁾. Ela têm sido proposta e utilizada para datação e dosimetria, por RPE, de materiais carbonáticos^(24,28,29,30,31).

Até o momento, não existe uma interpretação definitiva sobre a natureza desta espécie paramagnética. Ikeya e Debuyst^(50,51) atribuem este centro a radicais CO_2^- , providos de movimentos de rotação⁽⁴⁴⁾ e estabilizados por moléculas de água^(39,46,48).

A espécie D é eventualmente observada em calcitas irradiadas. Devido ao seu crescimento com o aquecimento, em amostras de calcitas, autores como Grún e DeCanniére (1984)⁽²²⁾ e Barabas (1992)⁽⁴⁵⁾ atribuíram esta espécie a radicais orgânicos e a grupos SO_2^- , respectivamente. Os grupos SO_2^- seriam formados da termólise dos radicais SO_3^- . No entanto, estas duas

interpretações podem ser questionadas pelo fato de que este sinal está presente nos espectros de RPE de calcitas sintéticas puras, conforme observado por Barabas et al (1989) (47).

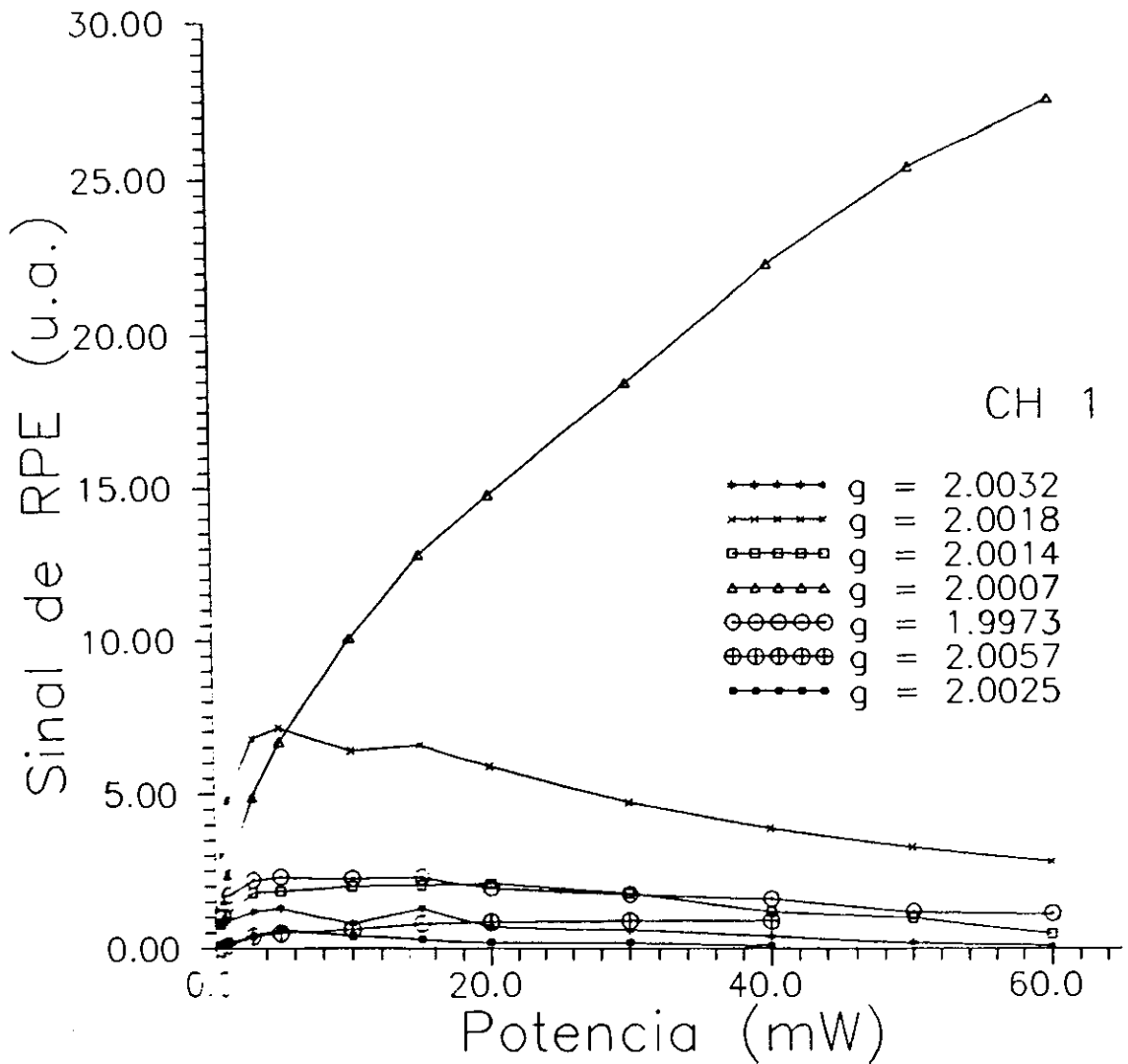


Fig. 5.2a - Variação da intensidade dos sinais de RPE com a potência de microondas. Amostra CH 1.

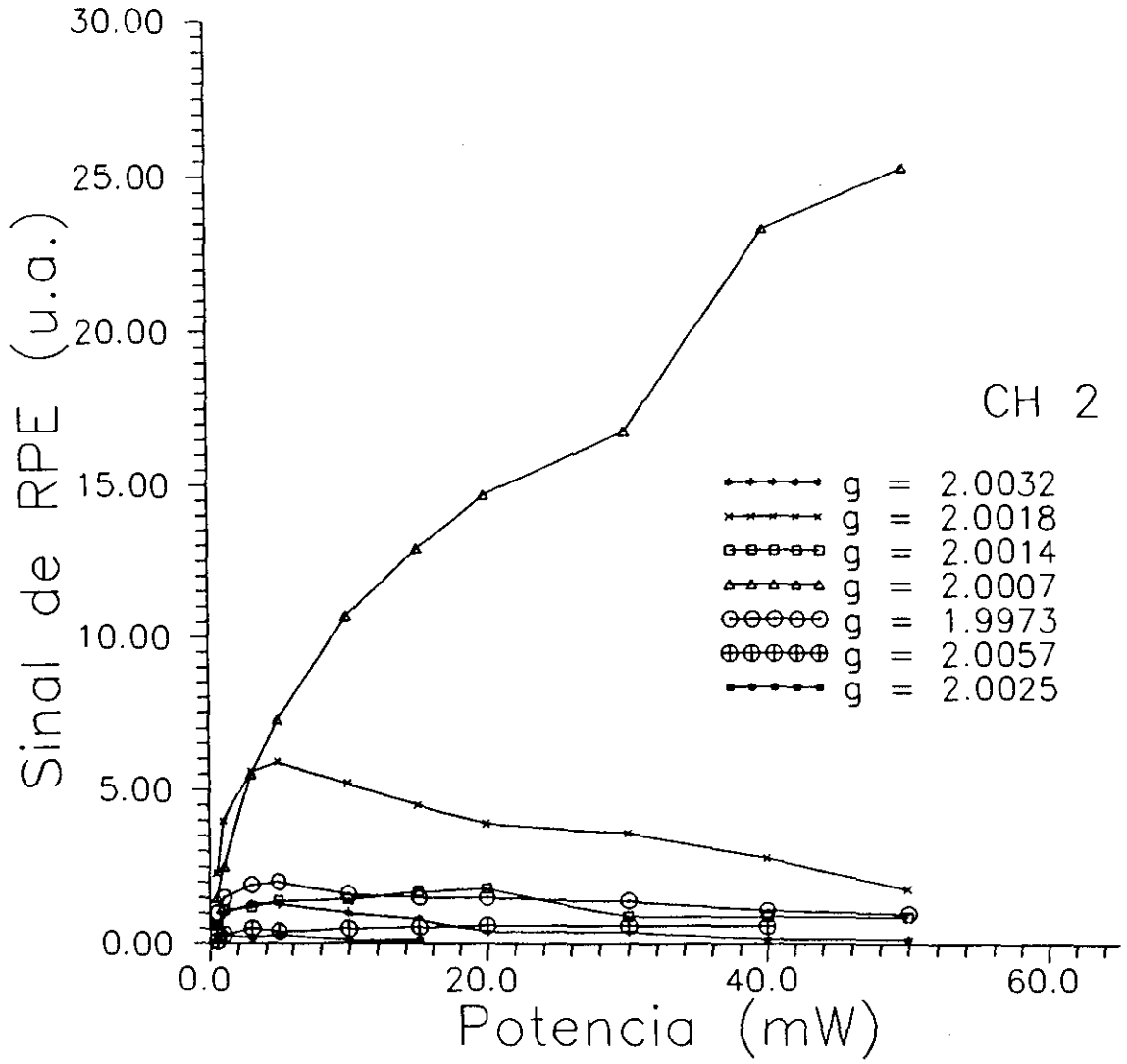


Fig. 5.2b - Variação da intensidade dos sinais de RPE com a potência de microondas. Amostra CH 2.

5.2.2 - Experiências de abaixamento da temperatura da amostra.

Espectros da amostra CH 1 foram obtidos entre 300K e 100K (figura 5.3). Observa-se que os sinais em $g = 2.0057$, $g = 2.0032$, $g = 2.0018$ e $g = 2.0014$ diminuem de intensidade, neste intervalo de temperatura. A linha isotrópica $g = 2.0007$ cresce entre 290K e 270K, para decrescer posteriormente. Abaixo de 200K, esta linha não é mais observada. O decaimento das linhas de RPE, com o abaixamento da temperatura, pode ser explicado pela variação da saturação das mesmas com o resfriamento da amostra (43).

A 100K observa-se somente duas linhas largas, características de um espectro com simetria axial ($g_1 \approx 2.0017$ e $g_{//} = 1.9973$) - ou com simetria ortorrômbica com $g_1 = 1.9973$ e $g_2 \approx g_3$.

As modificações do espectro de RPE com o abaixamento da temperatura da amostra indicam que:

1) A linha em $g = 2.0007$ está associada a uma espécie isotrópica.

2) O espectro de pó é constituído por uma superposição de linhas estreitas e um espectro largo pertencente a uma espécie com simetria axial ou ortorrômbica.

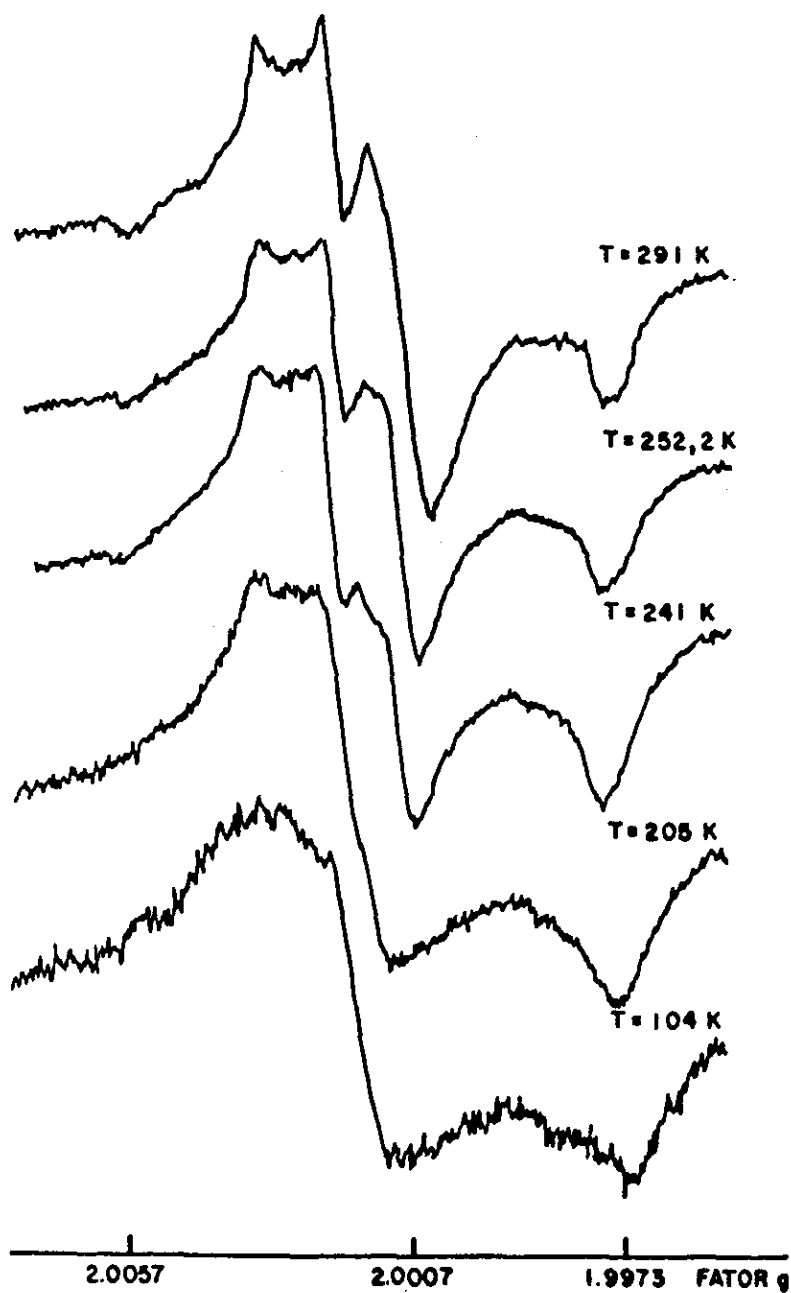


Fig. 5.3 - Variação do espectro de pó com o abaixamento da temperatura da amostra CH 1.

5.2.3 - Espectros de pó em banda-Q (35 GHz).

Os espectros das conchas aragoníticas (CH 1 e CH 2), das conchas calcíticas (RS 5 e RS 21) e de uma alga aragonítica (RS 22), obtidos a 35 GHz, são mostrados nas figuras 5.4 e 5.5. A linha isotrópica em $g = 2.0007$ (espécie A) está completamente resolvida, nos espectros das amostras CH 1, CH 2 e RS 22. A sua largura de linha é de 1.1 G.

O espectro largo ($g_1 = 1.9973$, $g_2 \approx 2.0017$) observado em banda-X, à 100K, é bem resolvido nos espectros de banda-Q, das amostras CH 1, CH 2 e RS 22. Este espectro é constituído por 3 linhas características de uma espécie paramagnética com simetria ortorrômbica e fatores g de $g_3 = 2.0032$, $g_2 = 2.0017$ e $g_1 = 1.9973$. Esta espécie será denominada de B.

Superpostas às linhas da espécie B, encontram-se linhas estreitas (amostras CH 1 e CH 2) com fatores g muito próximos aos desta espécie ($g_3 = 2.0032$, $g_2 = 2.0017$ e $g_1 = 1.9973$). Elas constituem, provavelmente, uma espécie com simetria ortorrômbica, de mesma natureza química da espécie B, mas em ambientes diferentes. Esta espécie será denominada de C. Nos espectros das amostras RS 21 e RS 5, observa-se também as linhas de uma espécie com simetria axial ($g_1 \approx 2.0034$ e $g_{//} = 2.0014$, espécie E).

Das medidas em banda-Q e das experiências descritas nos itens 5.2.1 e 5.2.2, é possível identificar cinco espécies paramagnéticas, denominadas de A, B, C, D e E que formam o espectro de pó das bioaragonitas.

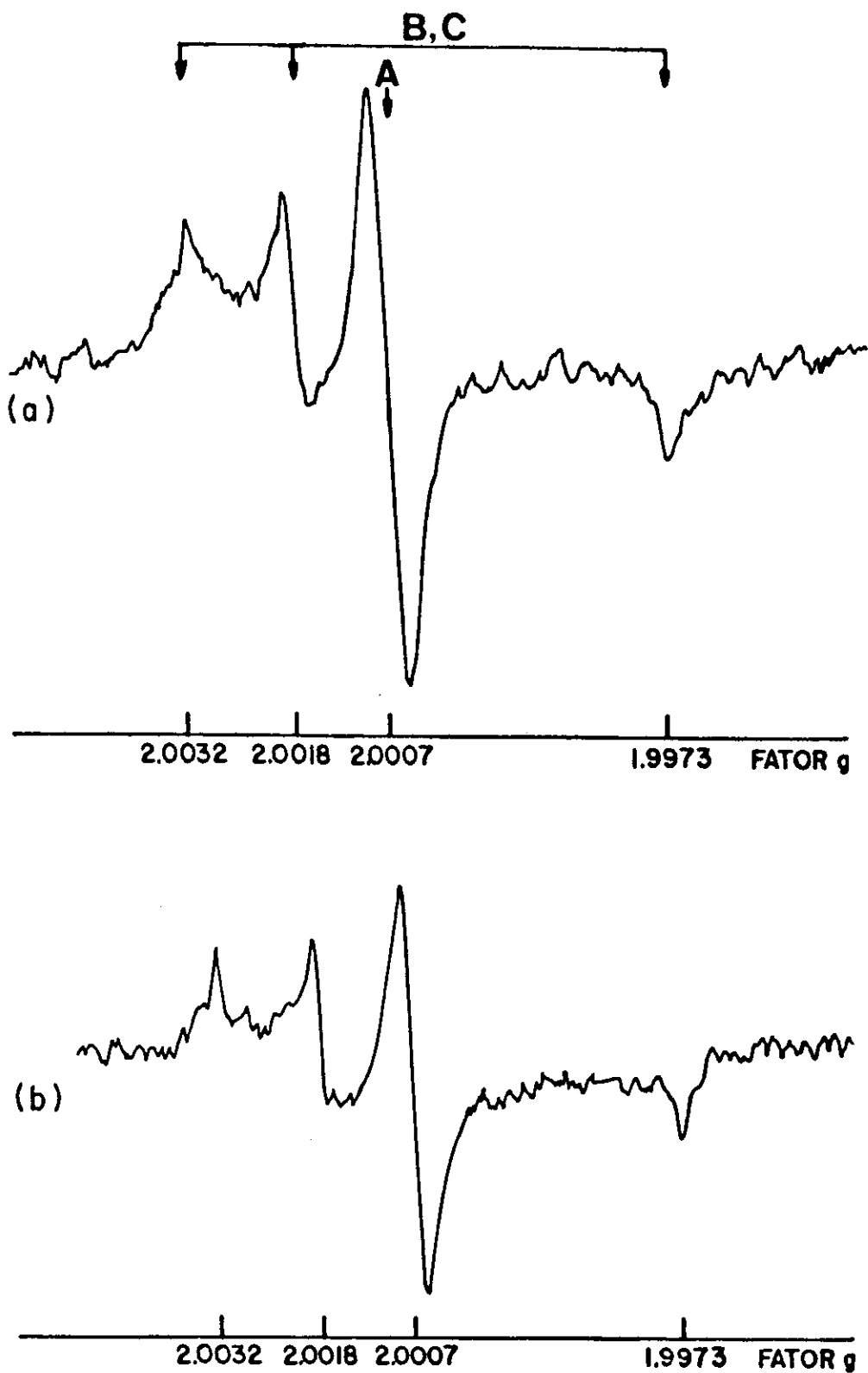


Fig. 5.4 - Espectros das amostras a) CH 1, b) CH 2 obtidos com frequências de microondas de 34.3 GHz, com a identificação das espécies A, B e C.

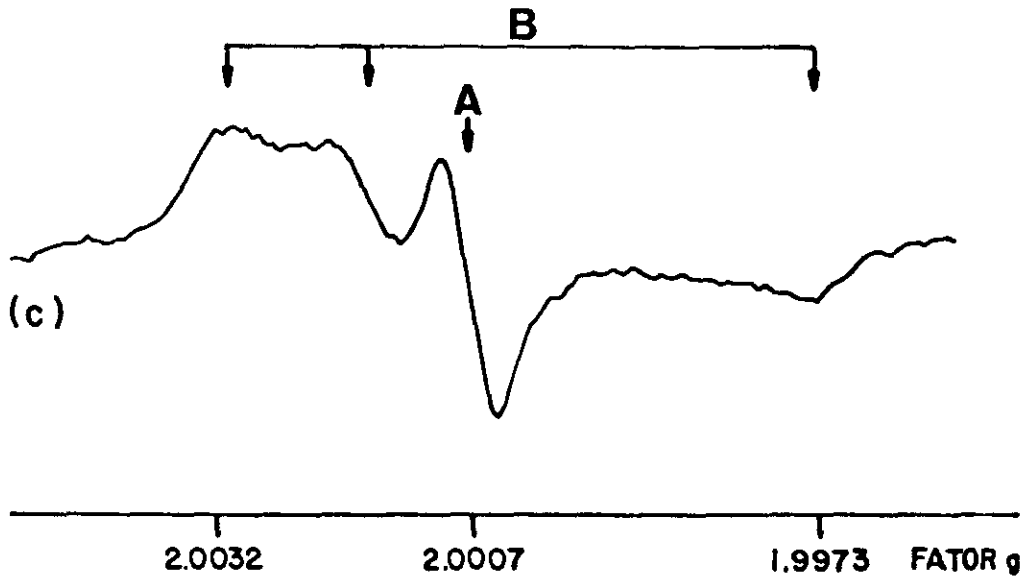
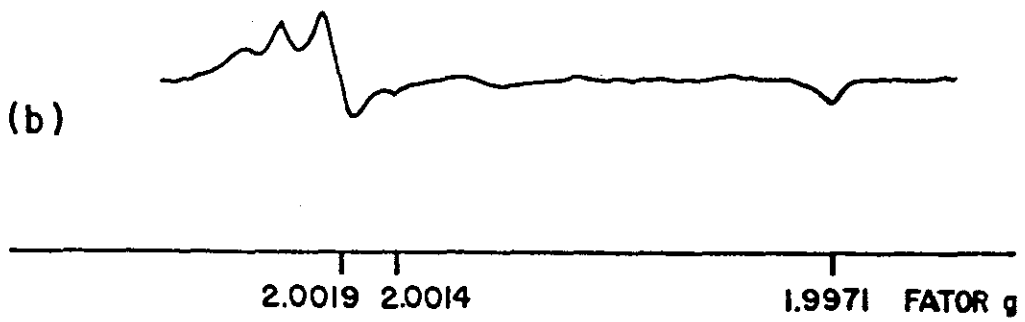
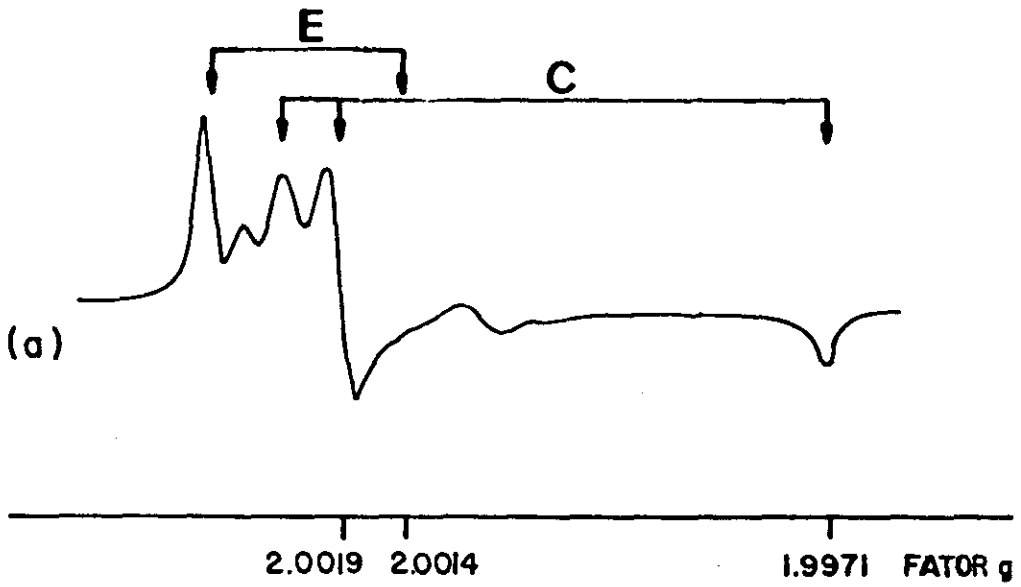


Fig. 5.5 - Espectros das amostras a) RS 5, b) RS 21, c) RS 22 obtidos com frequências de microondas de 34.3 GHz, com a identificação das espécies A, B, C e E.

5.3 - ESPECTRO DE RPE DE ARAGONITAS DE ORIGEM MINERAL.

Nesta parte do trabalho, estuda-se o espectro de RPE de monocristais de aragonitas minerais irradiadas. Este estudo visa:

- 1) Confirmar a interpretação do espectro de pó feita no item 5.2.
- 2) Localizar, na estrutura da aragonita, os sítios de algumas das espécies identificadas no item anterior.

Selecionou-se, para este estudo, monocristais de aragonita da região de Molina na Espanha (AR 1). As amostras apresentam excelente grau de cristalização, com planos de clivagem bem definidos. Estudos por difratometria de raios-X mostraram que a amostra é constituída exclusivamente de aragonita.

Variações angulares dos fatores g foram realizadas em banda-X e à temperatura ambiente, com o campo magnético H variando em planos paralelos e perpendiculares ao plano que contém o eixo principal de simetria (c), da estrutura cristalina (ver figuras 4.1 e 4.2).

As figuras 5.6, 5.7 e 5.8 mostram espectros da amostra AR 1, não irradiada em laboratório, obtidos nas posições: $\theta = 0^\circ$, $H // c$ e $\theta = 90^\circ$, $H \perp c$, nos planos paralelo e perpendicular ao plano que contém a direção c . Observa-se, que os espectros são compostos por linhas muito estreitas (largura de linha ≈ 0.2 G).

A variação das linhas com a potência de microondas (figura 5.9) sugere que o espectro é formado por, no mínimo, 4

espécies paramagnéticas, M1, M2, M3 e M4.

As amostras foram, então, aquecidas a 250°C, até a eliminação completa dos sinais de RPE e irradiadas com doses de 3 kGy, de uma fonte de ^{60}Co . As espécies M1, M2, M3 e M4 são novamente produzidas, o que indica que estes centros são produtos da irradiação. As linhas de menor intensidade, presentes no espectro das amostras naturais, não são observadas nas amostras aquecidas e reirradiadas, sugerindo que as espécies paramagnéticas a elas associadas não são criadas por irradiação.

Espécie M1.

As variações angulares dos fatores g da espécie M1, figuras 5.10a e 5.10b, mostram que esta espécie possui simetria ortorrômbica com os valores principais do tensor g : $g_1 = 1.9979 \pm 0.00006$, $g_2 = 2.0017 \pm 0.00002$ e $g_3 = 2.0036 \pm 0.00007$. As direções de g_1 e g_2 são paralelas ao plano cristalográfico (002), perpendicular ao eixo c .

Os fatores g da espécie M1 são semelhantes aos dos grupos CO_2^- , observados na calcita^(6,9,49,50,52,53,54), NaHCO_2 ⁽⁵⁵⁾, formato de cálcio⁽⁵⁶⁾, KHCO_3 ⁽⁵⁷⁾, MgO ⁽⁵⁸⁾, SiO_2 ⁽⁵⁹⁾, como mostra a tabela 5.1. A espécie M1 é atribuída a grupos CO_2^- .

Trabalhos de RPE, sobre o radical CO_2^- ^(55,60), mostram que a direção de g_y (g_1 , neste trabalho) coincide com a direção da ligação O - O, a direção de g_x (g_2 , neste trabalho) coincide com a bissetriz do ângulo $\hat{\text{O}}\text{CO}$ e g_z (g_3 , neste trabalho) é

perpendicular a g_x e a g_y .

Considerando esta orientação dos fatores g , no radical CO_2^- , e o resultado das variações angulares, pode-se concluir que g_x e g_y da espécie M1, se situam no plano perpendicular a c . Este resultado indica que o carbono e os oxigênios, dos grupos CO_2^- , se localizam nos planos dos grupos CO_3^{2-} ocupando, provavelmente, os sítios destes últimos.

Espécie M2.

As variações angulares dos fatores g da espécie M2 são mostradas nas figuras 5.11a e 5.11b. Esta espécie possui simetria axial, em relação à direção c , e os valores principais do tensor g são: $g_1 = 2.0045 \pm 0.0004$ e $g_{//} = 2.0022 \pm 0.0002$.

A espécie M2 apresenta interação hiperfina com spin nuclear $1/2$, e as variações angulares das constantes hiperfinas A são mostradas nas figuras 5.12a e 5.12b. Os valores principais do tensor hiperfino A são: $A_x = 31.3 \pm 0.7$ G, $A_y = 16.2 \pm 0.3$ G e $A_z = 27.8 \pm 0.13$ G. O dublete hiperfino da espécie M2 pode ser devido a interações do elétron não emparelhado com íons ^{31}P ($I = 1/2$ e abundância natural de 100%). É conhecido que radicais fosfatos substituem com facilidade os grupos CO_3^{2-} , nos carbonatos de cálcio. Na calcita, já foram observados centros paramagnéticos do tipo PO_2^0 e $PO_2^{2-}(Z)$.

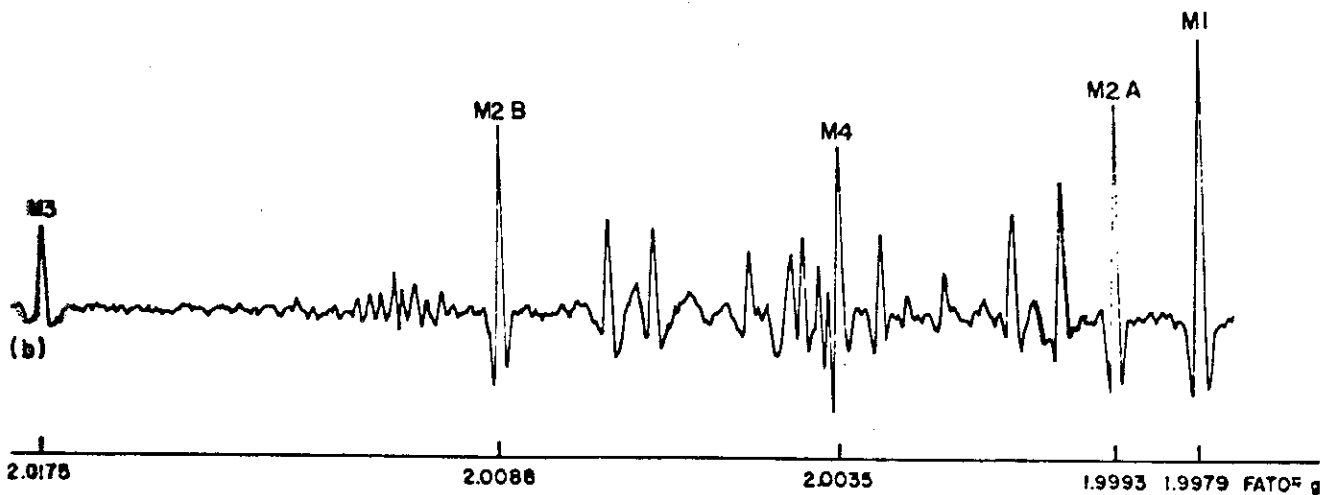
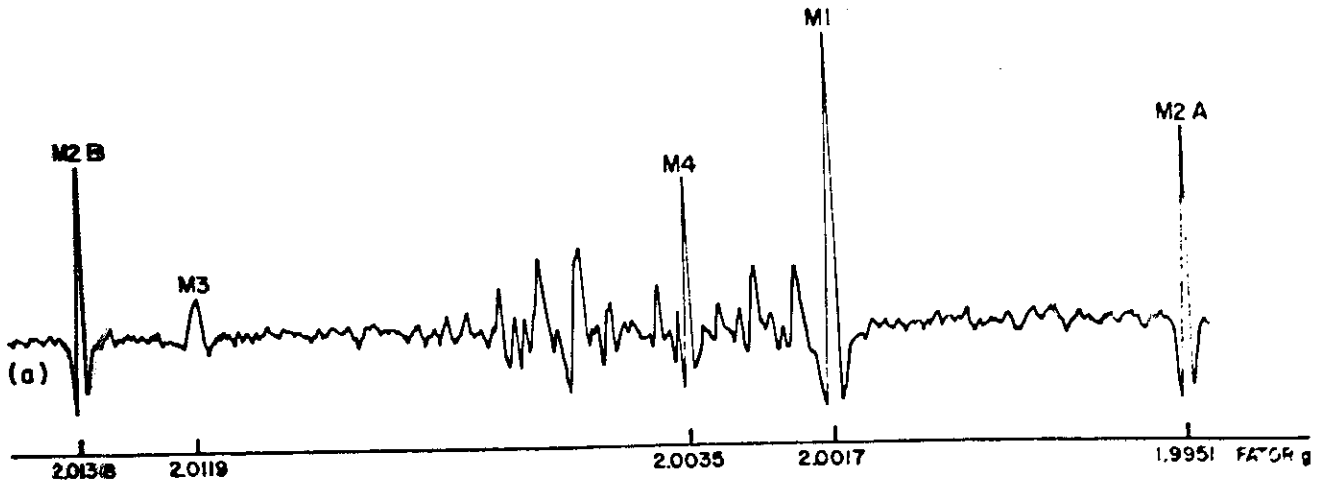


Fig. 5.6 - Espectros de RPE do monocristal de aragonita AR 1. Campo magnético H no plano perpendicular ao eixo $[0,0,1]$. $\theta = 90^\circ$. a) $\varphi = 0^\circ$, b) $\varphi = 90^\circ$.

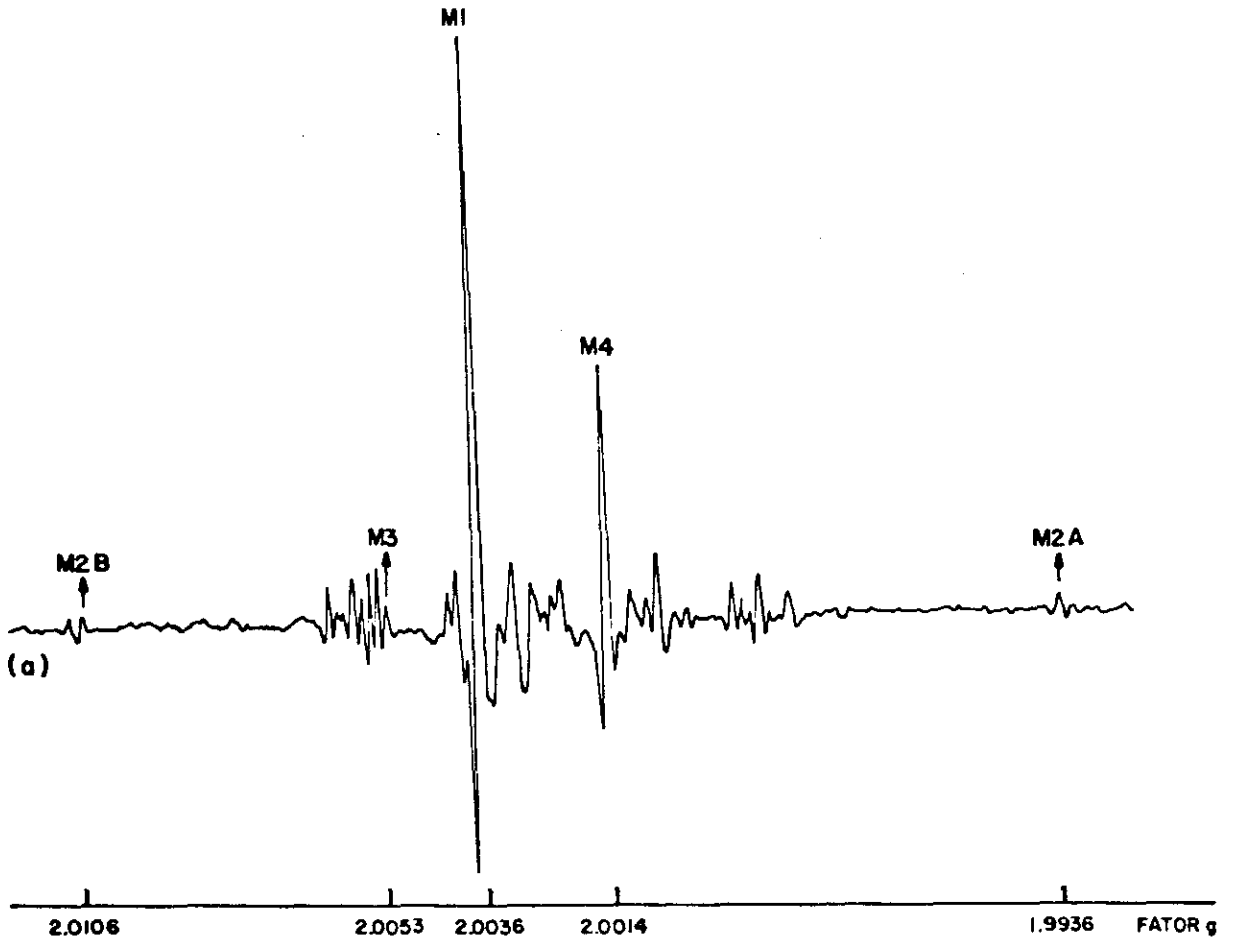


Fig. 5.7 - Espectros de RPE do monocristal de aragonita AR 1. Campo magnético H no plano paralelo ao eixo $[0,0,1]$. $\theta = 0^\circ$.

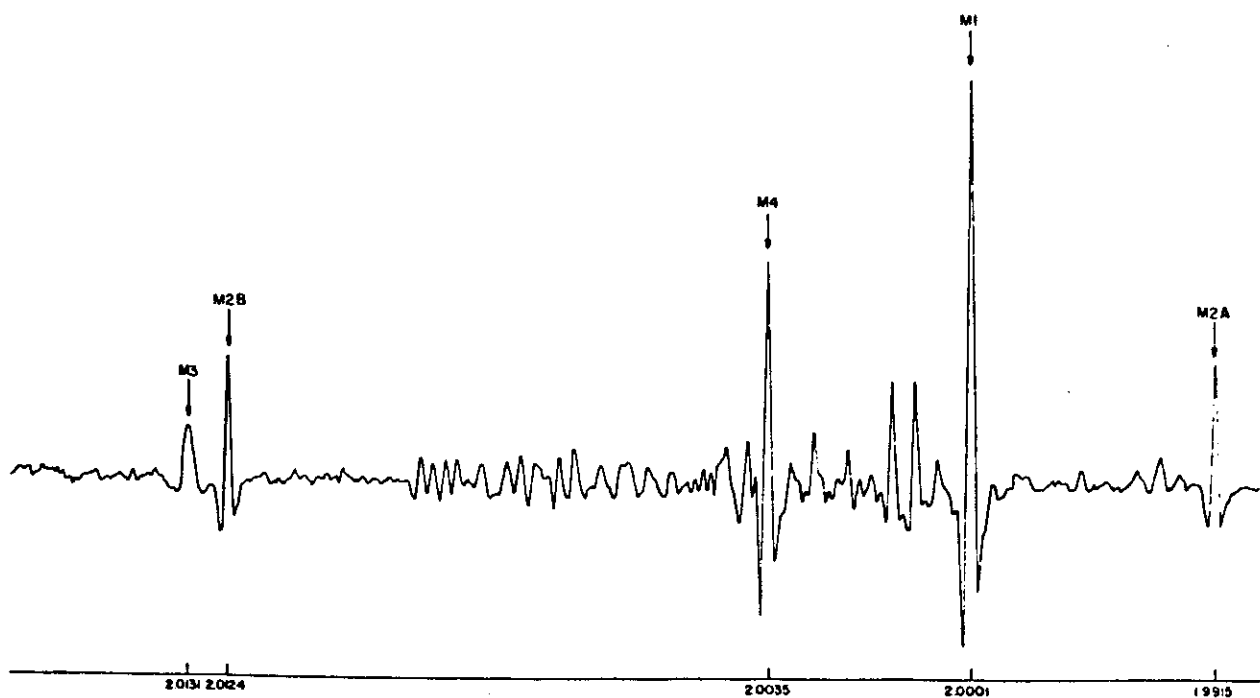


Fig. 5.8 - Espectros de RPE do monocristal de aragonita AR 1. Campo magnético H no plano paralelo ao eixo $[0,0,1]$. $\theta = 90^\circ$.

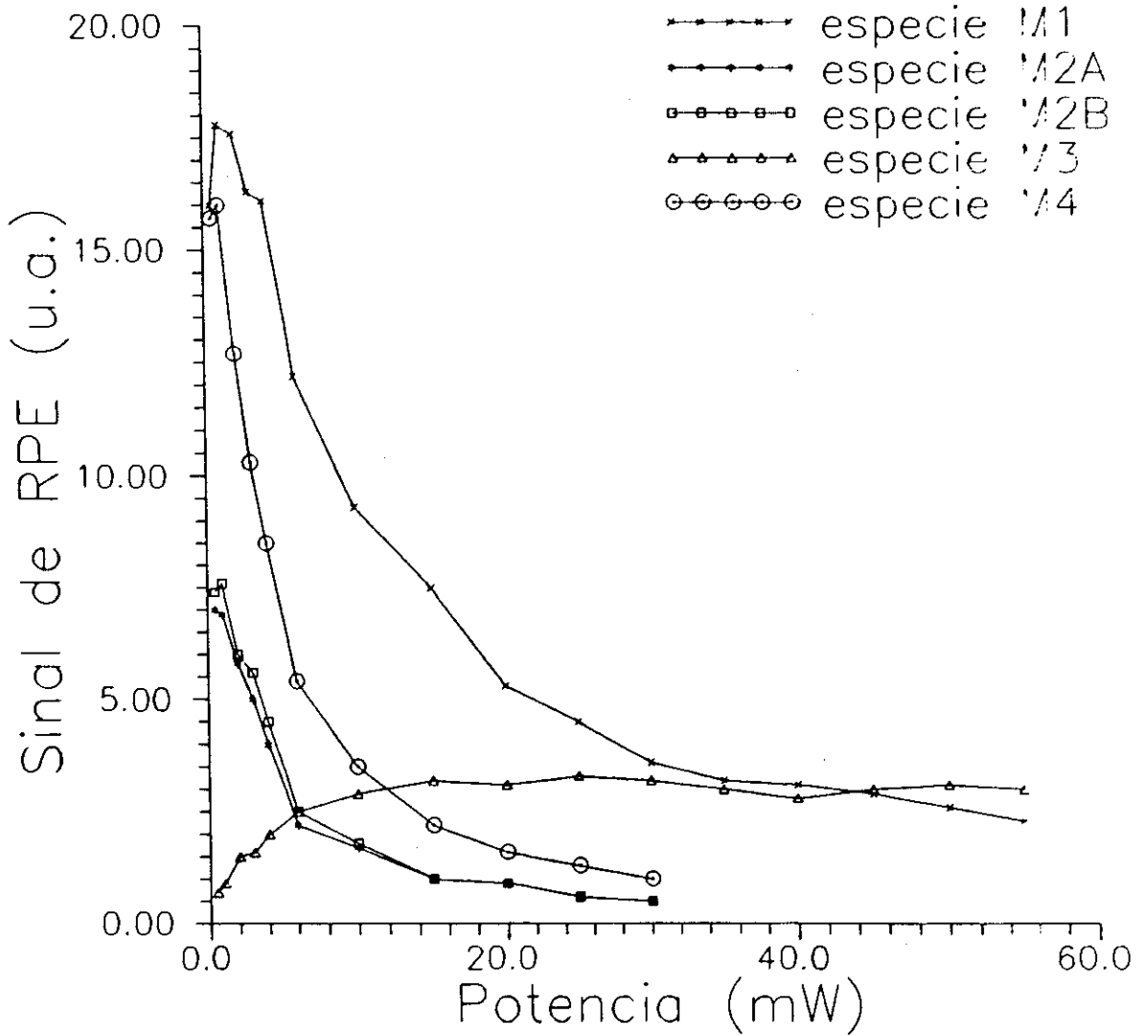


Fig. 5.9 - Variação das intensidades dos sinais das espécies M1, M2, M3 e M4 com a potência de microondas.

Material	g_x	g_y	g_z	Ref.
Aragonita	2.0017	1.9979	2.0036	n. t.
Calcita (300K)	1.9994	1.9994	2.0032	(52)
Calcita (77K)	2.0032	1.9973	2.0016	(54)
NaHCO_2	2.0032	1.9975	2.0014	(55)
Formato de Ca	2.0028	1.9972	2.0018	(56)
KHCO_3 (CO_2)	2.0031	1.9971	2.0012	(57)
HgO	2.0029	1.9974	2.0017	(58)
SiO_2	2.0024	1.9975	2.0024	(59)

n. t. -> Este trabalho.

Tabela 5.1 - Radicais CO_2^- formados em diversos materiais.

Material	g_x	g_y	g_z	Ref.
Aragonita	2.0119	2.0175	2.0053	n. t.
Calcita	2.0162	2.0162	2.0051	(61)
Calcita	2.0132	2.0194	2.0055	(63)
KHCO_3	2.0086	2.0184	2.0066	(57)

n. t. -> Este trabalho.

Tabela 5.2 - Radicais CO_3^- formados em diversos materiais.

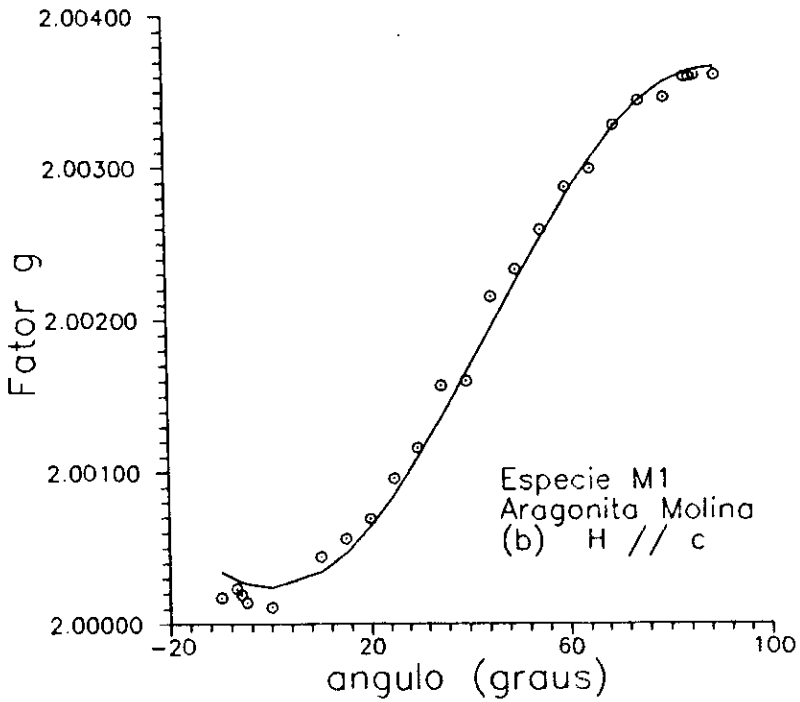
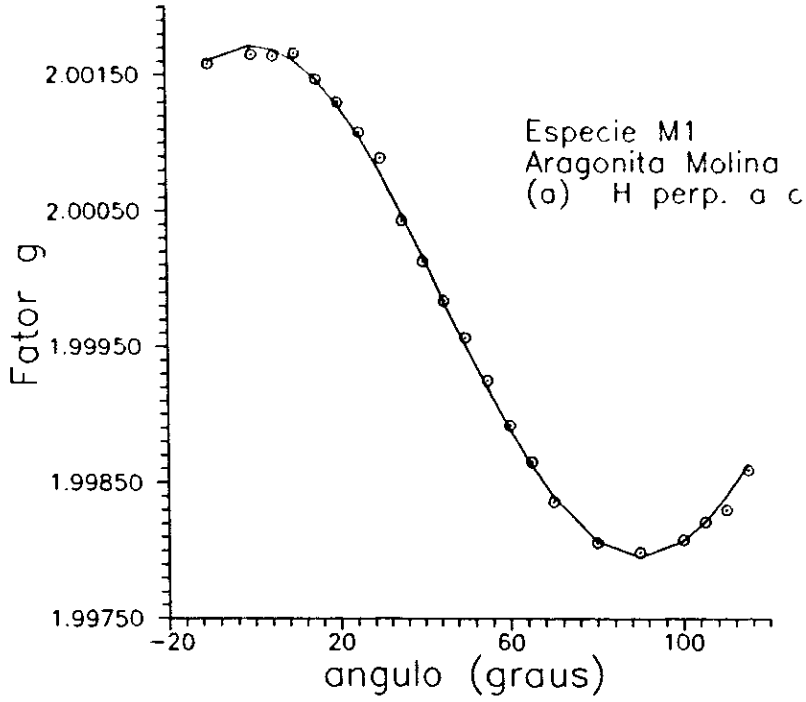


Fig. 5.10 - Variações angulares dos fatores g da espécie M1 nos planos: a) perpendicular ao eixo c , b) paralelo ao eixo c .

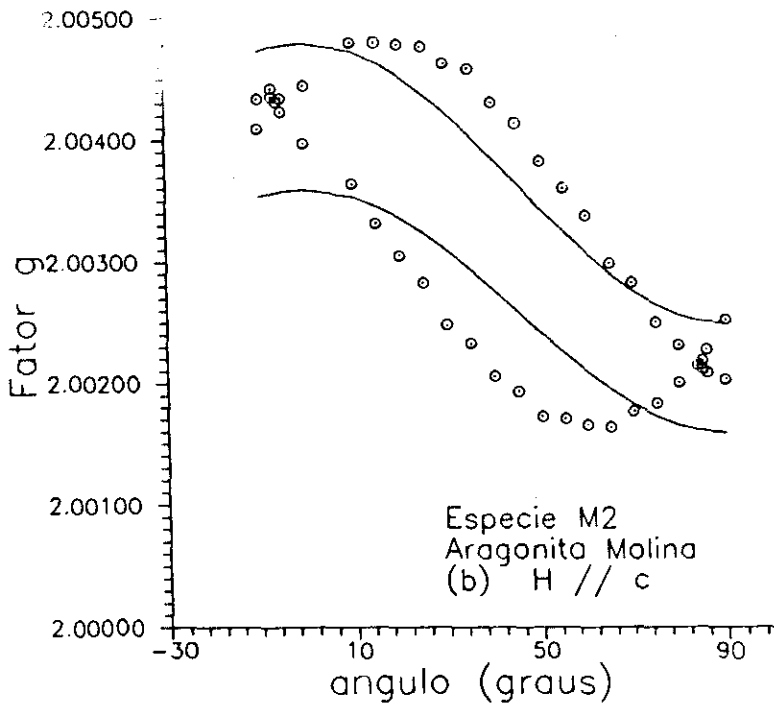
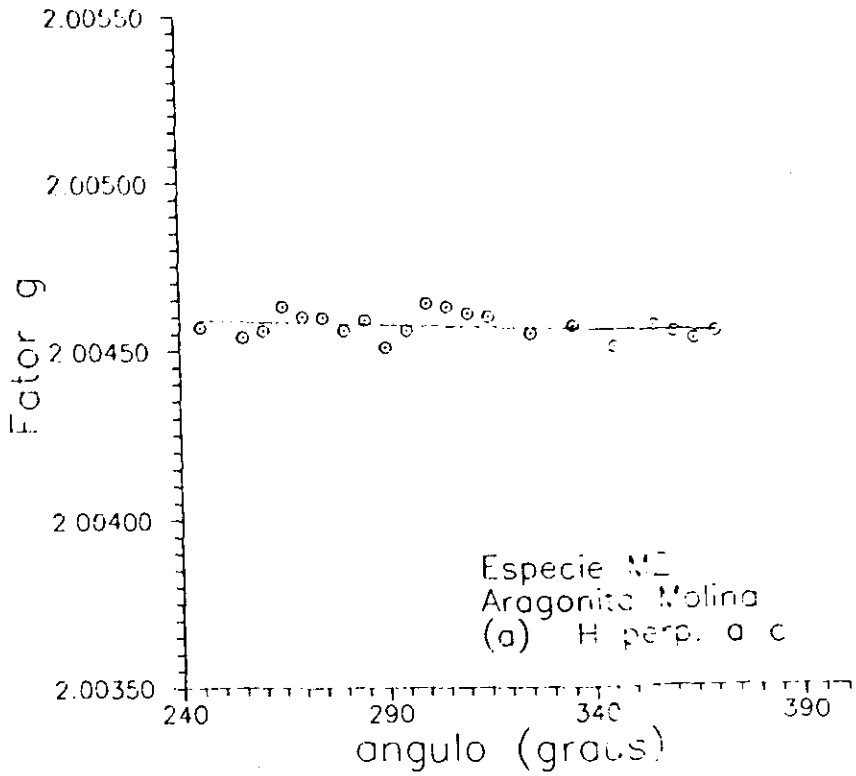


Fig. 5.11 - Variações angulares dos fatores g da espécie M2 nos planos: a) perpendicular ao eixo c , b) paralelo ao eixo c .

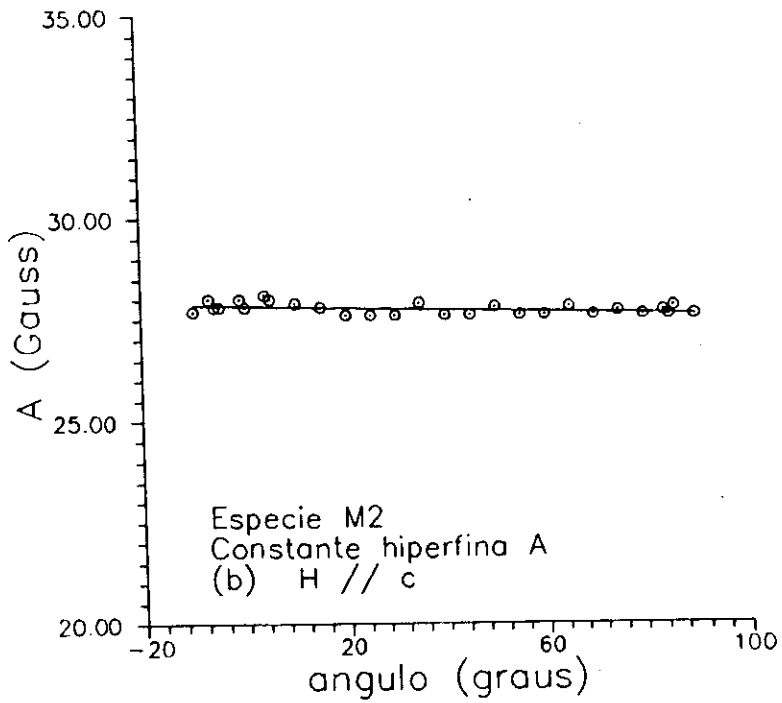
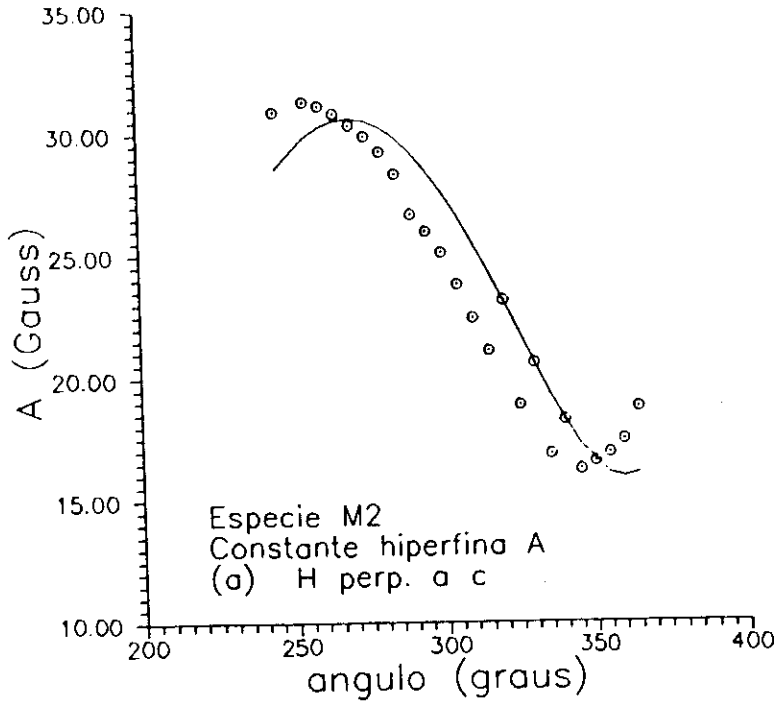


Fig. 5.12 - Variações angulares da constante hiperfina A da espécie M2 nos planos: a) perpendicular ao eixo c, b) paralelo ao eixo c.

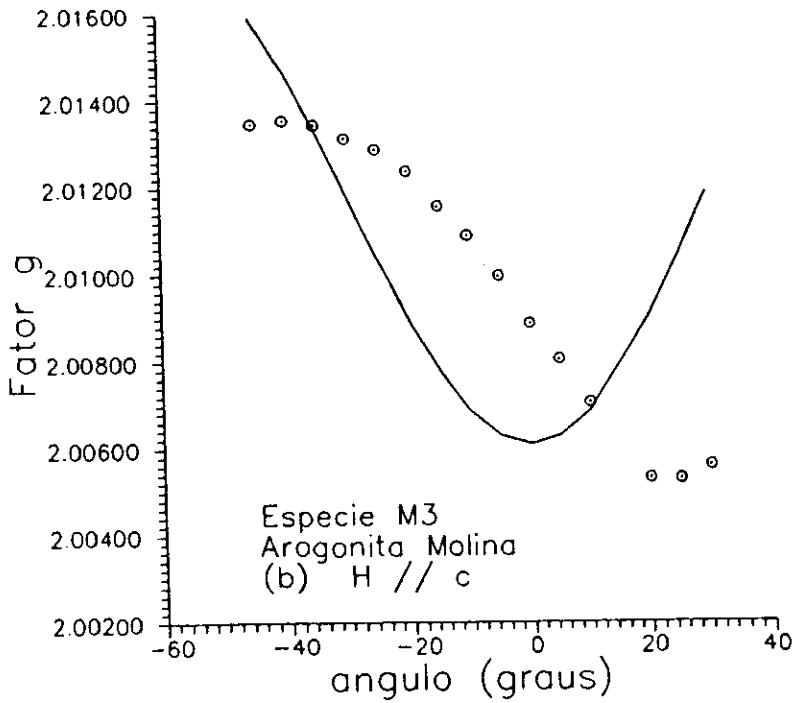
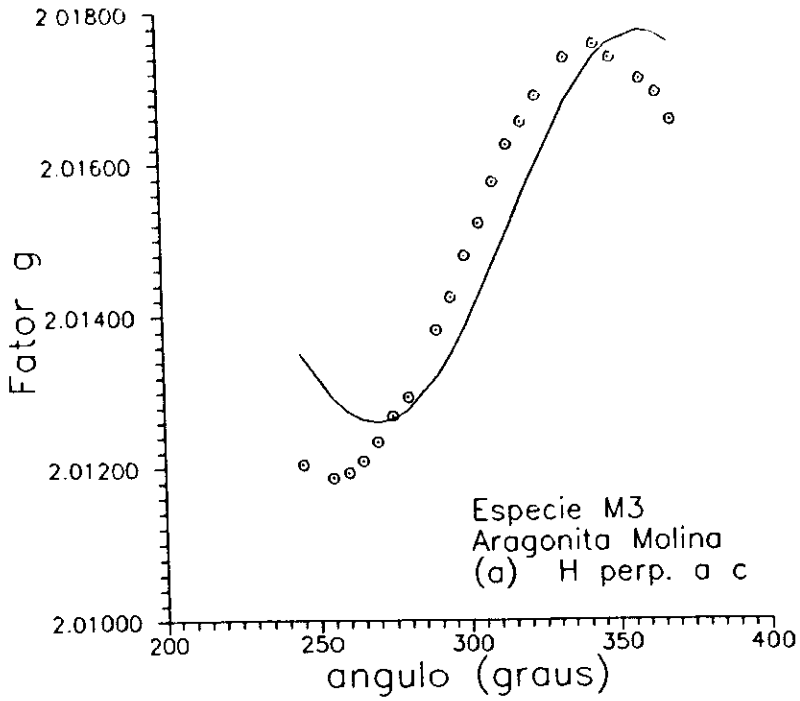


Fig. 5.13 - Variações angulares dos fatores g da espécie M3 nos planos: a) perpendicular ao eixo c, b) paralelo ao eixo c.

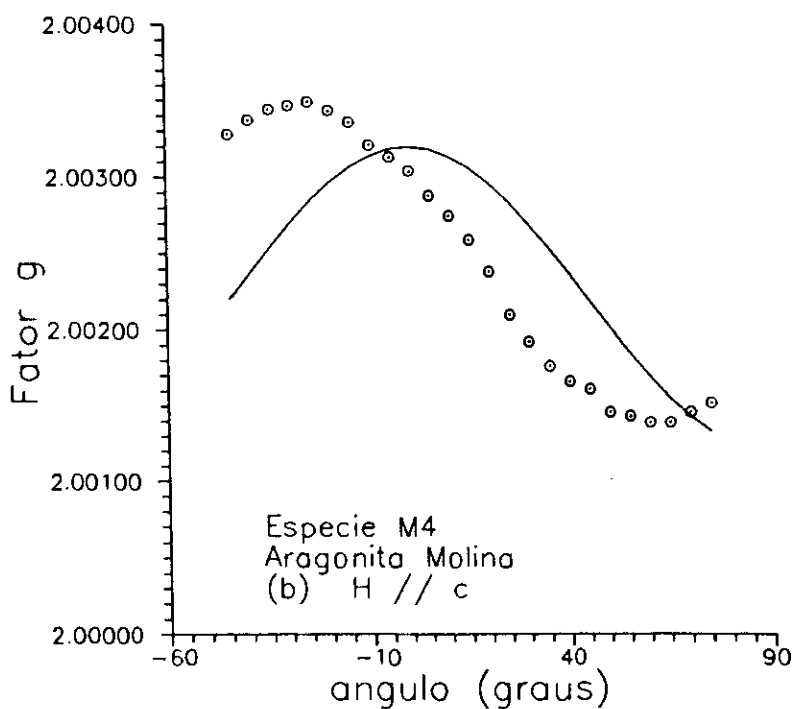
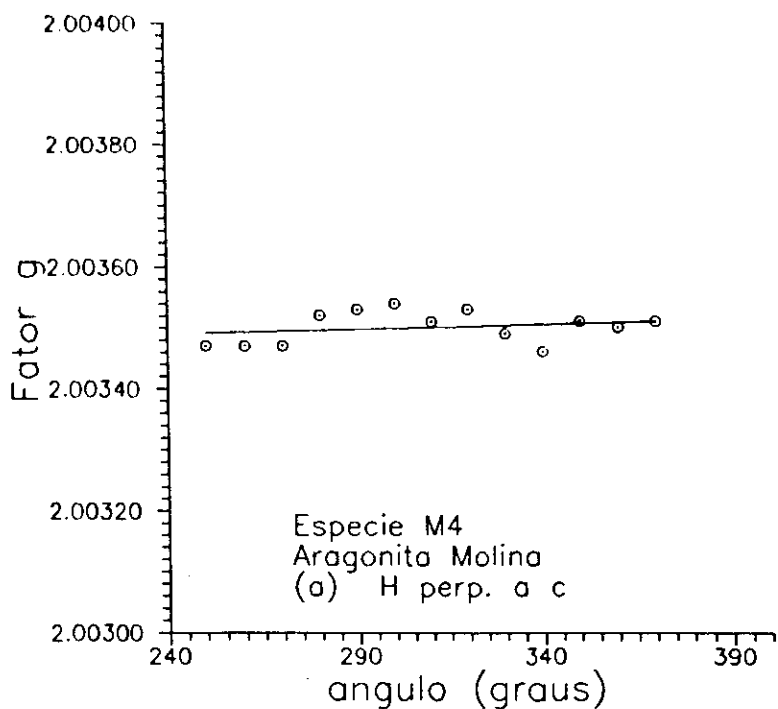


Fig. 5.14 - Variações angulares dos fatores g da espécie M4 nos planos: a) perpendicular ao eixo c , b) paralelo ao eixo c .

Centro	g_x	g_y	g_z	Atrib.	Ref.
M1	2.0017 ± 0.00002	1.9979 ± 0.00006	2.0036 ± 0.00007	CO_2^- ORTOR.	(7), (49), (52) (53), (54)
M2	2.0045 ± 0.0004	2.0045 ± 0.0004	2.0022 ± 0.0002	Não identificado	
M3	2.0118 ± 0.0008	2.0175 ± 0.0002	2.0053 ± 0.0008	CO_3^- ORTOR.	(7), (50), (63)
M4	2.0035 ± 0.0003	2.0035 ± 0.0003	2.0014 ± 0.0002	CO_3^{3-} AXIAL	(7), (49), (52) (61), (62)

Tabela 5.3 - Espécies paramagnéticas formadas na aragonita mineral.

5.4 - COMPARAÇÃO ENTRE OS ESPECTROS DE PÓ DAS ARAGONITAS MINERAL E DE ORIGEM BIOLÓGICA.

A figura 5.15 mostra a semelhança entre o espectro de pó da amostra de aragonita mineral, AR 1, e das aragonitas de origem biológica, CH 1 e CH 2.

Observa-se que os grupos CO_3^{3-} (espécie E) e CO_2^- com simetria ortorrômbica (espécies B e C), são produzidos nas 3 amostras. Os grupos CO_2^- com simetria isotrópica (espécie A) não são formados na aragonita mineral.

A espécie B (CO_2^- com espectro largo) está presente no espectro de pó da amostra AR 1, mas não é identificado no espectro de monocristal da mesma amostra.

Esta evidência sugere que o espectro largo, com simetria ortorrômbica, é devido a grupos CO_2^- localizados na superfície dos cristais. A tabela 5.4 mostra os fatores g das espécies A, B, C, D e E.

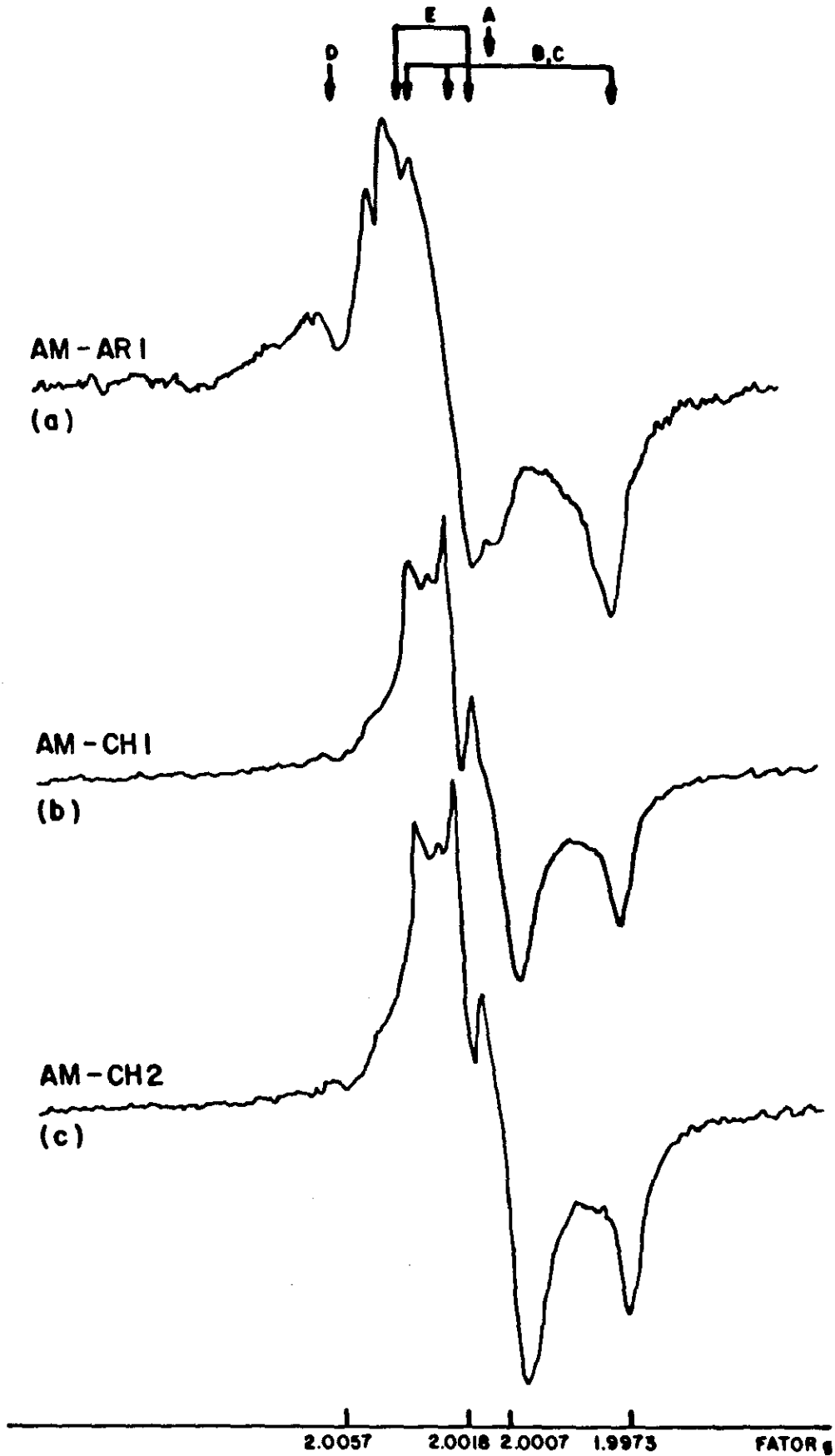


Fig. 5.15 - Identificação das espécies A, B, C, D e E nos espectros de pó das amostras a) AR 1, b) CH 1 e c) CH 2.

Centro	g_x	g_y	g_z	Atrib.	Amostra	Ref.
A		2.0007		CO_2^-	CH 1	n.t.
				ISOT.	CH 2	
B	2.0017	1.9973	2.0032	CO_2^-	CH 1	n.t.
				ORTOR.	CH 2	
C	2.0018	1.9973	2.0032	CO_2^-	CH 1 e 2	n.t.
	2.0019			2.0025	ORTOR.	RS 21
D		2.0057		-	CH 1	n.t.
					CH 2	
E	2.0035	2.0035	2.0014	CO_3^{3-}	CH 1	n.t.
				AXIAL	CH 2	
					RS 21	

n.t. -> Este trabalho.

Tabela 5.4 - Espécies paramagnéticas criadas por irradiação em carbonatos de origem biológica.

5.5 - ESPECTROS DE PÓ DE CARBONATOS DE ORIGEM BIOLÓGICA: A REPRODUTIBILIDADE DO ESPECTRO EM AMOSTRAS DE ESPÉCIES E PROCEDÊNCIAS DIFERENTES.

Uma das lacunas da literatura, sobre dosimetria e datação por RPE, é a falta de um estudo sistemático sobre a reprodutibilidade dos centros criados, por irradiação em aragonitas de diferentes espécies e procedências. A condição básica para que uma espécie paramagnética seja um bom marcador, é a de que ela seja criada em qualquer material aragonítico.

Neste ítem, verifica-se se as espécies A, B, C, D e E são também produzidas em qualquer amostra de carbonatos de origem biológica. Para tal observação, selecionou-se 29 amostras de biocarbonatos, aragoníticos e calcíticos, de diferentes famílias e procedências, atuais e fósseis.

As amostras foram irradiadas com doses de 2 kGy (fonte de ^{137}Cs) e estudadas por RPE. Os espectros destas amostras são mostrados nas figuras 5.16, 5.17, 5.18, 5.19 e 5.20.

Da observação dos espectros, pode-se verificar que as espécies A, B, C, D e E estão presentes na maioria das amostras irradiadas, mas com intensidades relativas diferentes.

A espécie A é produzida em todas as amostras estudadas. A espécie B não é produzida nas amostras RS-3, 5 e 21. A espécie D não está presente nos espectros das amostras RS-3, 5, 14, 18, 19, 21, 27 e 28.

As espécies C e E não são observadas nas amostras RS-22, 28, 29 e 31. Nas amostras RS-1, 2, 8, 9, 11, 12 e 31,

observa-se uma linha de uma espécie isotrópica com $g = 2.0031$ (espécie F). Esta espécie é eventualmente observada em amostras de calcitas⁽⁴⁵⁾.

Da análise dos espectros destas 29 amostras, conclue-se que a espécie A é a única que possui reprodutibilidade para ser usada como marcador de dose, em carbonatos de origem biológica.



Fig. 5.16 - Espectros de pó das amostras de bicarbonatos RS 1, RS 2, RS 3, RS 4, RS 5 e RS 6 irradiadas com 2 kGy de uma fonte de ^{137}Cs .

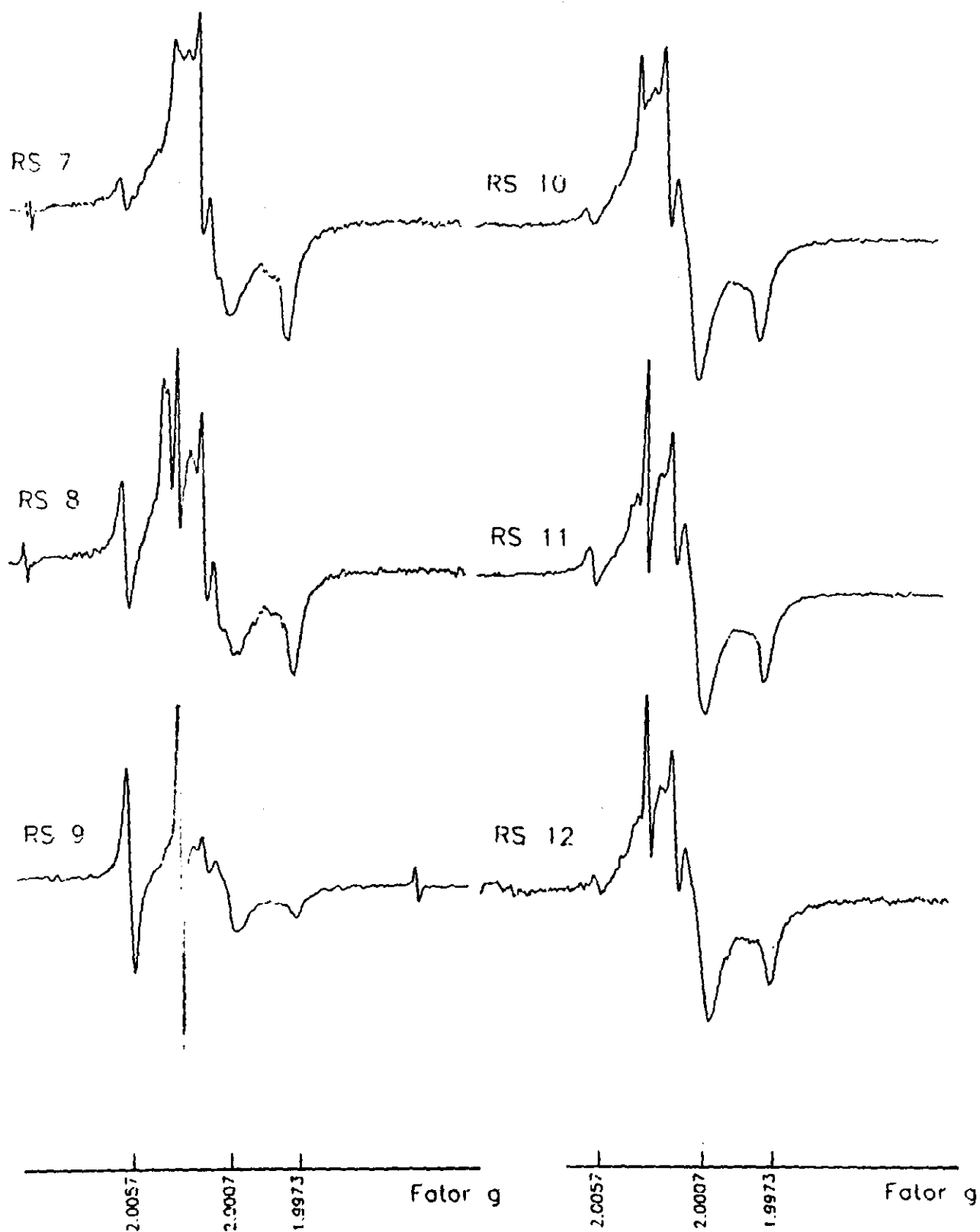


Fig. 5.17 - Espectros de pó das amostras de bicarbonatos RS 7, RS 8, RS 9, RS 10, RS 11 e RS 12 irradiadas com 2 kGy de uma fonte de ^{137}Cs .

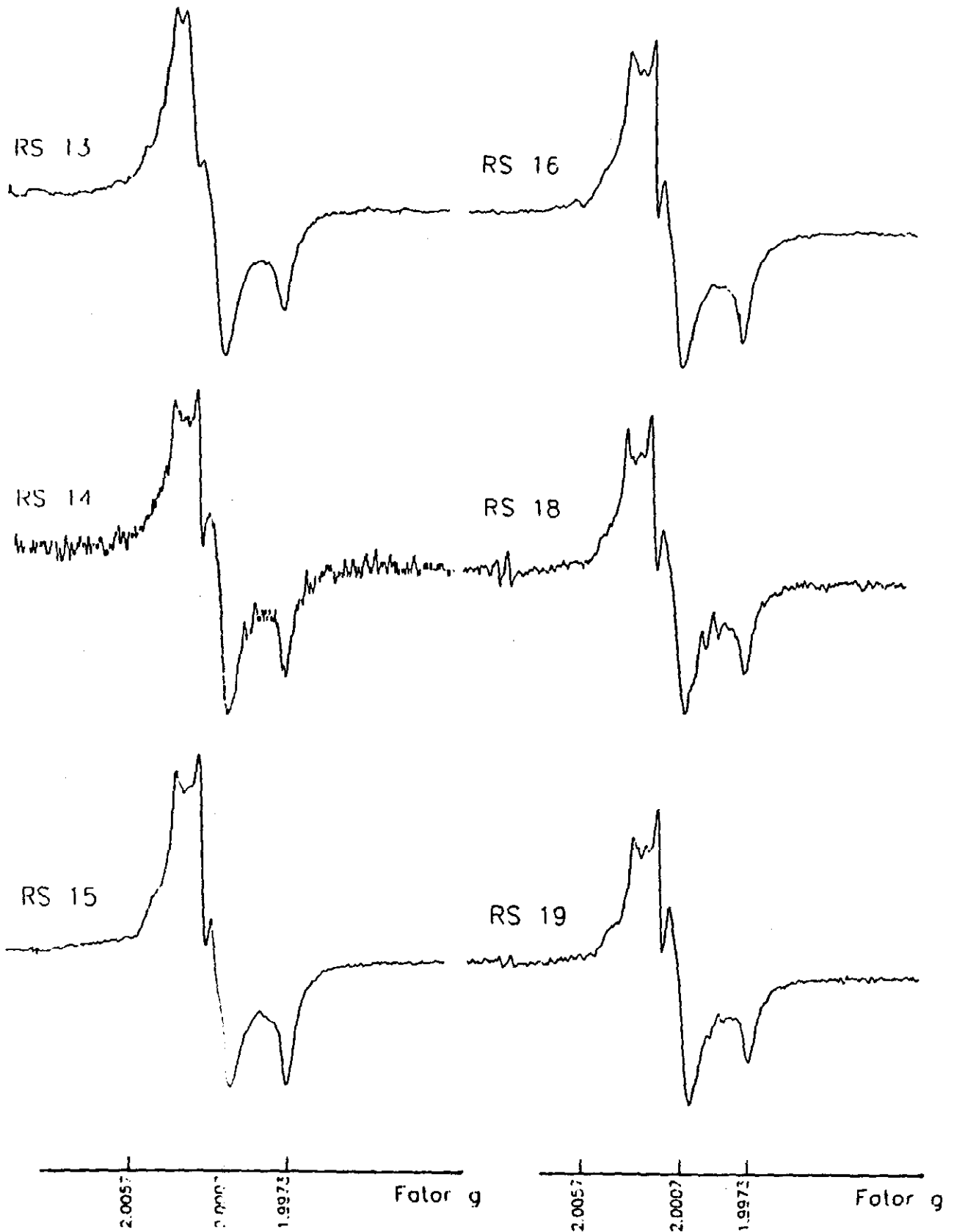


Fig. 5.18 - Espectros de pó das amostras de biocarbonatos RS 13, RS 14, RS 15, RS 16, RS 18 e RS 19 irradiadas com 2 kGy de uma fonte de ^{137}Cs .

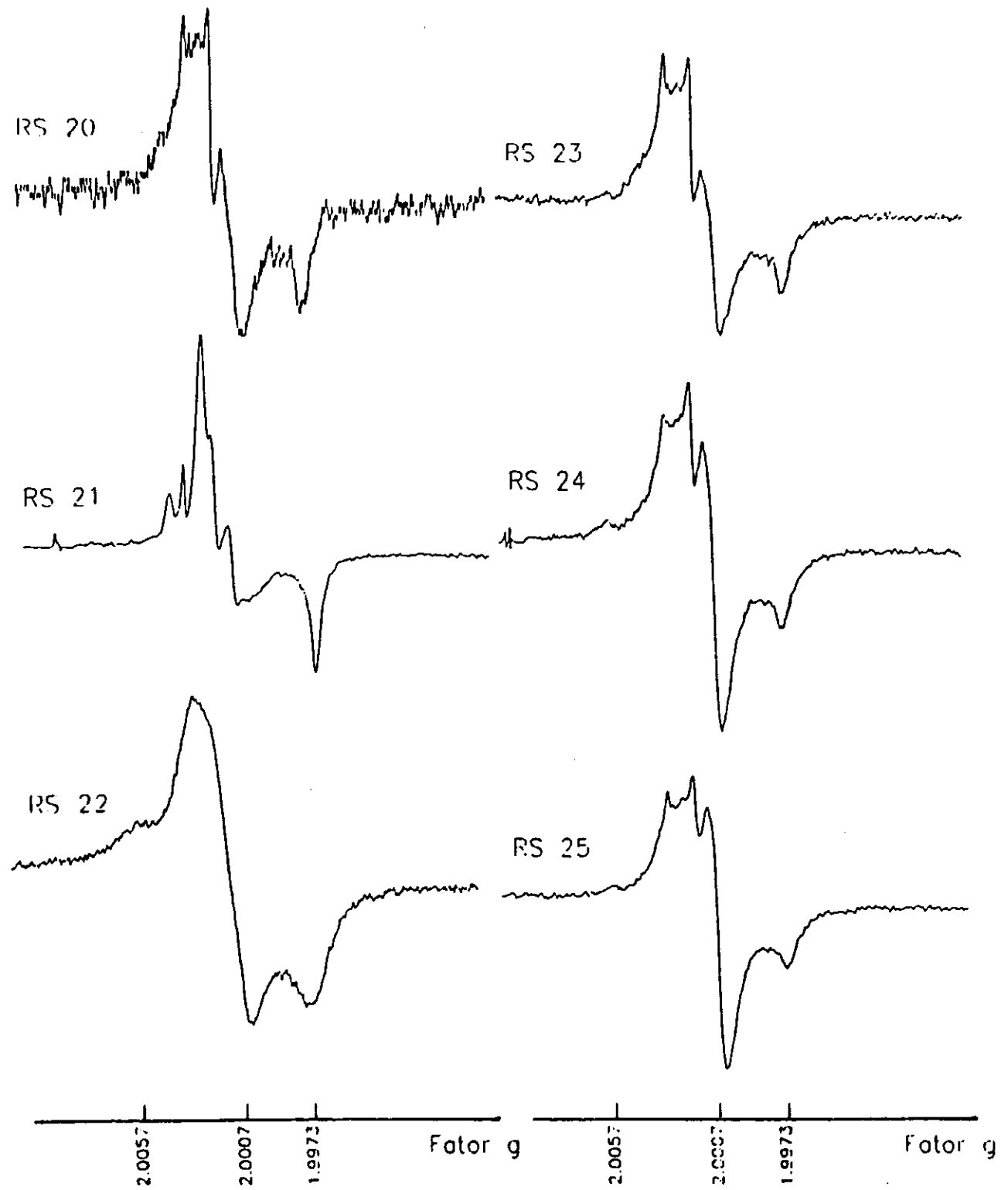


Fig. 5.19 - Espectros de pó das amostras de biocarbonatos RS 20, RS 21, RS 22, RS 23, RS 24 e RS 25 irradiadas com 2 kGy de uma fonte de ^{137}Cs .

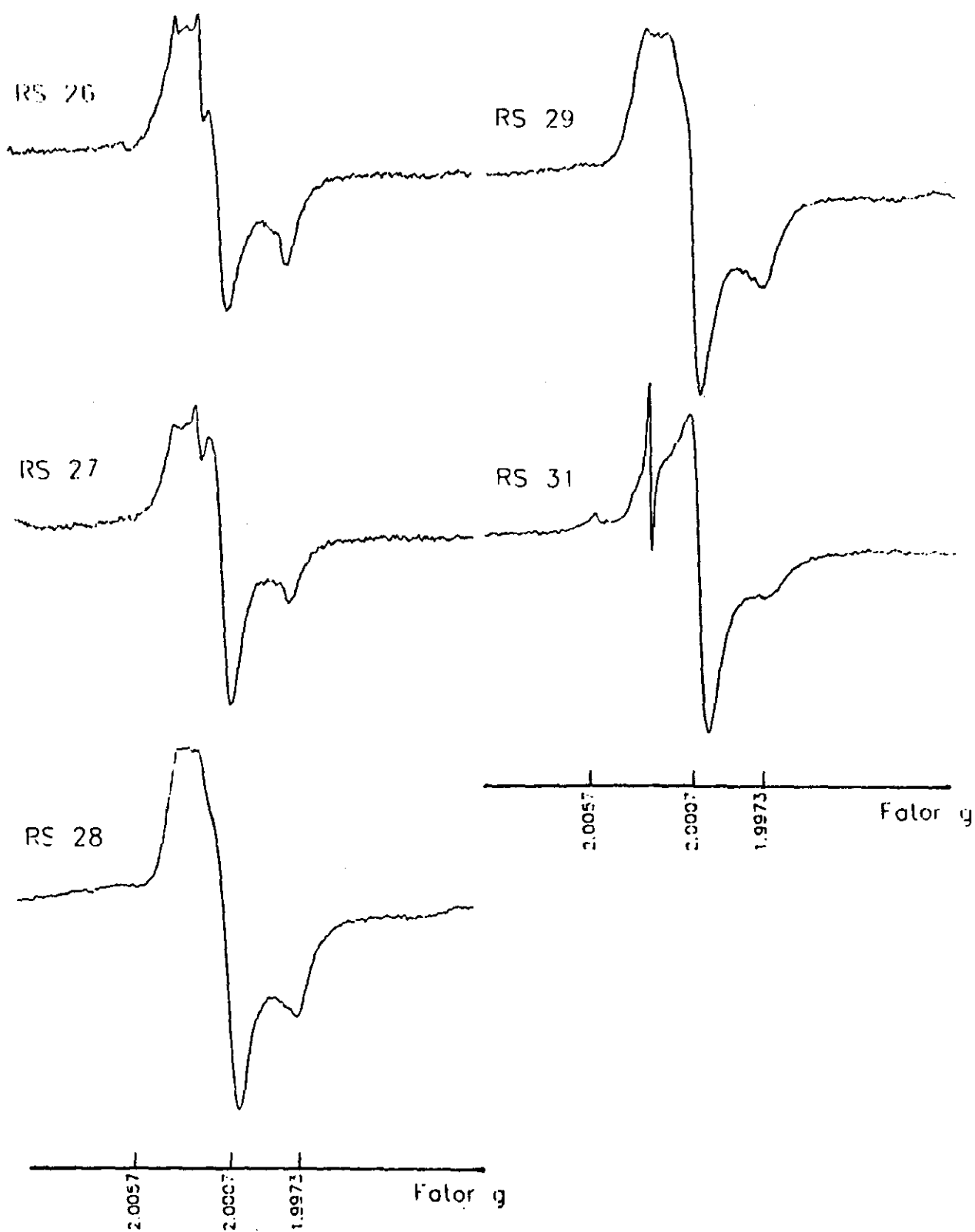


Fig. 5.20 - Espectros de pó das amostras de biocarbonatos RS 26, RS 27, RS 28, RS 29 e RS 31 irradiadas com 2 kGy de uma fonte de ^{137}Cs .

Amostra	Fase	Espécie	Procedência
RS 1	Aragonita	Coral 5427 E - 417 Atual	Oceano Índico
RS 2	Aragonita	Concha ID P05 Atual	-
RS 3	Calcita	Concha Clilamys Lyvojectum, Mioceno	Governor Point Maryland, EUA
RS 4	Aragonita	Concha Trachycardium Atual	Alligatas Point, Flórida EUA
RS 5	Calcita	Concha Ollivancillaria Atual	Cidreira, RS
RS 6	Aragonita	Concha Glycymeris Mioceno	EUA
RS 7	Aragonita	Concha Dosinia Acetabulum Mioceno	Chanceler Point, Marys EUA
RS 8	Aragonita	Concha Grothodan Curreata Gray Plioceno	Hauderdole Canal, Flórida - EUA
RS 9	Aragonita	Concha C. Sepia, sp. Atual	Nápoli, Itália

Tabela 5.5 - Amostras de calcitas e aragonitas naturais de várias procedências e espécies.

Amostra	Fase	Espécie	Procedência
RS 10	Aragonita	Concha Macta Isabelleano, Atual	Argentina
RS 11	Aragonita	Concha Eradonta Mactróides, Atual	Vila Sarano, Uruguai
RS 12	Aragonita	Concha Teulra sp. Atual	Santa Catarina
RS 13	Calcita	Concha Thais Haemastoma Atual	Praia da Armação, Santa Catarina
RS 14	Aragonita	Concha Ollivancillaria Atual	Cidreira, RS
RS 15	Aragonita	Concha Togalus Gibus Spengler Atual	Santa Vitória do Palmar
RS 16	Aragonita	Concha Donax Hanleyana Philippi Atual	Cidreira, RS
RS 18	Aragonita	Concha Bucrinaprops, Atual	Coromilla, Uruguai
RS 19	Aragonita	Concha Ollivancillaria Atual	-
RS 20	Aragonita	Concha Ollivancillaria Atual	-

Tabela 5.5 - (Continuação).

Amostra	Fase	Espécie	Procedência
RS 21	Calcita	Concha Pecteu Chlamys, Atual	Mar del Plata, Argentina
RS 22	Aragonita	Alga calcárea Halimeda	Praia da Piedade, Recife
RS 23	Aragonita	Concha Adelomolan ancilla salander	Mar del Plata, Argentina
RS 24	Aragonita	Concha Cerion stevensoni, Atual	-
RS 25	Aragonita	Concha Cerion caeniles, Atual	Hory Island
RS 26	Aragonita	Concha Amblanis crassula rofinesque	Ohio River, EUA
RS 27	Aragonita	Concha Cerion malanei cleuch Atual	Hory Island
RS 28	Aragonita	Concha Ryssota hamarchiela, Atual	Ilha Masbate, Filipinas
RS 29	Aragonita	Concha Helicosta hidalgar mallendorf	Ilhas Filipinas
RS 31	Aragonita	Coral Cerivicomis Atual	Flórida, EUA

Tabela 5.5 - (Continuação).

CAPÍTULO 6

ESTABILIDADE TÉRMICA DAS ESPÉCIES PARAMAGNÉTICAS CRIADAS POR IRRADIAÇÃO EM ARAGONITAS DE ORIGEM BIOLÓGICA

6.1 - INTRODUÇÃO.

A condição básica para que centros paramagnéticos sejam utilizados como marcadores é que possuam grande estabilidade térmica. Nas aplicações à datação geológica e arqueológica, as vidas médias dos defeitos, produzidos por irradiação, devem ser muito maiores que a idade da amostra⁽⁹⁾. Nas aplicações à dosimetria de acidentes radiológicos e de alimentos irradiados, estas vidas médias podem ser de alguns anos, ou mesmo meses.

São poucos os trabalhos encontrados na literatura sobre determinações de vida média de centros paramagnéticos, em materiais carbonáticos^(9,26,49,64). A maior parte destes foram realizados em calcitas de espeleotemas do Quaternário, utilizando o sinal em $g = 2.0007$ ^(9,49). Alguns autores, como Henning, Grün e Smith^(42,65) sugerem que esta espécie pode datar amostras de até 10^6 anos. Rossi e Poupeau^(9,49) obtiveram, para este mesmo centro, vidas médias de 10^4 a 10^6 anos e

defendem a idéia de que a vida média do centro A pode apresentar grandes variações, com o tipo de amostra estudada.

Em aragonitas, Molodkov^(26,64) determinou a vida média do sinal $g = 2.0012$, em duas amostras de moluscos. Este autor obteve valores entre 10^5 e 10^7 anos a 15°C .

Neste capítulo, investiga-se o comportamento das espécies A, B, C, D e E em amostras de conchas marinhas atuais, frente a aquecimentos isotérmicos. Este estudo tem como objetivo determinar qual destas espécies possui estabilidade necessária para ser usada na dosimetria e na datação.

6.2 - AQUECIMENTOS ISOTÉRMICOS: PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL.

Os aquecimentos isotérmicos foram feitos em um forno construído especialmente para estas experiências (figura 6.1). O sistema forno - controlador de temperatura é capaz de manter a temperatura da amostra, com variações de até 0.1°C do valor pré-fixado.

As alíquotas, contendo 100 mg de amostra, são aquecidas a uma dada temperatura, em diferentes intervalos de tempo. Imediatamente após cada aquecimento, obtém-se o espectro de RPE da amostra. O procedimento é repetido até que o sinal de RPE não seja mais observado. Os aquecimentos isotérmicos foram realizados nas amostras CH 1 e CH 2 em temperaturas entre 150°C a 200°C .

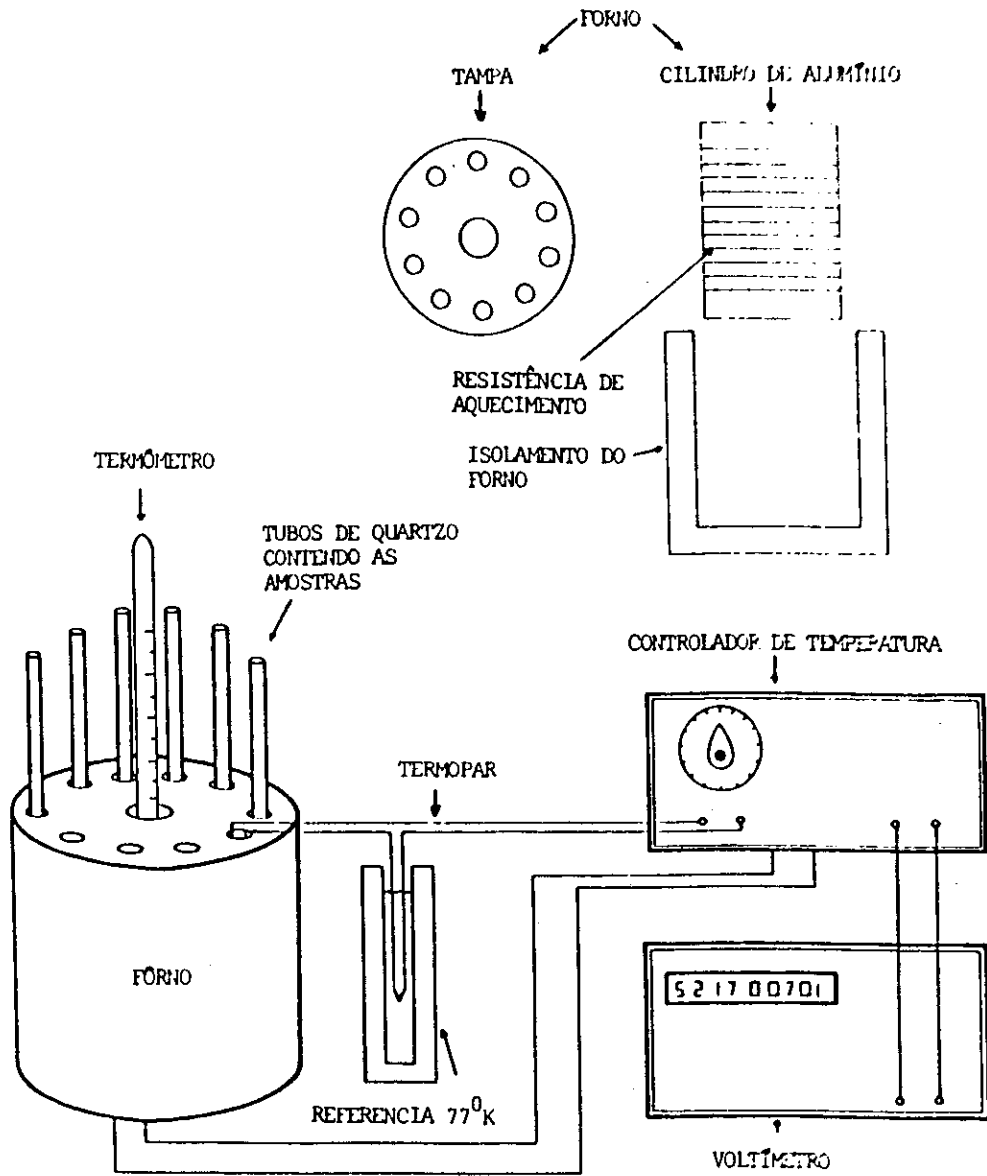


Fig. 6.1 - Sistema utilizado nas experiências de aquecimentos isotérmicos.

6.3 - COMPORTAMENTO DAS ESPÉCIES A, B, C, D e E FRENTE AO AQUECIMENTO.

Aquecimentos isotérmicos, na temperatura de 156°C, foram realizados nas amostras CH 1 e CH 2. As figuras 6.2a e 6.2b mostram a variação dos sinais das espécies A, B, C, D e E com o tempo de aquecimento. As intensidades indicadas nas figuras correspondem às intensidades medidas pico a pico. Esta forma de medida, ao invés da área sob a linha, é indicada em espectros que apresentam grande superposição de linhas e quando a forma da linha de RPE não varia com o tratamento térmico.

As linhas das espécies A, B, C e E diminuem com o tempo de aquecimento enquanto o sinal isotrópico, em $g = 2.0057$ (espécie D), aumenta de intensidade. Como não são observadas transformações das espécies A, B, C e E na espécie D, pode-se sugerir que esta espécie esteja associada a radicais orgânicos, geralmente presentes em biocarbonatos.

O sinal da espécie A é o que apresenta a menor taxa de diminuição com o tempo de aquecimento sendo, por isto, a mais estável à temperatura ambiente. Observa-se pela figura 6.2b, que o sinal desta espécie, na amostra CH 2, aumenta de intensidade durante os primeiros minutos do aquecimento, para posteriormente decair. Este comportamento pode ser explicado pela transferência de elétrons de centros muito instáveis, para o centro A. As espécies B, C e E apresentam comportamentos semelhantes, frente ao aquecimento isotérmico.

No próximo item, determina-se a vida média das espécies A e C. Este estudo não pôde ser realizado com as

espécies B e E devido à imprecisão na medida das intensidades das linhas destes sinais.

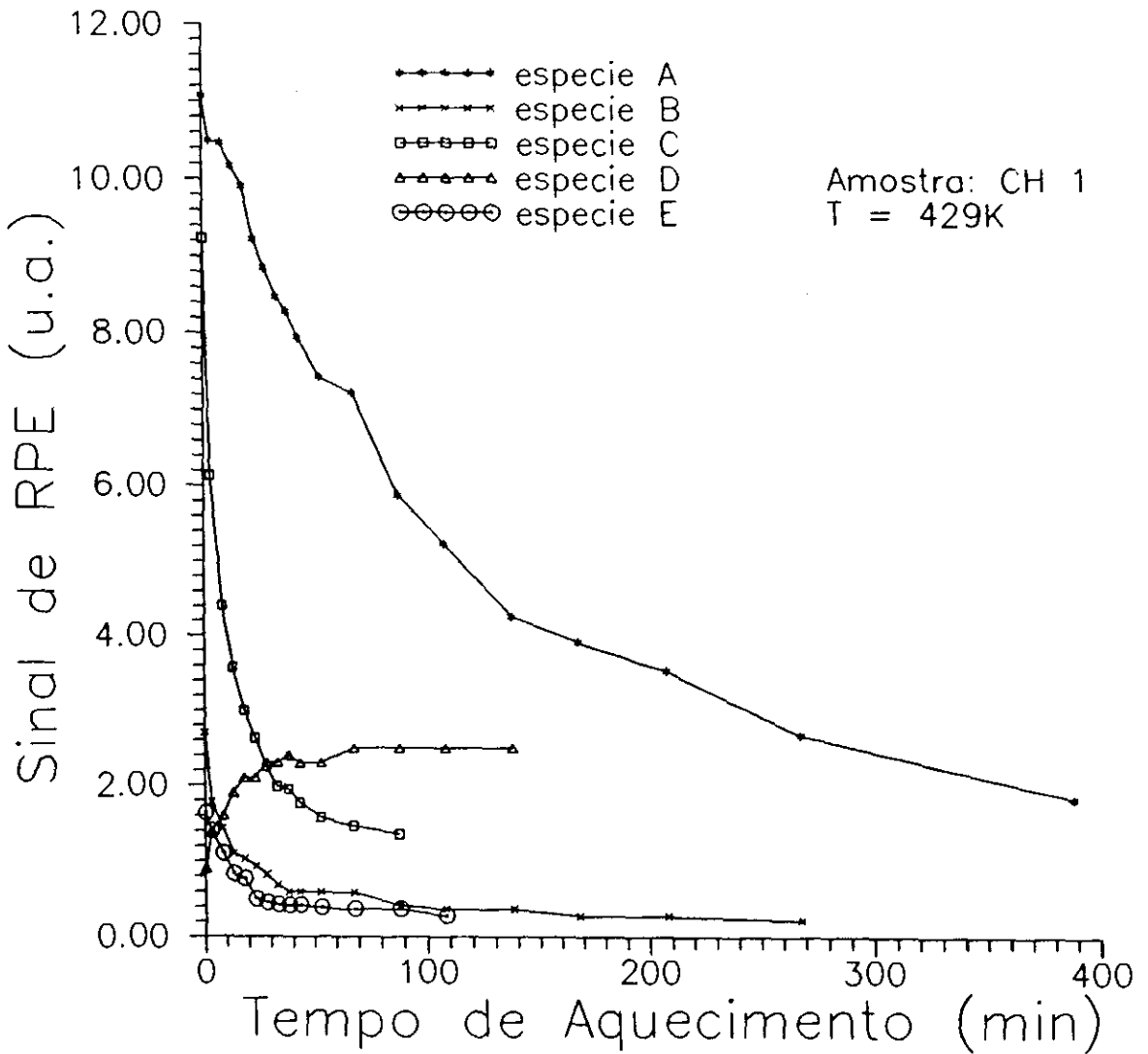


Fig. 6.2a - Comportamento das espécies A, B, C, D e E frente ao aquecimento isotérmico. Amostra CH1.

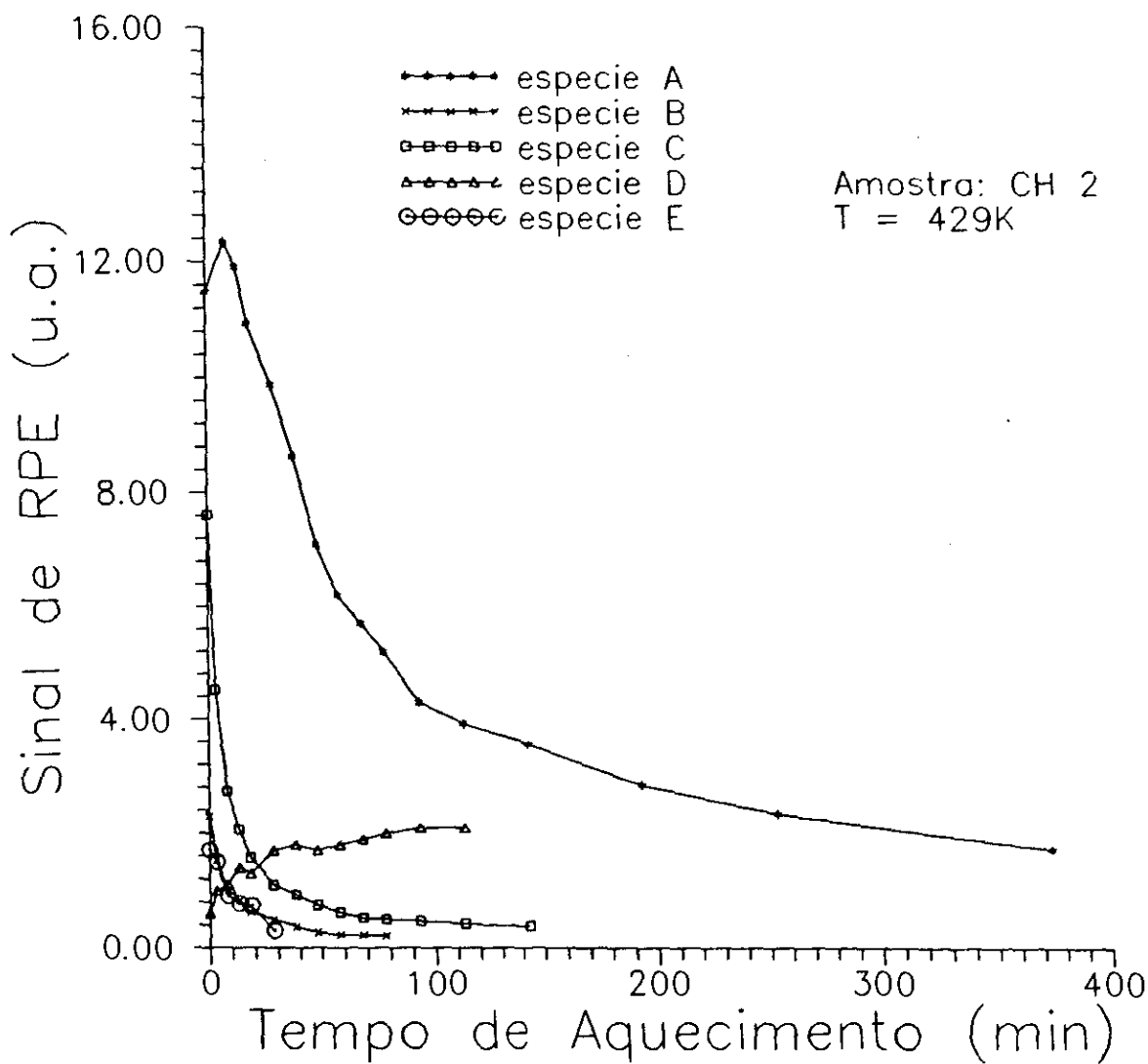


Fig. 6.2b - Comportamento das espécies A, B, C, D e E frente ao aquecimento isotérmico. Amostra CH₂.

6.4 - CINÉTICA TÉRMICA DAS ESPÉCIES A E C: DETERMINAÇÃO DA VIDA MÉDIA E DA ENERGIA DE ATIVAÇÃO.

Aquecimentos isotérmicos, das amostras CH 1 e CH 2 foram realizados nas temperaturas de 156°C, 166°C, 176°C, 186°C e 196°C. As variações das intensidades das linhas das espécies A e C, com o tempo de aquecimento, em cada uma destas temperaturas, são mostradas nas figuras 6.3 a 6.12. Os dados experimentais foram simulados com funções cinéticas de ordens 1, 3/2 e 2, cujas expressões são mostradas na tabela 6.1.

n	eq. diferencial	função
1	$\frac{dS}{dt} = -kS$	$S(t) = S(0)\exp(-kt)$
3/2	$\frac{dS}{dt} = -kS^{3/2}$	$S(t)^{-1/2} = S(0)^{-1/2} + \frac{k}{2}t$
2	$\frac{dS}{dt} = -kS^2$	$S(t)^{-1} = S(0)^{-1} + kt$

Tabela 6.1 - Funções de redistribuição eletrônica.

As funções de ordem 3/2 e 2 são as que melhor simulam o decaimento da linha da espécie A, nas amostras CH 1 e CH 2, respectivamente.

O estudo da cinética de decaimento da espécie C foi dificultado pela imprecisão na medida da intensidade da linha

em $g = 2.0018$, em tempos longos de aquecimento. Simulou-se, então, as intensidades experimentais, somente na fase inicial da cinética. Este sinal segue, em ambas as amostras, um comportamento de segunda ordem. Um decaimento de segunda ordem, para este sinal, foi observado também por Radtke et al (1985) (5), em uma amostra de concha marinha fóssil. De acordo com os mesmos autores, a espécie A decai segundo uma reação de primeira ordem.

Das funções analíticas que descrevem o decaimento do sinal de RPE, com o tempo de aquecimento (tabela 6.1), obtém-se o valor da constante de velocidade (k) da reação de perda dos elétrons desemparelhados, nas espécies A e C, para cada uma das temperaturas. Estas velocidades da reação de redistribuição eletrônica seguem a equação de Arrhenius, como mostram as figuras 6.13 e 6.14.

Das retas $\ln(k)$ vs $1/T$, obtidas pelo ajuste de mínimos quadrados, determina-se a energia de ativação, E_{ativ} , e o fator de frequência, ν_0 , da reação. Os valores de E_{ativ} e de ν_0 são mostrados na tabela 6.2.

Extrapolando-se a reta $\ln(k)$ vs $1/T$ até a temperatura de 15°C , determina-se a velocidade da reação nesta temperatura. A vida média dos centros A e C, a 15°C , podem então ser determinadas pela expressão:

$$\tau = \frac{1}{g_0} \int_0^{\infty} t dS(t) \quad (6.1)$$

onde S_0 é a intensidade inicial do sinal de RPE e t é o tempo.

Para reações de ordens $3/2$ e 2 , a equação (6.1) é dada por:

$$\tau = \frac{2}{(S_0)^{1/2} \cdot k} \quad (6.2)$$

$$\tau = \frac{1}{S_0 \cdot k} \quad (6.3)$$

As vidas médias dos centros A e C, a 15°C , foram calculadas pelas relações (6.2) e (6.3). Seus valores são mostrados na tabela 6.2. Destes resultados pode-se concluir que:

1) Os radicais CO_2^- , com simetria ortorrômbica, (espécie C) não apresentam estabilidade térmica para serem usados, como marcadores, na datação geológica. Esta espécie pode, entretanto, ser utilizada na dosimetria de materiais irradiados recentemente.

2) Os radicais CO_2^- isotrópicos (espécie A) são os que apresentam maior estabilidade térmica. A energia de ligação do elétron não emparelhado, com este radical, pode, entretanto, apresentar variações consideráveis, em diferentes amostras de biocarbonatos ($1.3 < E_{\text{ativ}} < 1.7$ eV).

3) A vida média do centro paramagnético A pode variar, de uma amostra para outra. Este resultado traz consequências importantes para a técnica de datação por RPE, já que os limites da datação são determinados pela vida média do marcador. A constatação de que τ pode apresentar variações, em

amostras aragoníticas, torna indispensável uma verificação da estabilidade térmica do centro A, nas amostras datadas.

4) Os erros apresentados na determinação da vida média da espécie A, a 15°C , são muito grandes ($\approx 40 - \approx 60\%$). Contudo, a ordem de grandeza desta vida média não é alterada (tabela 6.2).

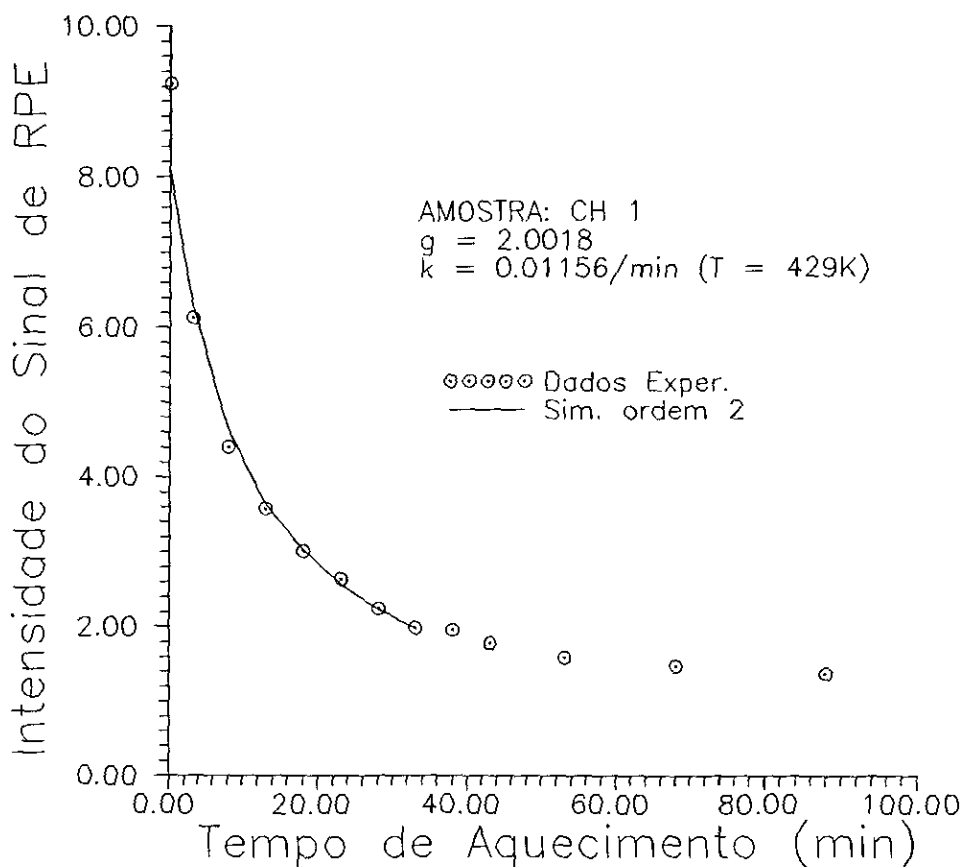


Fig. 6.3a - Variação do sinal $g = 2.0018$ com o tempo de aquecimento, $T = 156^{\circ}\text{C}$. Amostra CH 1.

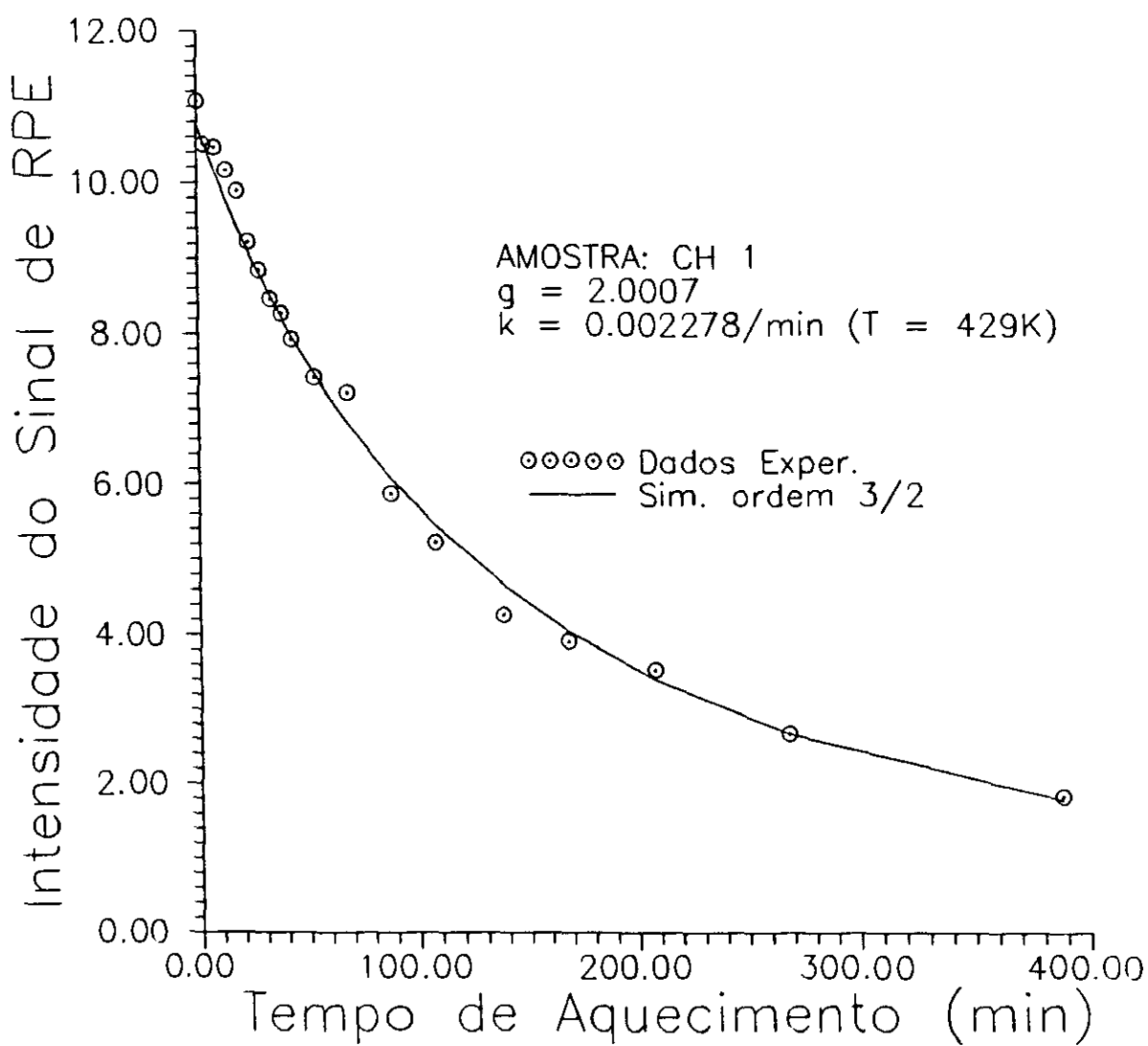


Fig. 6.3b - Variação do sinal $g = 2.0007$ com o tempo de aquecimento, $T = 156^{\circ}\text{C}$. Amostra CH 1.

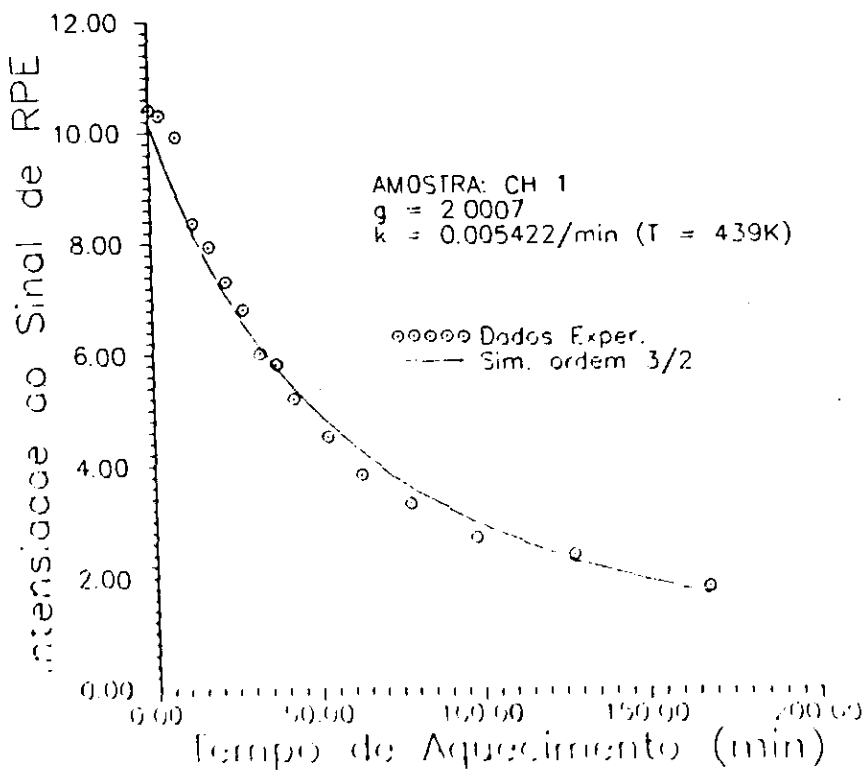
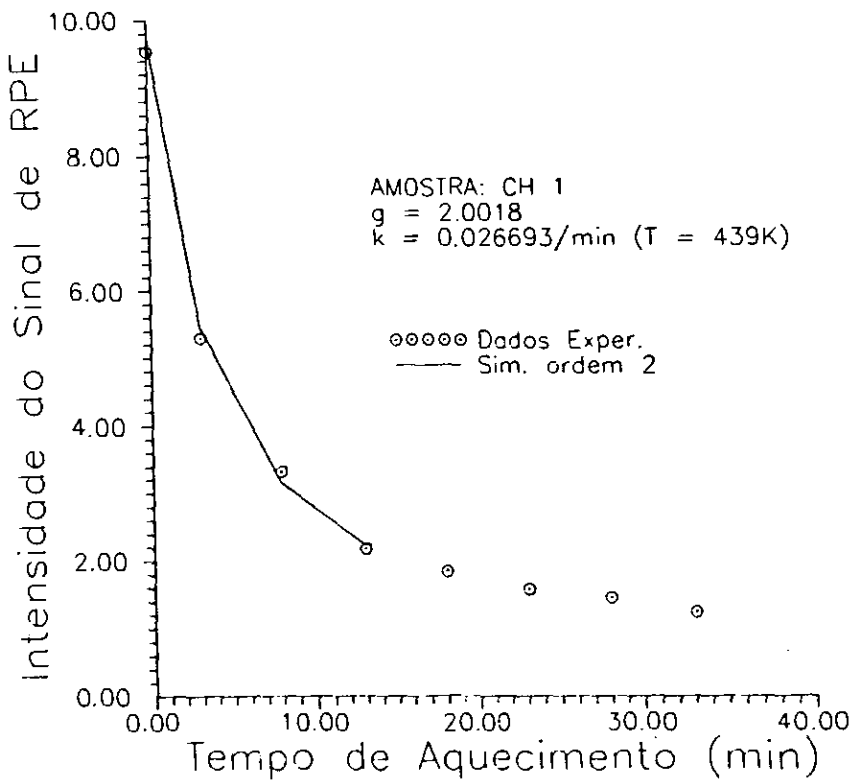


Fig. 6.4 - Variações dos sinais $g = 2.0018$ e $g = 2.0007$ com o tempo de aquecimento, $T = 166^{\circ}\text{C}$. Amostra CH 1.

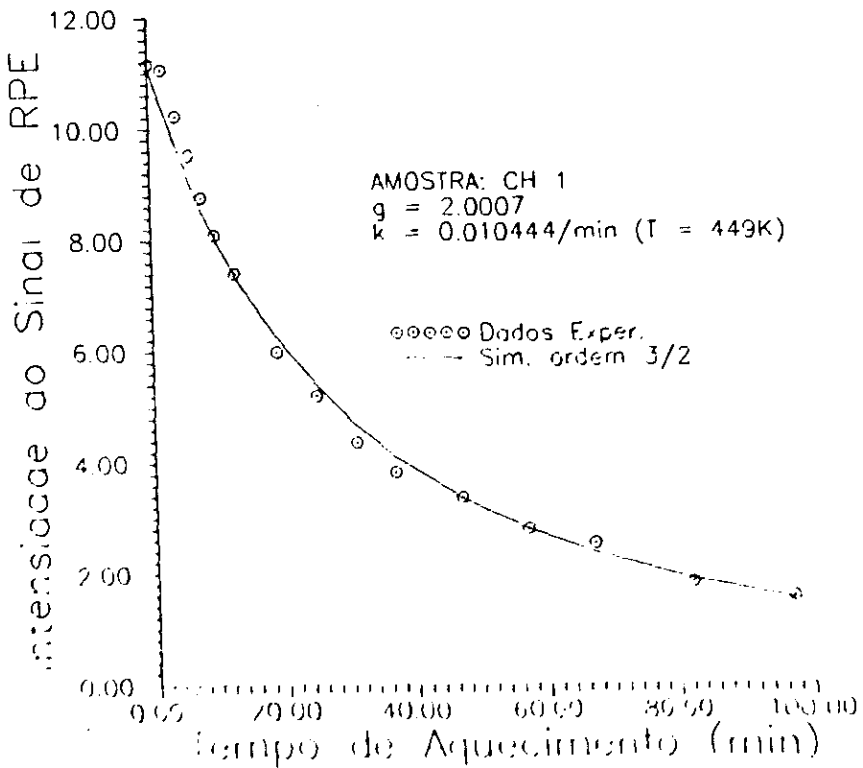
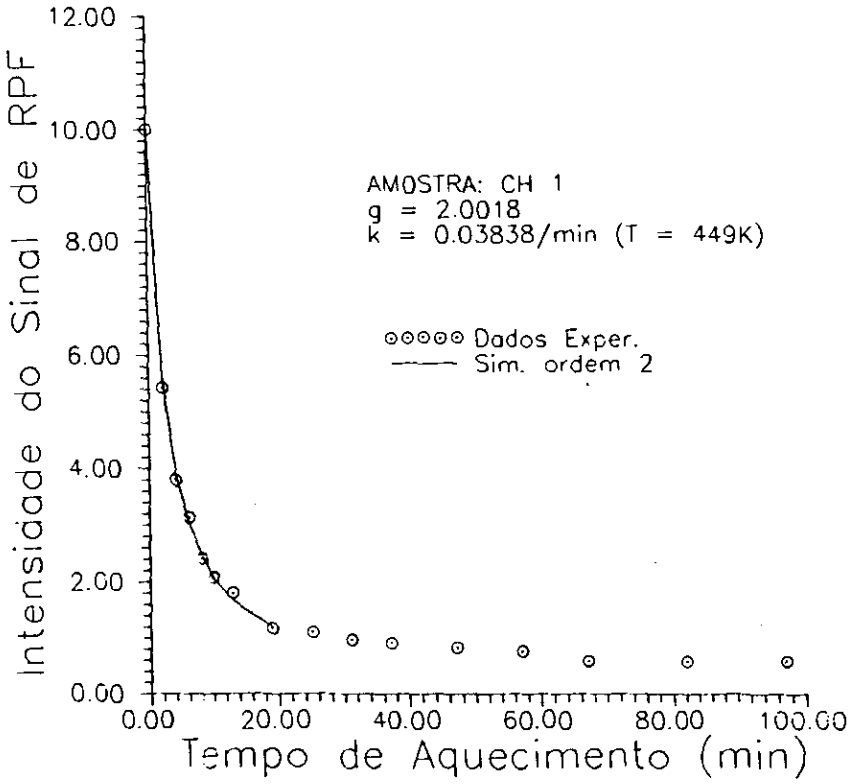


Fig. 6.5 - Variações dos sinais $g = 2.0018$ e $g = 2.0007$ com o tempo de aquecimento, $T = 176^{\circ}\text{C}$. Amostra CH 1.

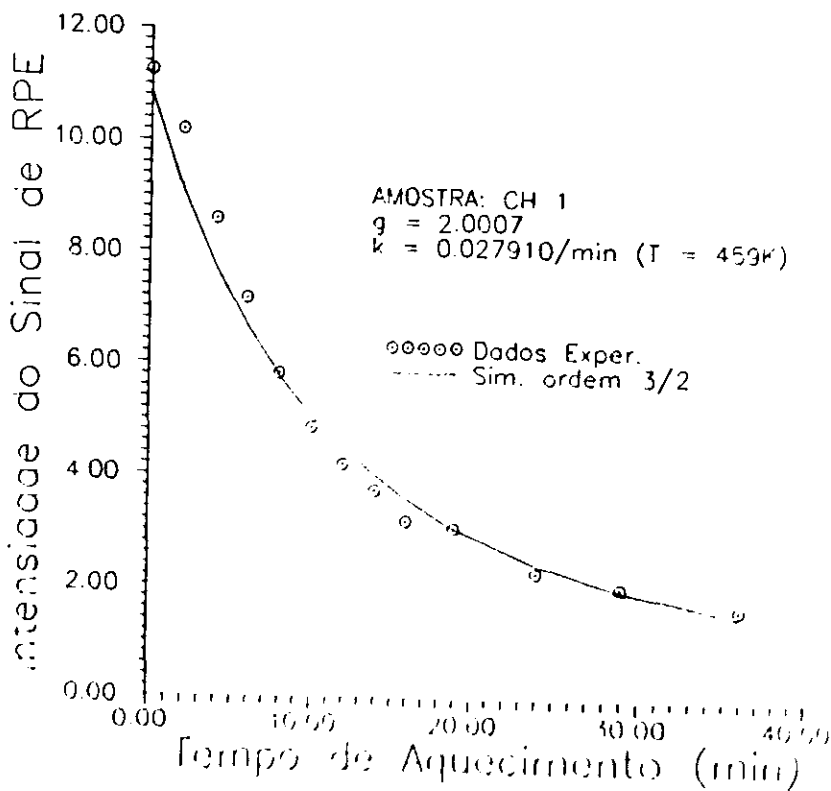
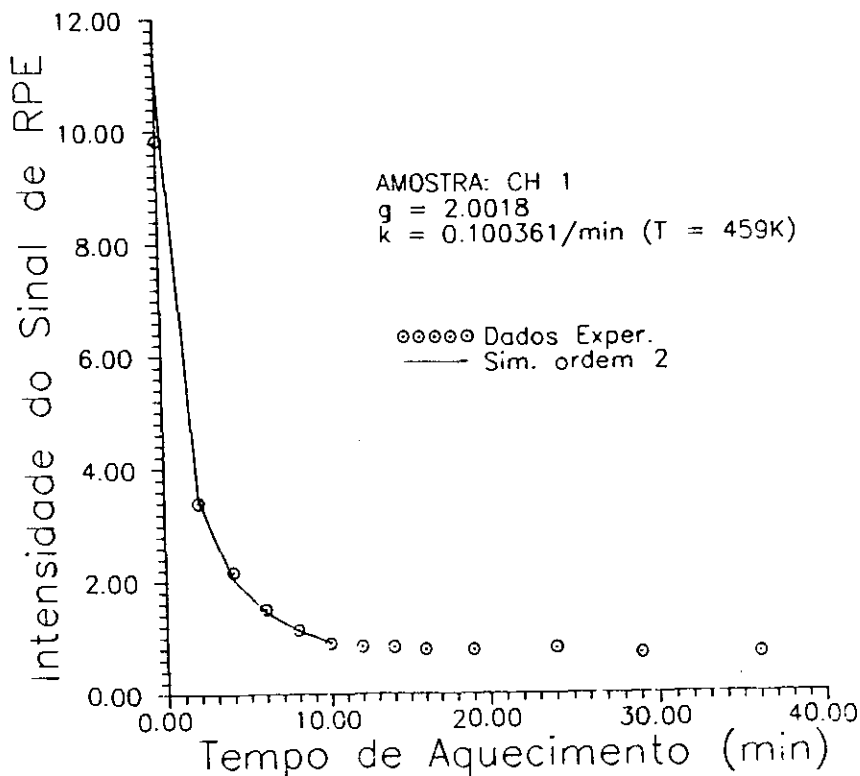


Fig. 6.6 - Variações dos sinais $g = 2.0018$ e $g = 2.0007$ com o tempo de aquecimento, $T = 186^{\circ}\text{C}$. Amostra CH 1.

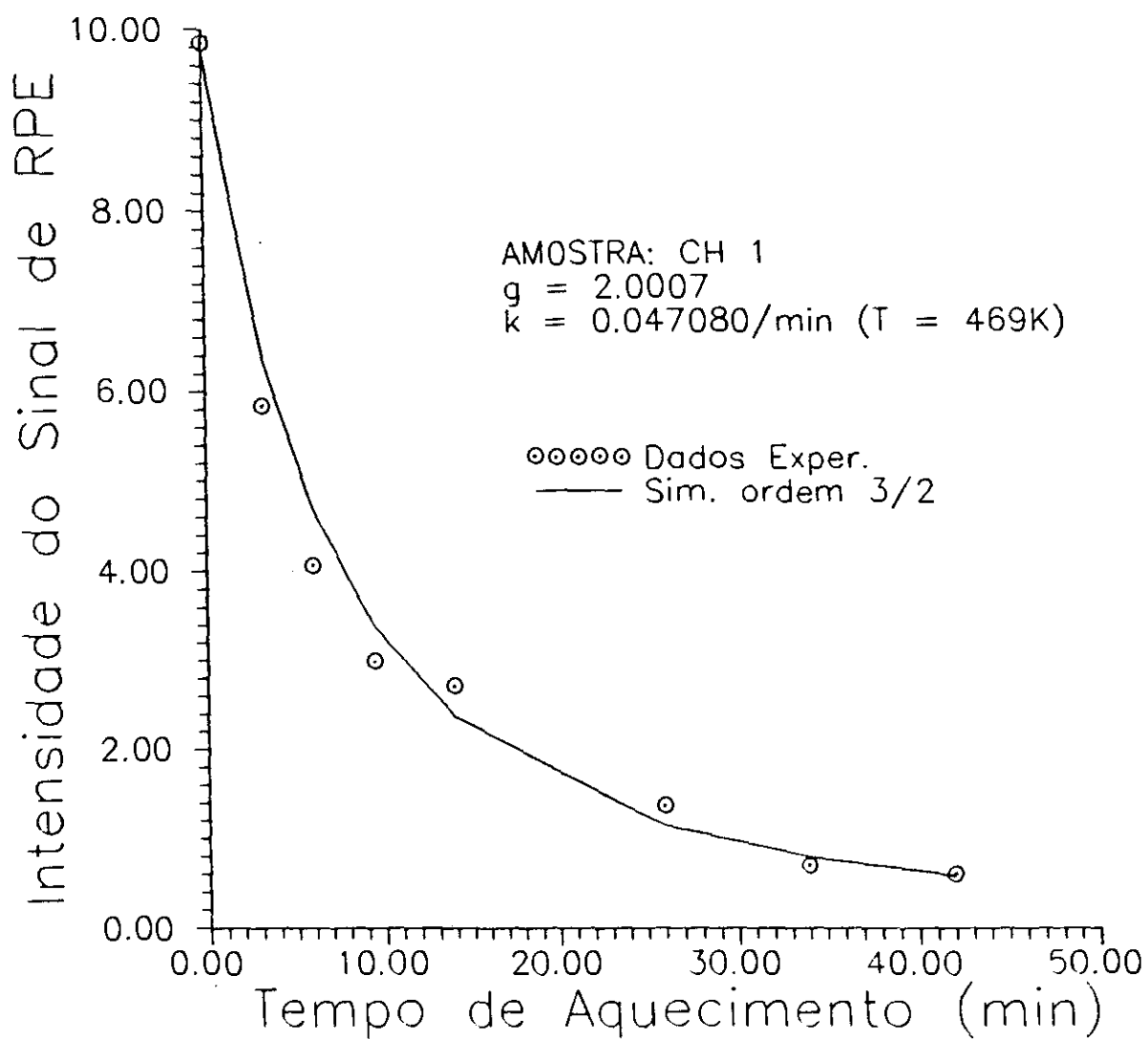


Fig. 6.7 - Variações do sinal $g = 2.0007$ com o tempo de aquecimento, $T = 196^{\circ}\text{C}$. Amostra CH 1.

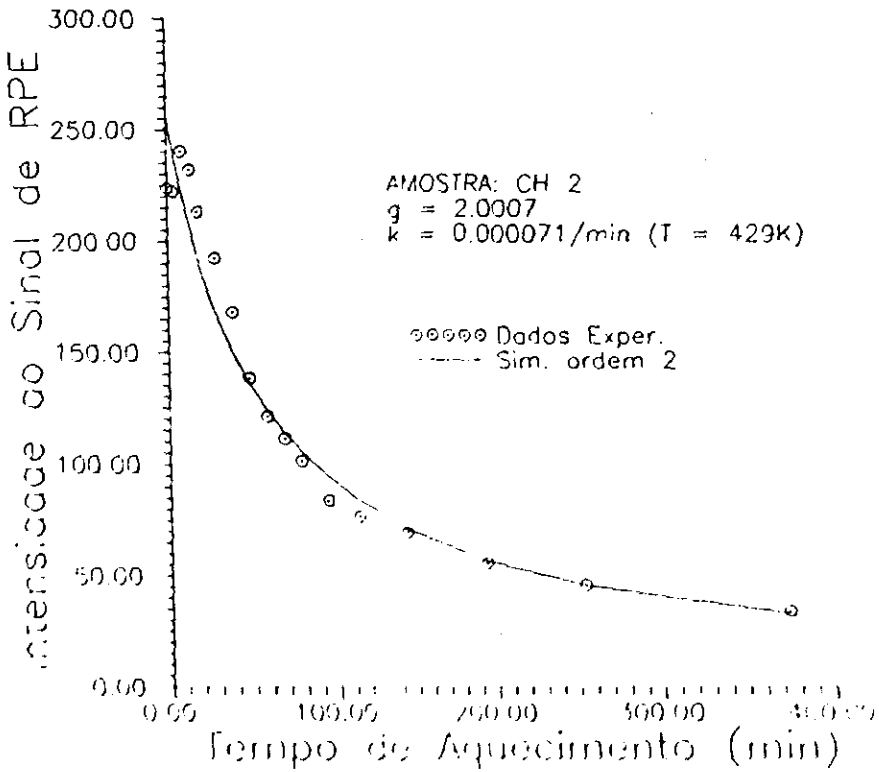
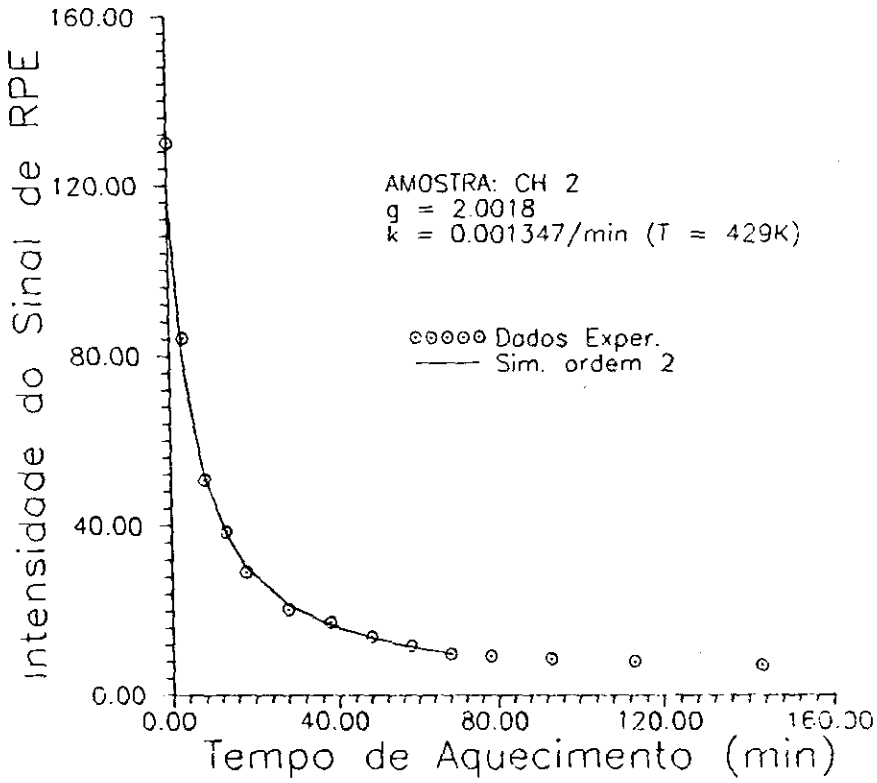


Fig. 6.8 - Variações dos sinais $g = 2.0018$ e $g = 2.0007$ com o tempo de aquecimento, $T = 156^\circ\text{C}$. Amostra CH 2.

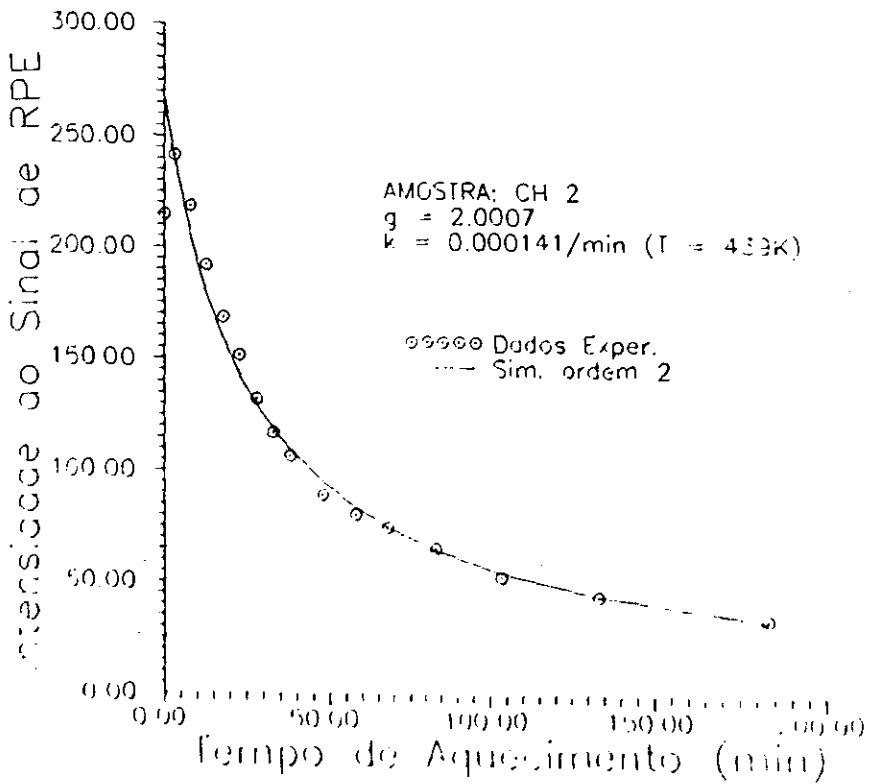
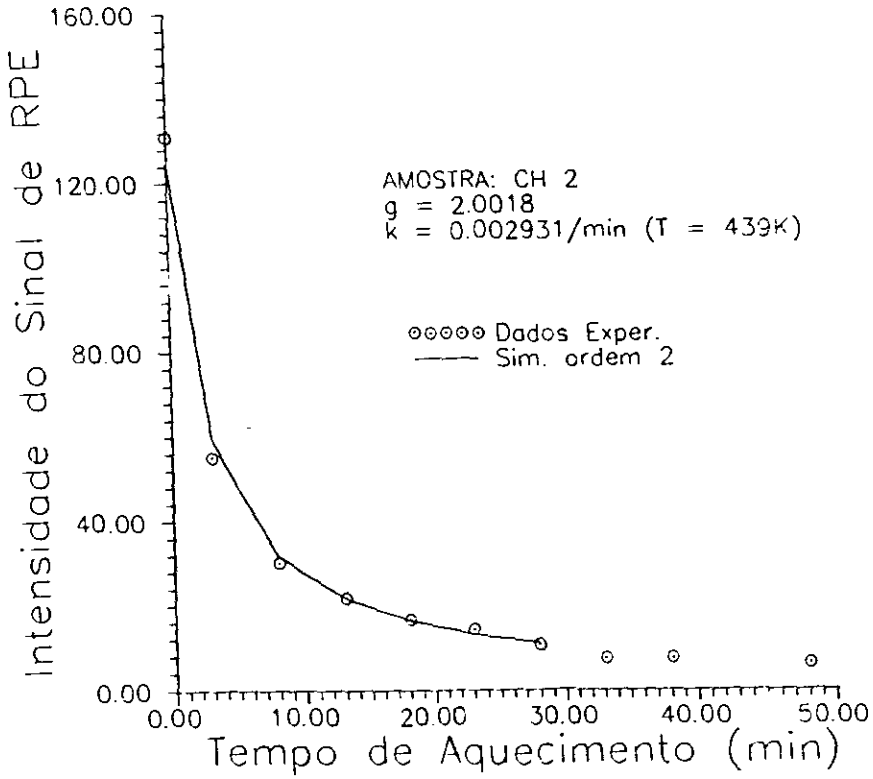


Fig. 6.9 - Variações dos sinais $g = 2.0018$ e $g = 2.0007$ com o tempo de aquecimento, $T = 166^{\circ}\text{C}$. Amostra CH 2.

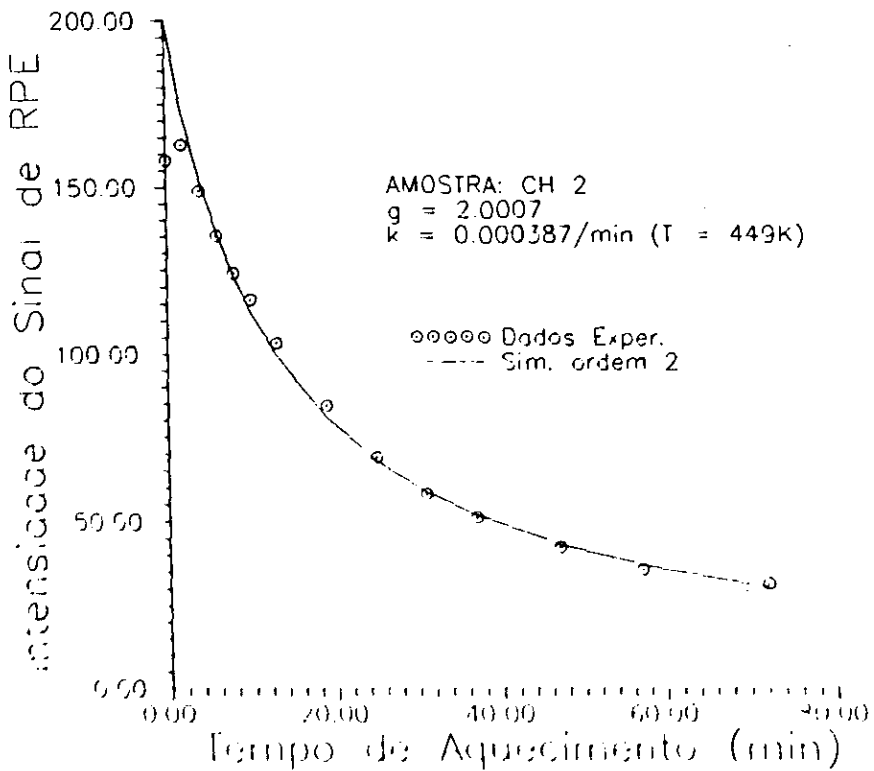
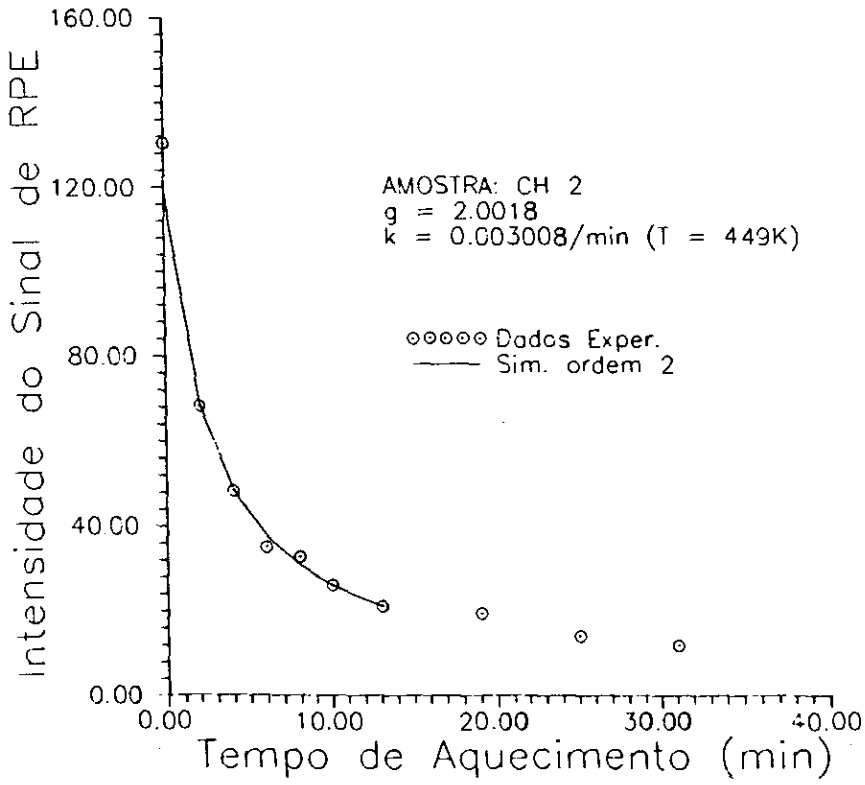


Fig. 6.10 - Variações dos sinais $g = 2.0018$ e $g = 2.0007$ com o tempo de aquecimento, $T = 176^\circ\text{C}$. Amostra CH 2.

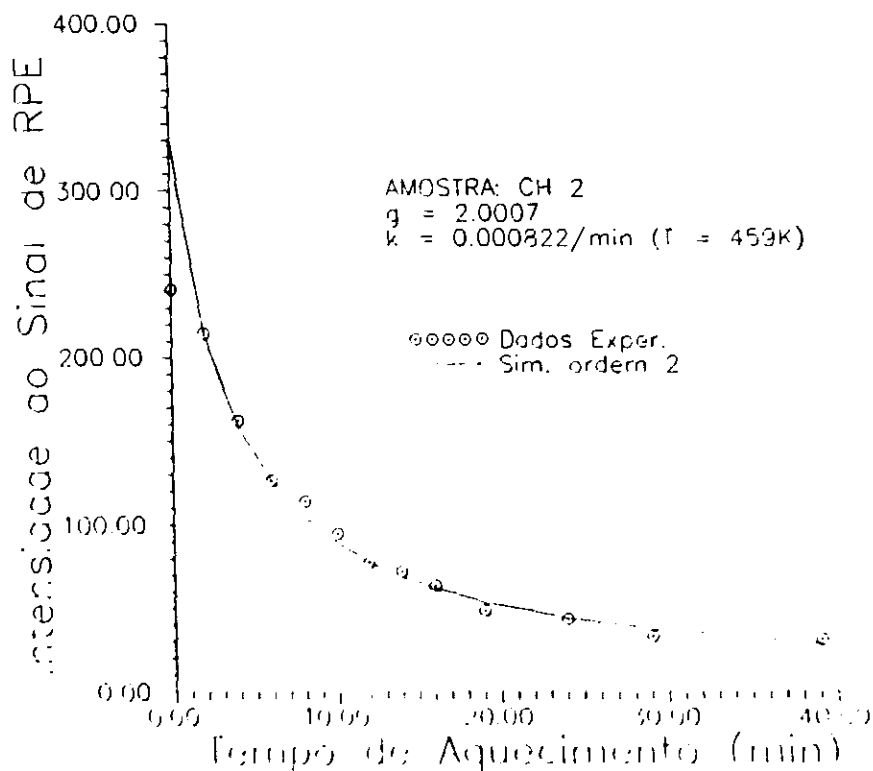
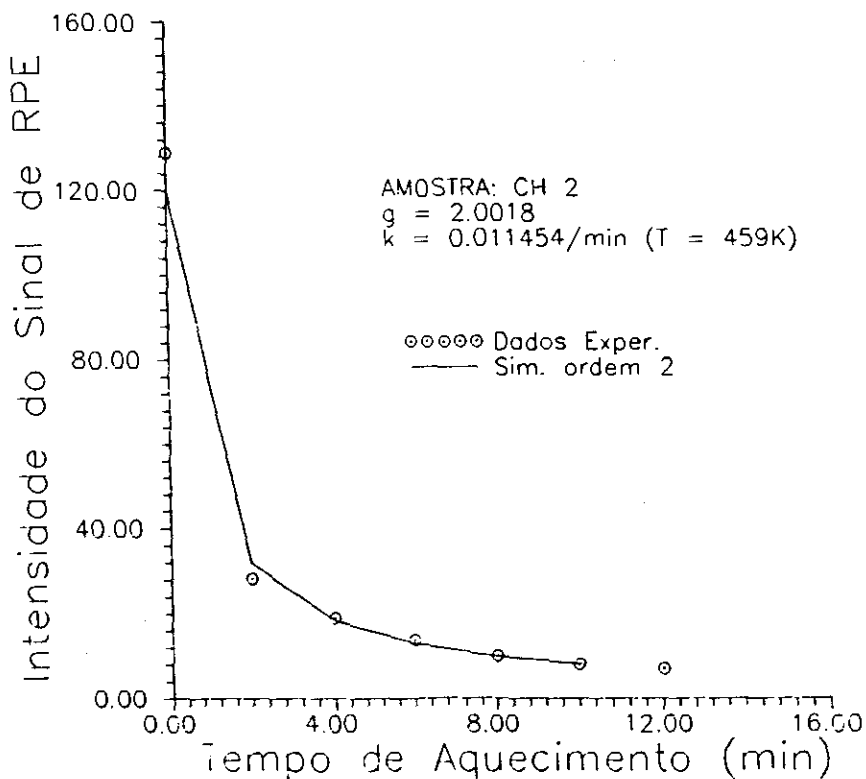


Fig. 6.11 - Variações dos sinais $g = 2.0018$ e $g = 2.0007$ com o tempo de aquecimento, $T = 186^{\circ}\text{C}$. Amostra CH 2.

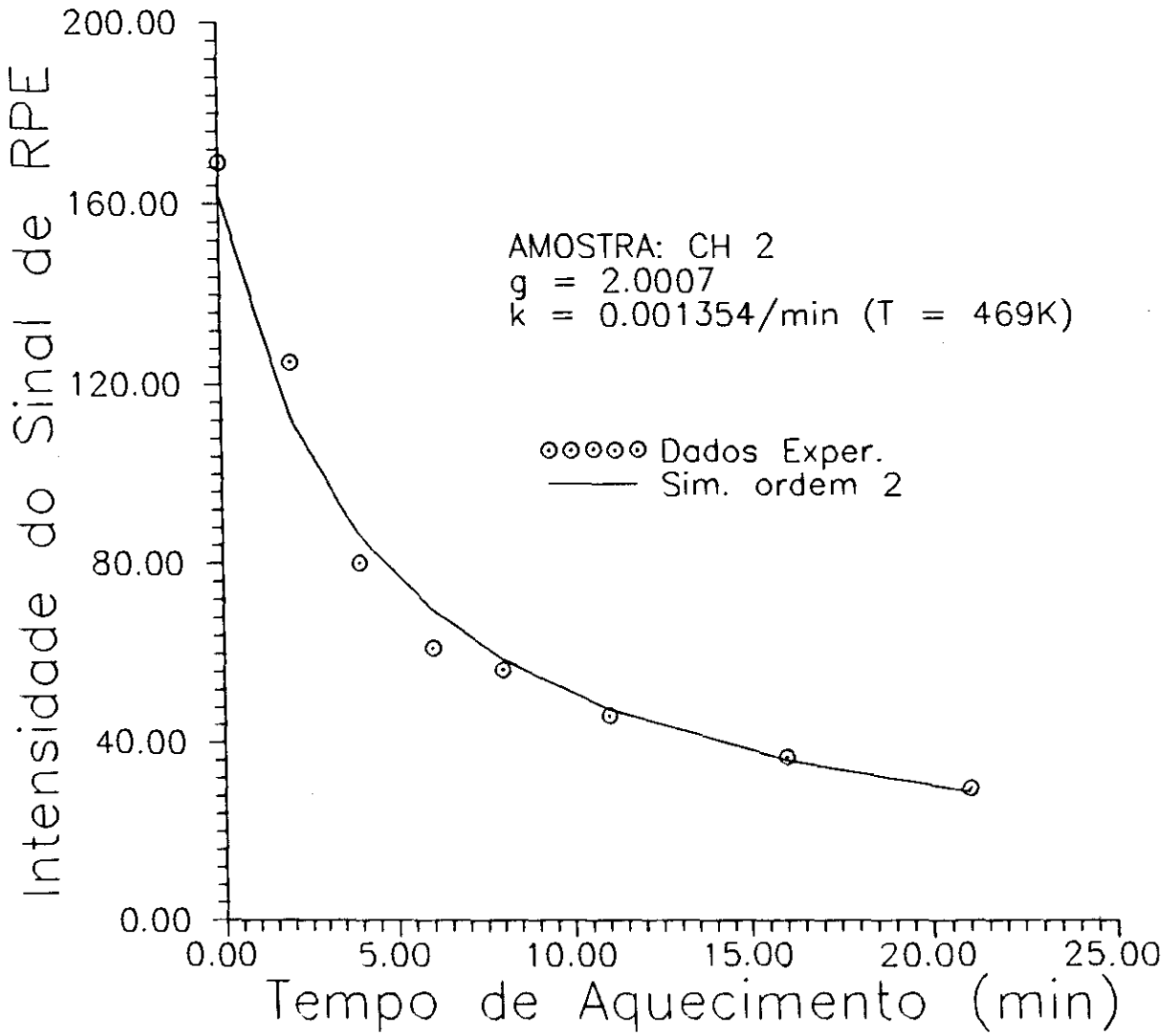


Fig. 6.12 - Variações do sinal $g = 2.0007$ com o tempo de aquecimento, $T = 196^{\circ}\text{C}$. Amostra CH 2.

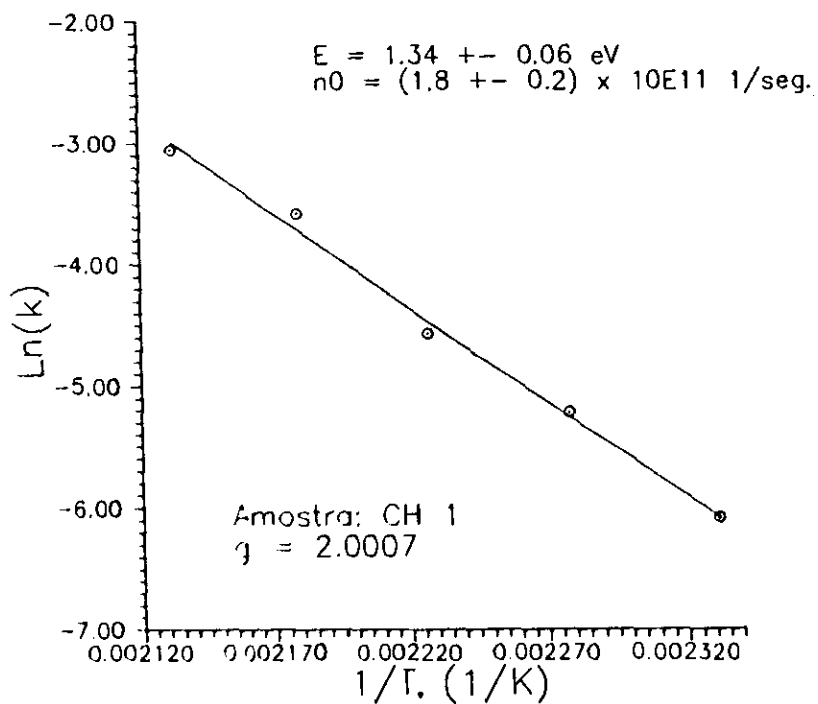
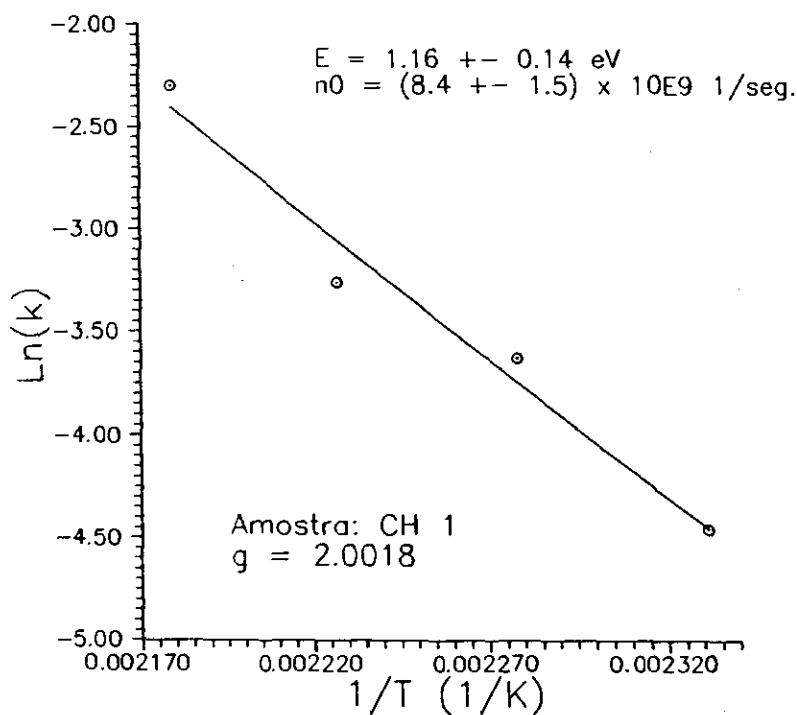


Fig. 6.13 - Determinação das energias de ativação e dos fatores de frequência para os defeitos A e C. Amostra CH 1.

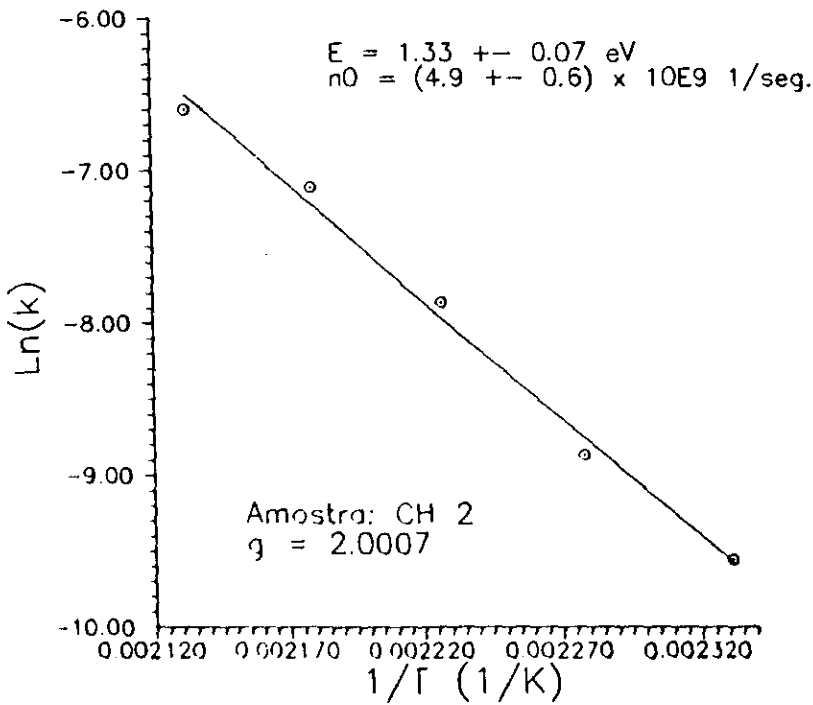
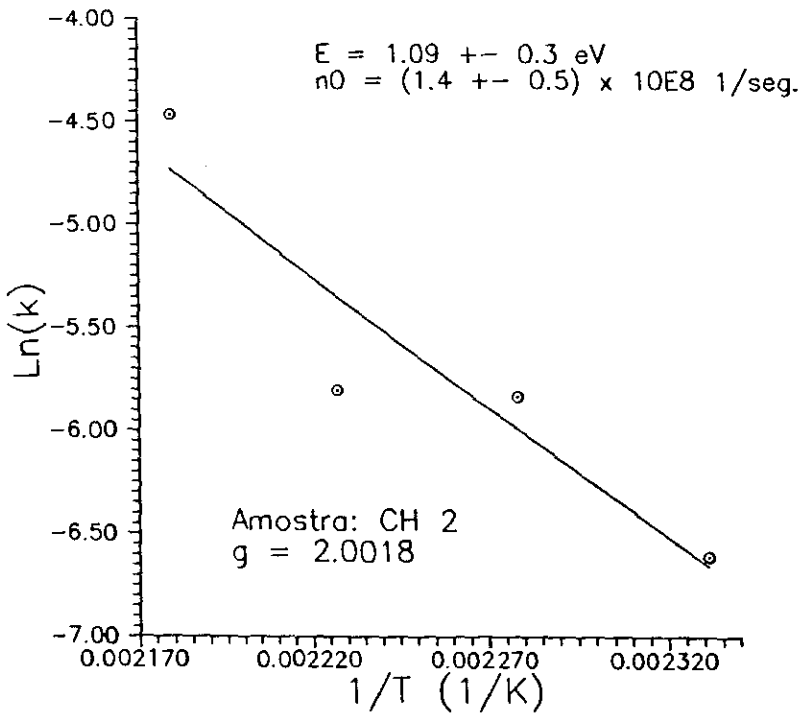


Fig. 6.14 - Determinação das energias de ativação e dos fatores de frequência para os defeitos A e C. Amostra CH 2.

Amostra	Sinal	E_{ativ} (eV)	V_0 (seg ⁻¹)	τ (anos) 15°C	Ref.
concha CH 1 (Aragonita)	2.0018 2.0007	1.16 ± 0.14 1.34 ± 0.06	8.4×10^9 1.8×10^{11}	78 ± 23 $(3.1 \pm 2.2) \times 10^4$	n.t.
concha CH 2 (Aragonita)	2.0018 2.0007	1.09 ± 0.30 1.33 ± 0.07	1.4×10^8 4.9×10^9	22 ± 12 $(5.0 \pm 1.8) \times 10^3$	n.t.
concha N 172121 (Aragonita)	2.0012	1.62 ± 0.01	2.3×10^{13}	3.1×10^7	(64)
concha N 1812-4 (Aragonita)	2.0012	1.52 ± 0.01	8.0×10^{13}	1.5×10^5	(26)
Espeleotema YC 62 (Calcita)	2.0007	1.48 ± 0.01	5.8×10^{11}	4.7×10^6	(9)
Espeleotema SP 2 (Calcita)	2.0007	1.33 ± 0.01	6.3×10^{10}	4.8×10^4	(9)
Espeleotema Hegy (Calcita)	2.0006	1.43 ± 0.01	7.1×10^{11}	2.5×10^6	(65)
Espeleotema YC 62 (Calcita)	2.0007	1.37 ± 0.01	1.5×10^{11}	2.2×10^3	(66)
Espeleotema YC 62 (Calcita)	2.0020	1.65 ± 0.01	2.6×10^{13}	9.0×10^7	(67)

n.t. -> Este trabalho.

Tabela 6.2 - Valores das energias de ativação e das vidas médias das espécies A e C em amostras de aragonitas e calcitas.

6.5 - COMPORTAMENTO DAS ESPÉCIES PARAMAGNÉTICAS FRENTE AO AQUECIMENTO E À REIRRADIAÇÃO.

As amostras CH 1 e CH 2 foram aquecidas a 210⁰C, até a eliminação completa de todos os sinais. Estes aquecimentos não modificam a estrutura da aragonita, mas são suficientes para eliminar águas de cristalização.

As amostras foram reirradiadas com doses de 2 kGy, de uma fonte de ¹³⁷Cs. Os espectros de RPE destas amostras (figuras 6.15 e 6.16) são constituídos pelas linhas das espécies B, C, D e E. A espécie A não é criada pela irradiação nas amostras aquecidas. Este resultado sugere que a espécie (CO₂⁻) está associada a moléculas de água, pouco ligadas à estrutura. Estas moléculas são as prováveis responsáveis pela estabilização do centro A^(39,46).

Este comportamento do centro A foi também observado em calcitas sintéticas monohidratadas⁽⁴⁸⁾.

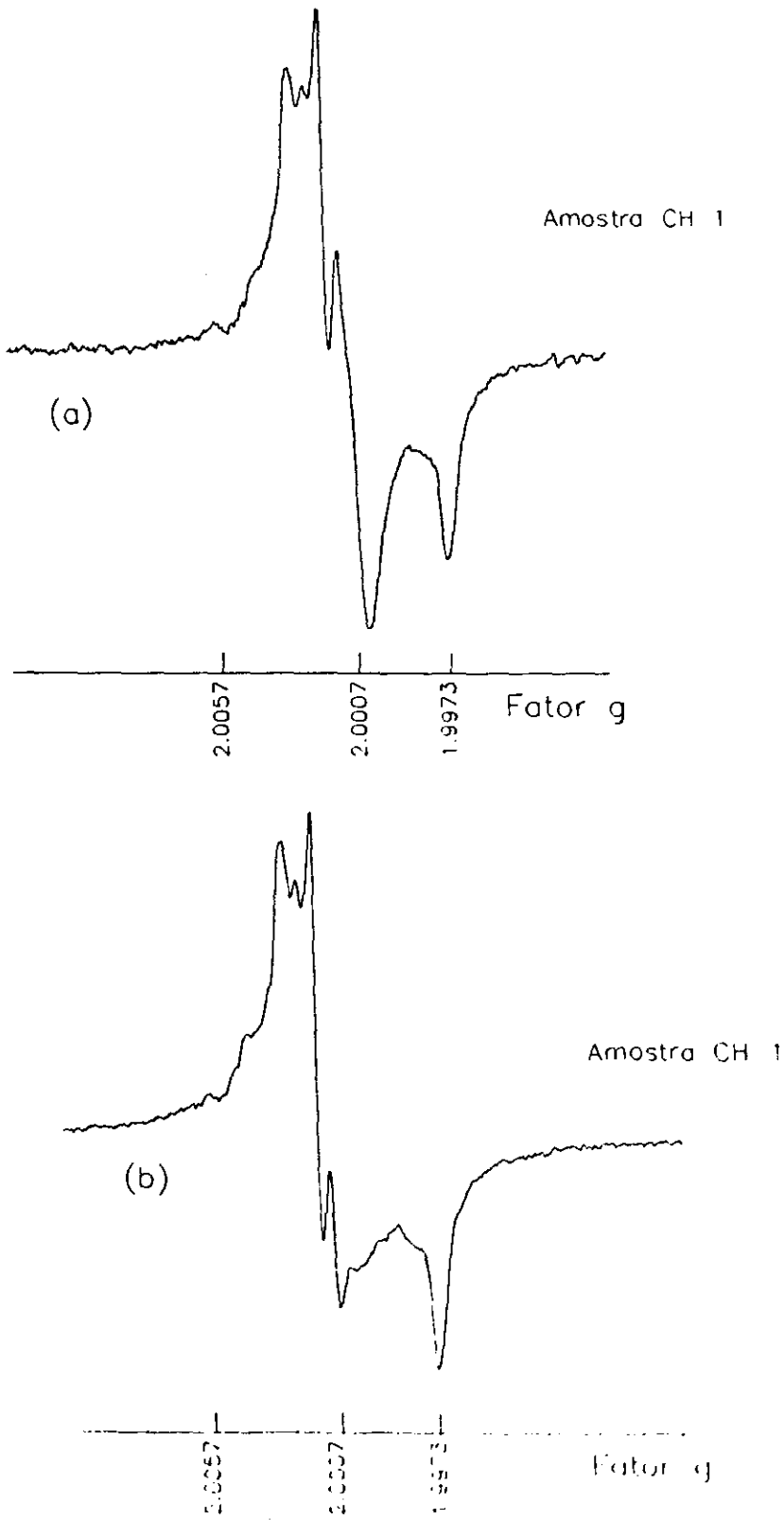


Fig. 6.15 - Comportamento do espectro de RPE da amostra CH 1 frente ao aquecimento e à reirradiação. a) amostra irradiada com 2 kGy. b) amostra aquecida por 80 min a 210°C e reirradiada com 2 kGy.

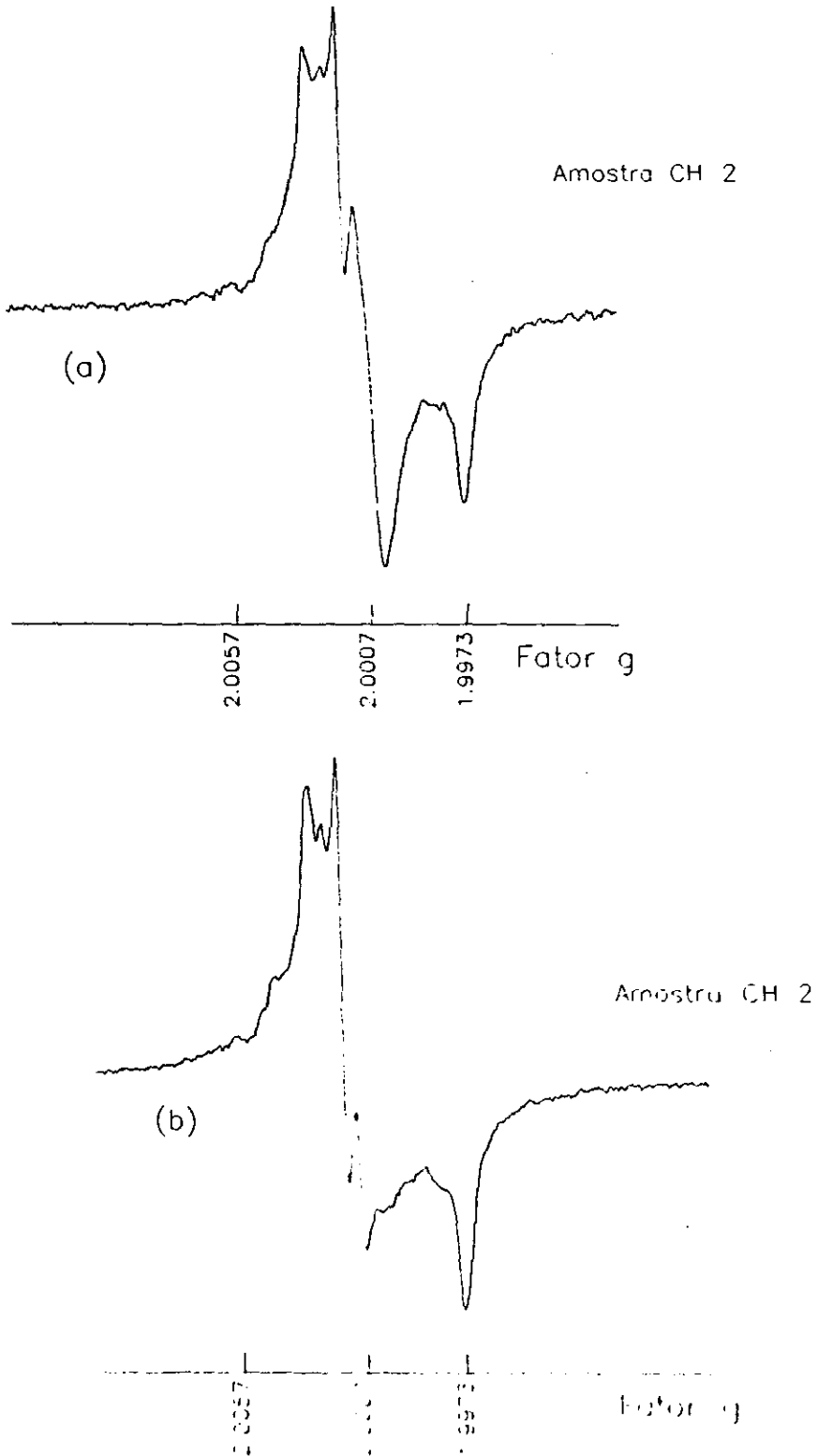


Fig. 6.16 - Comportamento do espectro de RPE da amostra CH 2 frente ao aquecimento e à reirradiação. a) amostra irradiada com 2 kGy. b) amostra aquecida por 80 min a 210°C e reirradiada com 2 kGy.

CAPÍTULO 7

PRODUÇÃO DE CENTROS PARAMAGNÉTICOS PELA RADIAÇÃO IONIZANTE EM ARAGONITAS

7.1 - INTRODUÇÃO.

O estudo sobre a produção de centros paramagnéticos pela radiação é essencial para a dosimetria por RPE. É a partir deste conhecimento que se define a(s) espécie(s) marcadora(s), e que se pode precisar o método para a determinação da dose acumulada, em uma amostra.

Um sinal, para ser utilizado como marcador, deve ser muito sensível à radiação e a sua produção deve atingir a saturação em altas doses. A função analítica que descreve o seu crescimento, com a dose, deve ser bem conhecida, porque o valor de DE é obtido através da extrapolação desta função, até o ponto de sinal nulo.

Neste capítulo, verifica-se a eficiência da radiação na produção dos centros paramagnéticos A, B, C, D e E, em aragonitas de origem biológica. Para as espécies A e C, que apresentam maior estabilidade térmica, determina-se a função analítica que descreve a produção dos centros até a saturação.

7.2 - COMPORTAMENTO DAS ESPÉCIES A, B, C, D e E COM A DOSE DE RADIAÇÃO.

A figura 7.1 mostra o comportamento das linhas de RPE das espécies A, B, C, D e E, frente à radiação γ , nas amostras CH 1 e CH 2. Pode-se verificar que a linha da espécie D satura em torno de 0.5 kGy e possui a menor taxa de crescimento com a dose. As espécies B e E apresentam pequenas taxas de produção, com a dose, e saturam em torno de 3 kGy. As linhas das espécies A e C ($g = 2.0007$ e $g = 2.0018$, respectivamente) são as mais sensíveis à radiação.

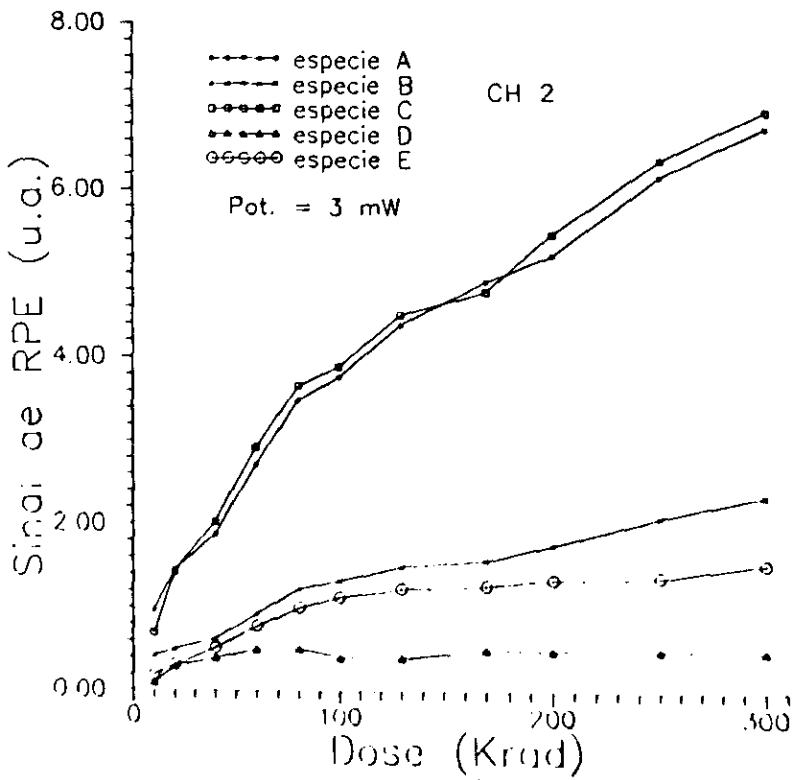
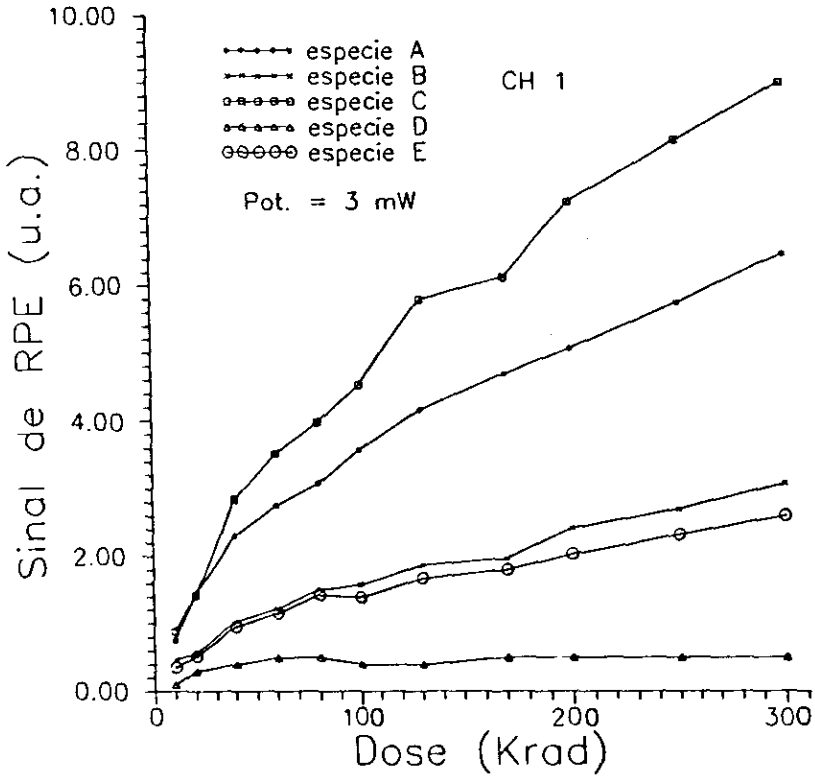


Fig. 7.1 - Comportamento das espécies A, B, C, D e E com a dose de radiação γ . a) Amostra CH 1. b) Amostra CH 2. Potência de microondas = 3 mW.

7.3 - A PRODUÇÃO DOS CENTROS CO_2^- COM A DOSE DE RADIAÇÃO: O MODELO DE BARABAS ET AL.

Funções analíticas, que descrevem o crescimento do sinal de RPE, com a dose de radiação, foram propostas por Ikeya⁽¹⁹⁾ e Molodkov⁽²⁶⁾. Foi entretanto, Barabas et al⁽⁶⁾ que desenvolveram um modelo mais completo para a formação do sinal de RPE com a dose. O modelo de Barabas é testado no próximo item deste capítulo.

Barabas et al supõem que o aumento do sinal de RPE, $S(t)$, com o tempo de irradiação pode ser descrito pela equação:

$$\frac{dS(t)}{dt} = [cP(K(t)-S(t))] - \frac{S(t)}{\mu} \quad (7.1)$$

onde c é a probabilidade por unidade de dose de um elétron ser capturado por um defeito da rede, ou seja, é a sensibilidade do sinal de RPE à radiação; P é a eficiência da fonte de radiação ou taxa de dose; K é o número total de defeitos e S é o número de defeitos preenchidos.

A equação (7.1) é composta de dois termos. O primeiro descreve o crescimento do sinal, S , quando se preenche os defeitos vazios. O segundo é responsável pelo decaimento térmico do sinal, supondo-se ser de primeira ordem.

Pode-se distinguir dois processos simultâneos de perda do sinal de RPE, com a agitação térmica:

a) A perda dos elétrons desemparelhados dos defeitos.

A esta perda associa-se a vida média τ .

b) A perda dos defeitos precursores. A esta perda

associa-se a vida média σ .

O número total de defeitos precursores num instante t é dado por:

$$K(t) = K \exp(-t/\sigma) \quad (7.2)$$

onde K_M é a quantidade de defeitos após a formação da amostra.

A vida média do sistema defeito precursor + elétron desemparelhado, μ , é dada por:

$$1/\mu = 1/\tau + 1/\sigma \quad (7.3)$$

Considerando-se que a taxa de dose, P , é constante, pode-se resolver a equação (7.1), por transformada de Laplace:

$$S(t) = \frac{K(t)}{B} \{1 - \exp[-t(cP + 1/\tau)]\} \quad (7.4)$$

ou

$$S(t) = \frac{K(t)}{B} \{1 - \exp[-cPt(B)]\} \quad (7.5)$$

onde

$$B = 1 + 1/(cPt) \quad (7.6)$$

A equação (7.4) tem a forma de uma função saturação e descreve o aumento do sinal de RPE, com o tempo de irradiação. Quando a taxa de preenchimento dos defeitos for igual à taxa de perda de elétrons por decaimento térmico, a função $S(t)$ atinge um estado estacionário. Nesta situação, $S = K(t)/B$. Este valor do sinal de saturação diminui com o tempo de acordo com a equação (7.2).

Utilizando-se a relação $D = Pt$, pode-se substituir o

tempo, t , pela dose total, D , na equação (7.4), obtendo-se:

$$S(D) = \frac{K(D)}{B} \{1 - \exp[-D(c + 1/[\tau P])]\} \quad (7.7)$$

A equação acima fornece o número de centros paramagnéticos criados por uma dose de radiação D .

Para as situações em que o tempo de irradiação é muito menor que a vida média do sistema elétron - defeito ($t \ll \mu$), o segundo termo da equação (7.1) pode ser desprezado. A equação pode ser então escrita como:

$$\frac{dS}{dD} = c[K_T - S(D)] \quad (7.8)$$

A solução desta equação em função da dose artificial D_A será:

$$S(D_A) = (K_T - S_N)(1 - \exp[-cD_A]) + S_N \quad (7.9)$$

onde K_T é o número de defeitos da amostra com idade T . S_N é o sinal natural da amostra, ou seja: $S(D_A=0) = S_N$.

A função (7.9) tem seu valor máximo igual a K_T , se todos os defeitos disponíveis são preenchidos. A sua forma é determinada somente pela sensibilidade c .

A equação (7.9) é usada, no próximo item, para simular as curvas de saturação experimentais.

7.4 - CURVAS DE SATURAÇÃO DOS SINAIS DAS ESPÉCIES A E C COM A DOSE DE RADIAÇÃO.

As amostras CH 1, CH 2 e CH 10 foram irradiadas com doses sucessivas de 0.1 kGy até 10 kGy de uma fonte de ^{60}Co . Os pontos experimentais, $I_{\text{RPE}} \times \text{Dose}$, são mostrados nas figuras 7.2, 7.3 e 7.4.

A sensibilidade e a dose de saturação da espécie A variam muito com a amostra (tabela 7.1). Esta espécie possui maior sensibilidade, à radiação γ , que o sinal da espécie C, nas três amostras estudadas. A dose de saturação da espécie C (10 kGy, na amostra CH 2) é, entretanto, sempre maior que a da espécie A.

Estes resultados sugerem que a linha de RPE em $g = 2.0007$ - por ser a mais sensível à dose de radiação - é a mais indicada para a dosimetria de baixas doses (acidentes radiológicos). A espécie C - que satura em doses mais altas - é mais adequada na dosimetria de altas doses (controle de doses de alimentos irradiados).

Os pontos experimentais das figuras 7.2, 7.3 e 7.4 foram simulados com a equação (7.9). Observa-se (curva cheia), que esta equação descreve perfeitamente a evolução do sinal de RPE com a dose, para as espécies A e C, nas três amostras estudadas. Isto comprova a validade do modelo de Barabas, Bach e Mangini⁽⁵⁾.

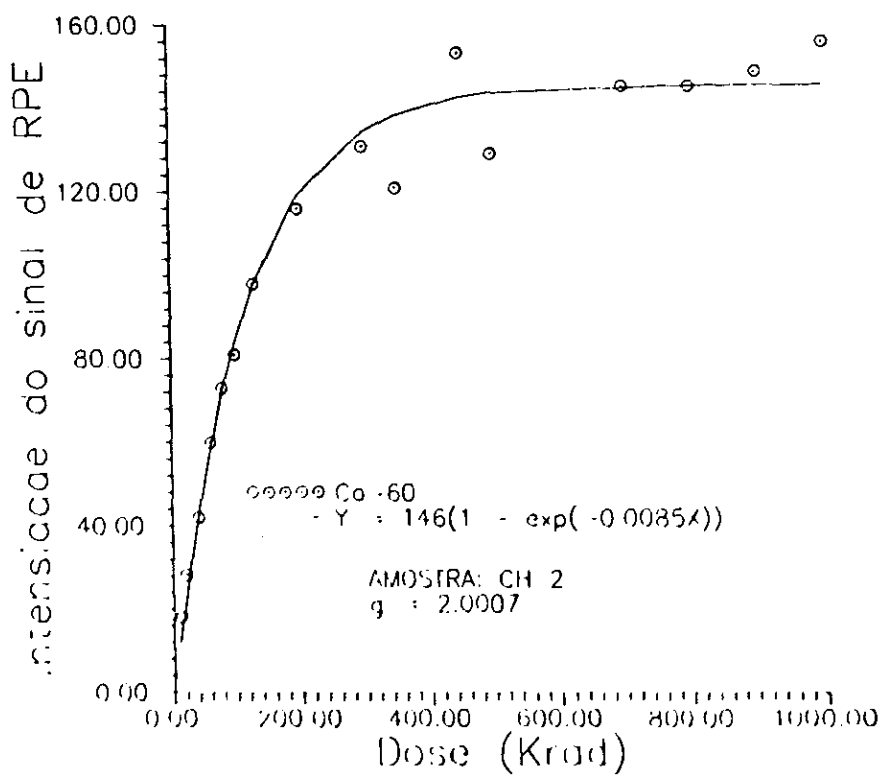
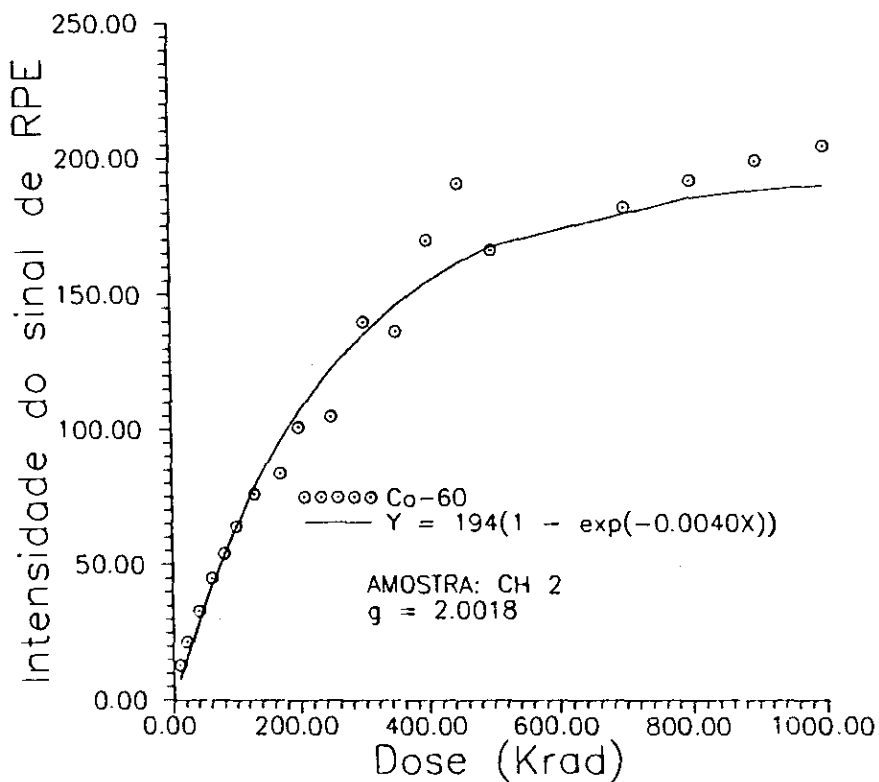


Fig. 7.3 - Resposta dos sinais $g = 2.0018$ e $g = 2.0007$ com a dose de raios γ . Amostra CH 2.

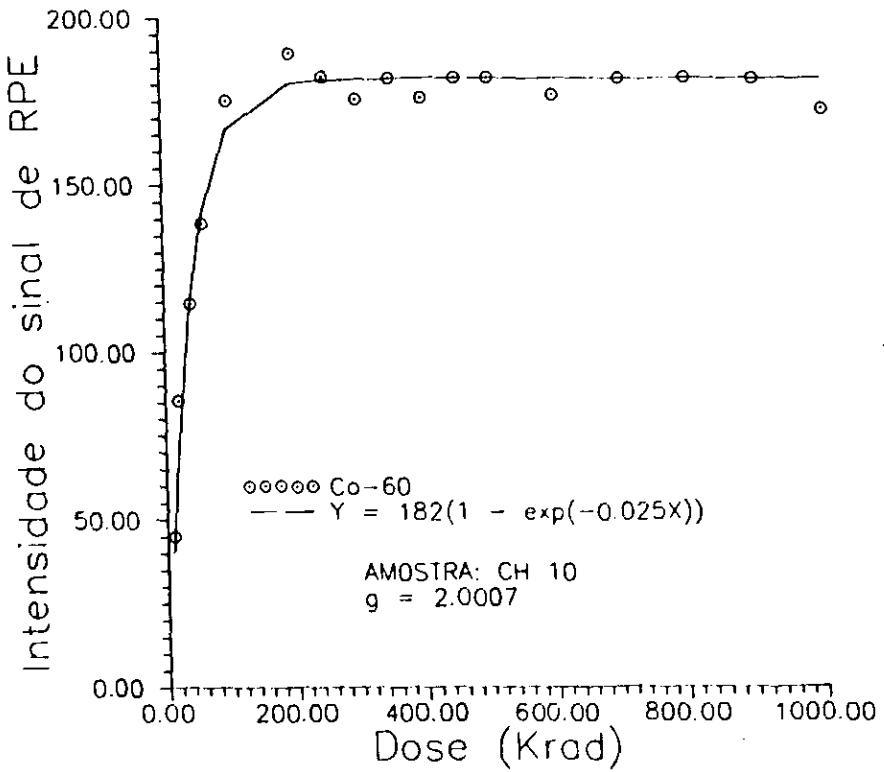
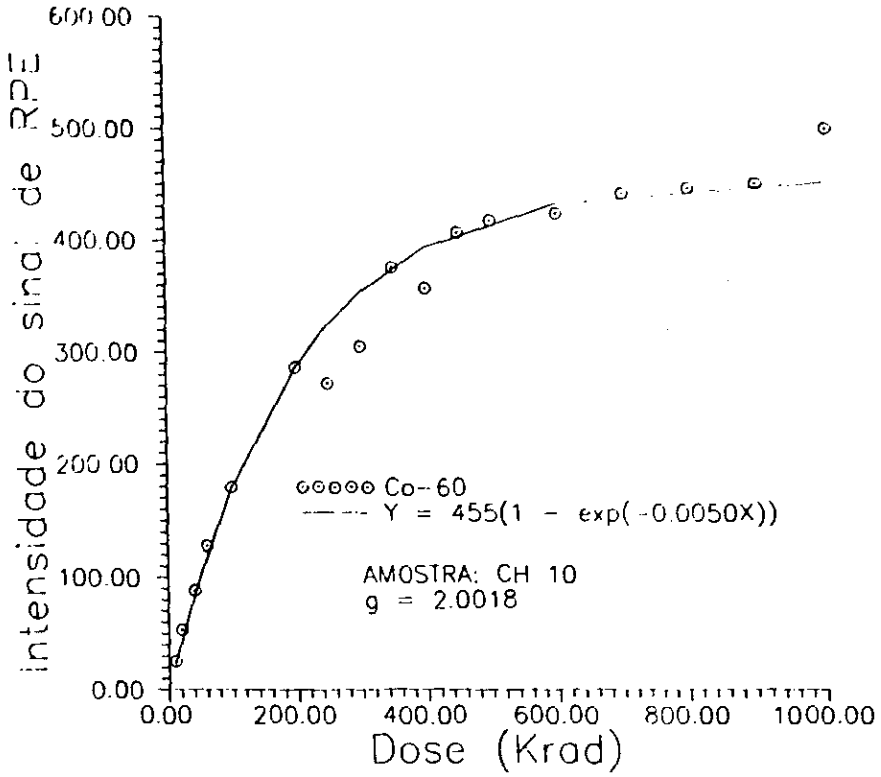


Fig. 7.4 - Resposta dos sinais $g = 2.0018$ e $g = 2.0007$ com a dose de raios γ . Amostra CH 10.

Amostra	Sinal	$c(10^{-1} \text{kGy}^{-1})$	D_{sat} (kGy)	Ref.
concha CH 1	2.0018 2.0007	5.5 9.0	9.0 4.8	n.t.
concha CH 2	2.0018 2.0007	4.0 8.5	10 5.0	n.t.
concha CH 10	2.0018 2.0007	5.0 25	9.4 2.2	n.t.
concha N 172121	2.0012	12.1	4.0	(64)
concha N 3212-4	2.0012	3.59	-	(26)
concha N 5507-7	2.0012	8.38	-	(26)

n.t. -> Este trabalho.

Tabela 7.1 - Sensibilidade à dose e doses de saturação das espécies A e C em amostras de aragonitas.

7.5 - O ESPECTRO DE RPE DE AMOSTRAS IRRADIADAS COM ELÉTRONS.

As amostras CH 1 e CH 10 foram irradiadas com elétrons de energias de 3, 6 e 12 MeV e doses de 0.1 kGy. As irradiações foram realizadas nas mesmas condições dos tratamentos de pacientes de radioterapia (0.025 kGy por tratamento), ou seja: no ar e com as amostras situadas a 100 cm do canhão de elétrons. É importante ressaltar que nestas condições de irradiação, a dose acumulada na amostra será a soma de doses devido ao feixe primário, a elétrons de mais baixa energia e a fótons de altas energias.

Os espectros das amostras CH 1 e CH 10, irradiadas com elétrons, apresentam as mesmas espécies paramagnéticas das mesmas amostras irradiadas com raios γ (figuras 7.5 e 7.6).

As figuras 7.7 a 7.8 mostram a variação dos sinais das espécies A e C com a energia dos elétrons. Observa-se que a intensidade do sinal da espécie A apresenta, nas duas amostras, pequena variação com a energia ($\approx 5\%$), entre 3 e 12 MeV. A espécie C, nas amostras CH 1 e CH 10, segue o mesmo comportamento da espécie A.

Estes resultados mostram que a concentração de defeitos criados, por irradiação, em aragonitas depende somente da dose (pelo menos até 0.1 kGy) e não da energia do feixe de elétrons (pelo menos no intervalo de 3 a 12 MeV).

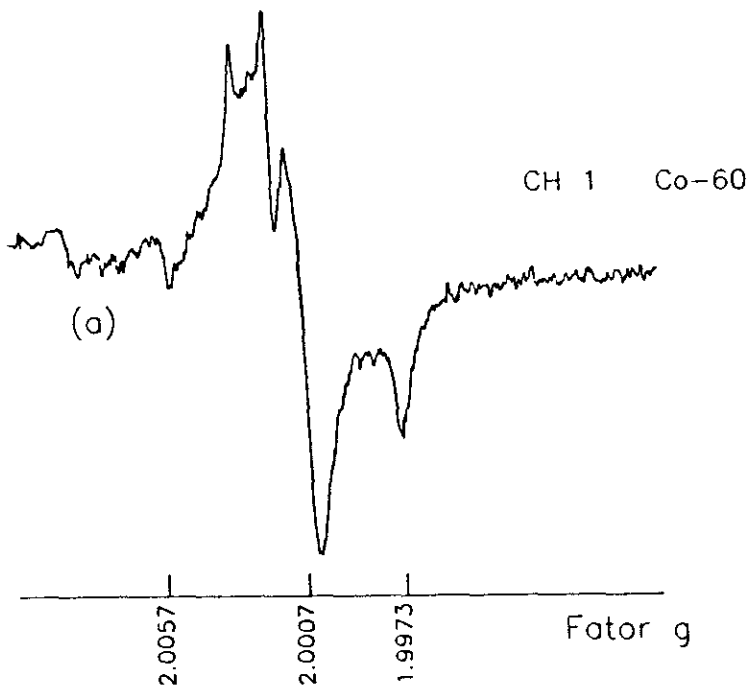


Fig. 7.5 - Espectros de pó da amostra CH 1: a) irradiada com raios γ , b) irradiada com elétrons.

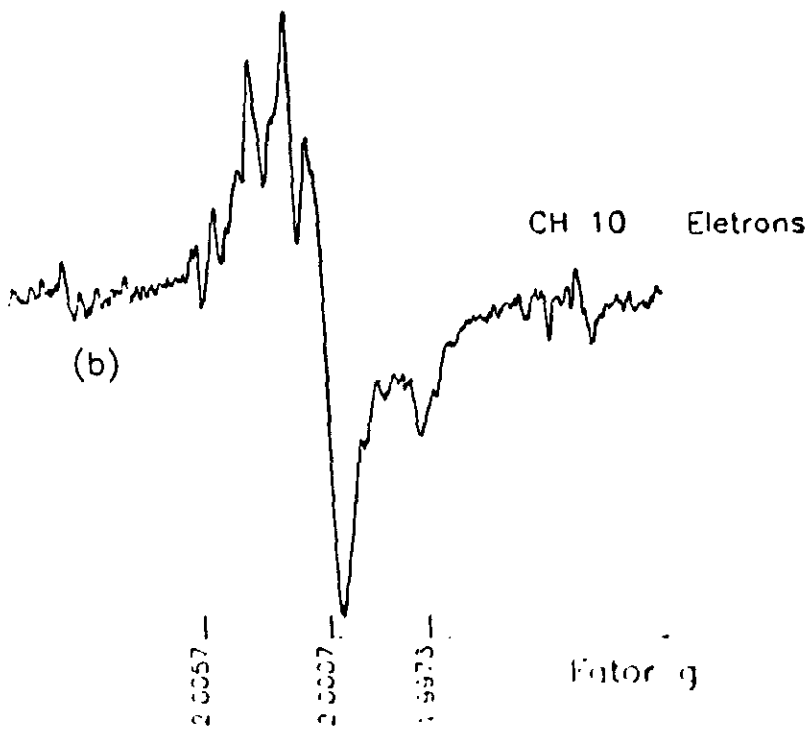
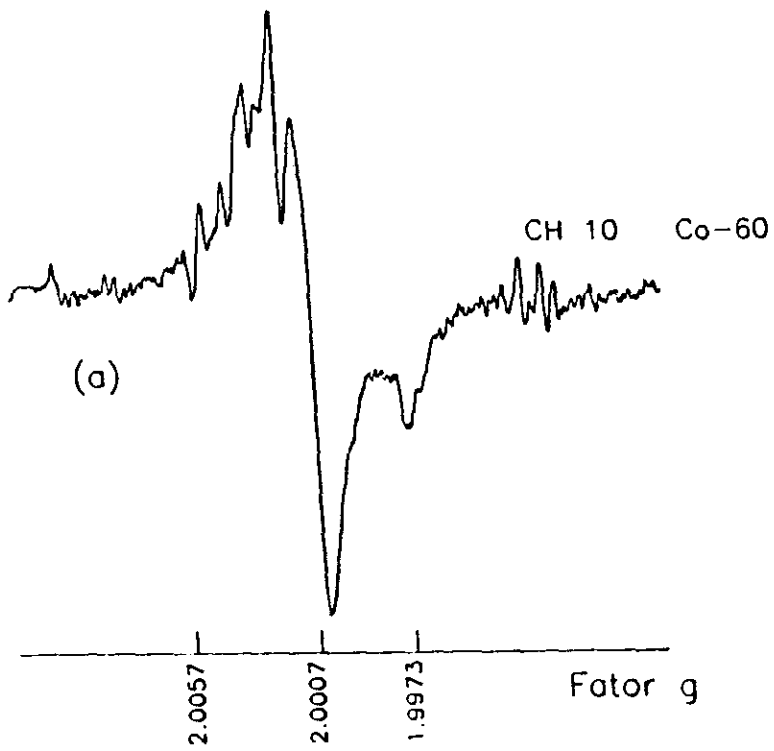


Fig. 7.6 - Espectros de pó da amostra CH 10: a) irradiada com raios γ , b) irradiada com elétrons.

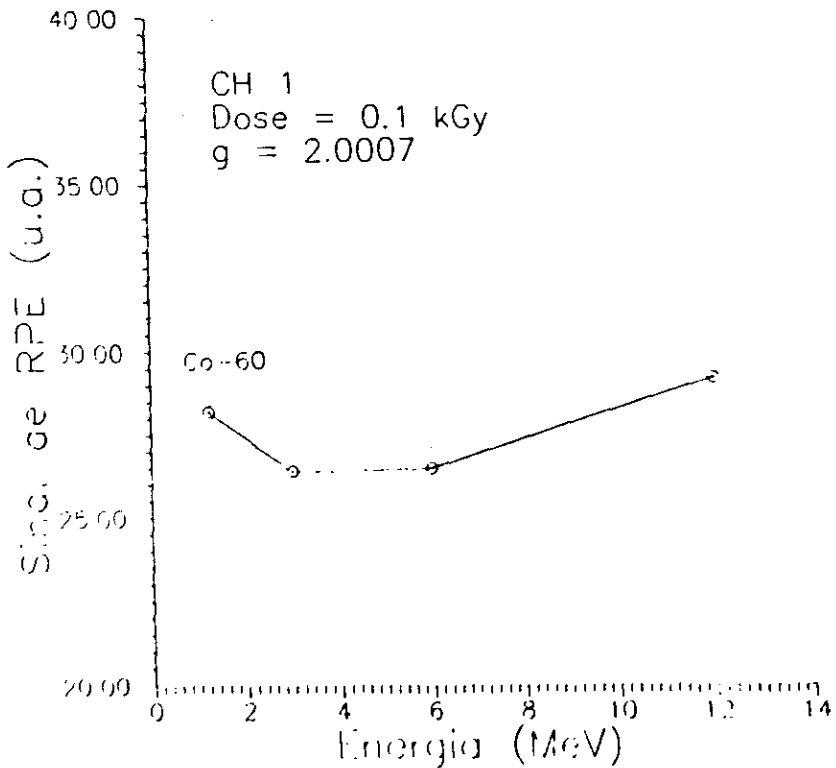
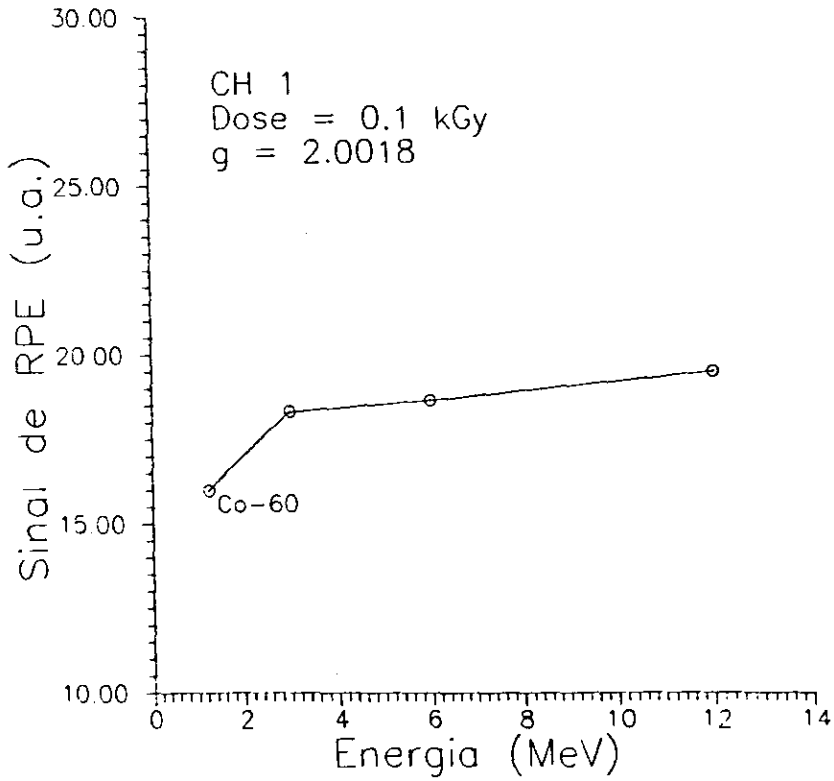


Fig. 7.7 - Variação do sinal de RPE com a energia dos elétrons. Amostra CH 1 irradiada com 0.1 kGy. a) Sinal $g = 2.0018$ (espécie C). b) Sinal $g = 2.0007$ (espécie A).

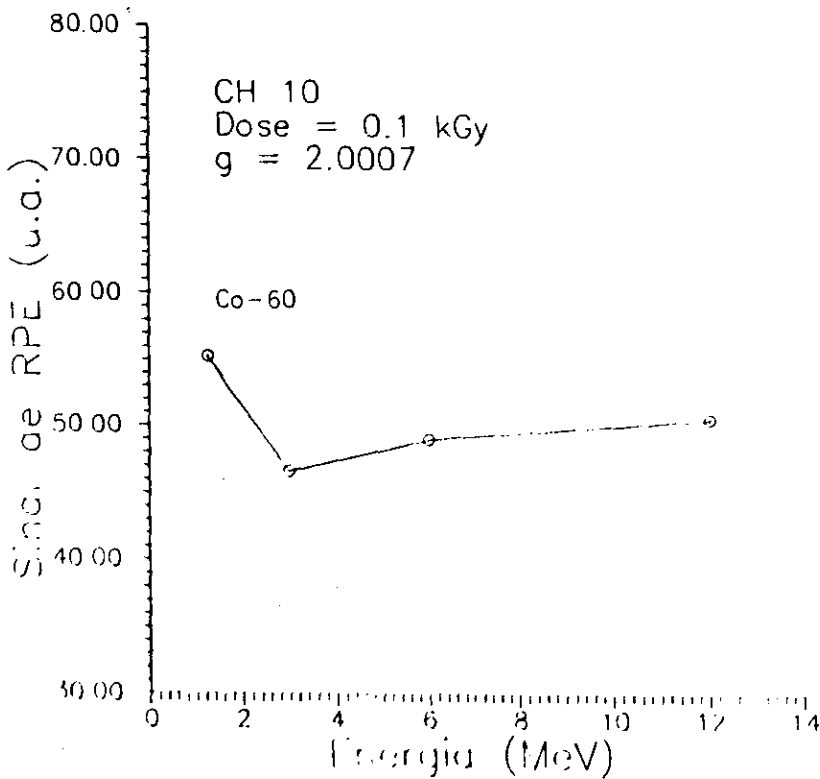
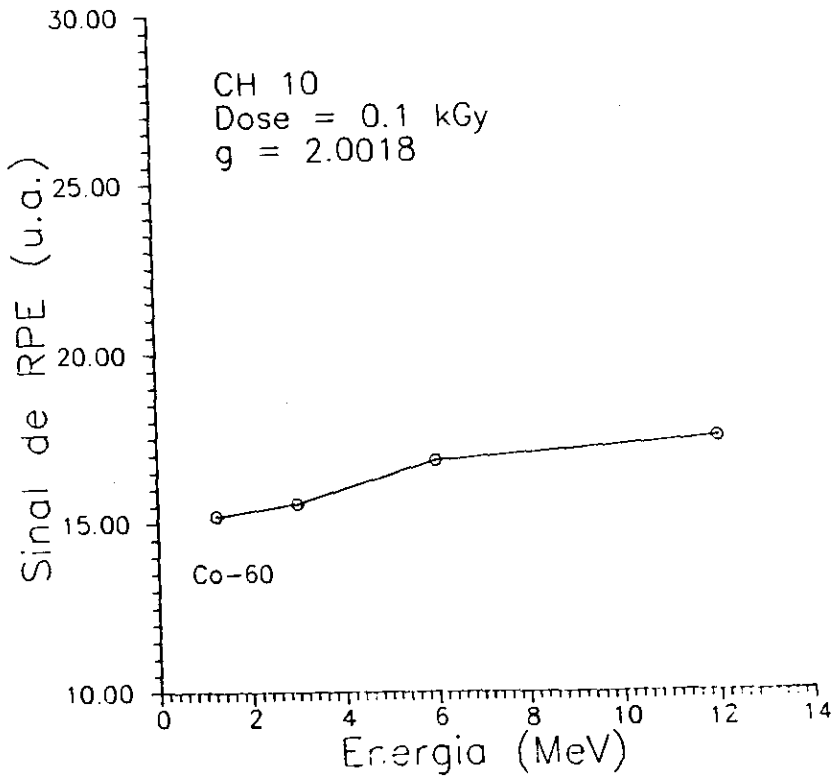


Fig. 7.8 - Variação do sinal de RPE com a energia dos

elétrons. Amostra CH 10 irradiada com 0.1 kGy. a) Sinal $g = 2.0018$ (espécie C). b) Sinal $g = 2.0007$ (espécie A).

CAPÍTULO 8

CONCLUSÃO

Neste trabalho de tese estudou-se os centros paramagnéticos criados pela radiação γ e por elétrons, de energias entre 3 e 12 MeV, em aragonitas minerais e de origem biológica (conchas de moluscos, corais e algas). Identificou-se as espécies paramagnéticas que compõem o espectro de pó destes materiais. Neste sentido, este trabalho traz contribuições importantes para esclarecer lacunas existentes na literatura, quanto à interpretação do espectro de RPE de bioaragonitas.

Estudou-se o comportamento das espécies criadas por irradiação, frente ao aquecimento e à dose de radiação. Os resultados obtidos nesta parte do trabalho, propiciaram a identificação das espécies mais adequadas para aplicações na dosimetria e na datação, de materiais aragoníticos. Além disto, definiu-se os limites, de doses e idades, em que estes centros se comportam como bons marcadores. A definição destas questões representa uma contribuição para a metodologia da dosimetria, por RPE, de materiais aragoníticos.

Deste trabalho de tese concluiu-se que:

- 1) O espectro de pó de aragonitas irradiadas é constituído

de pelo menos 5 espécies paramagnéticas A, B, C, D e E. Este espectro foi interpretado a partir de: i) experiências de variação com a potência de microondas, ii) abaixamento da temperatura da amostra, iii) medidas de banda-Q (35 GHz) e iv) estudo das espécies formadas em monocristais irradiados.

2) A espécie A ($g = 2.0007$) é atribuída a radicais CO_2^- providos de movimentos de rotação que tornam esta espécie isotrópica. Este centro está localizado no interior da rede cristalina - não é de superfície - e é, provavelmente, estabilizado por moléculas de água de cristalização.

3) A espécie B é atribuída a grupos CO_2^- com simetria ortorrômbica ($g_x = 2.0017$, $g_y = 1.9973$, $g_z = 2.0032$). Esta espécie possui um espectro de pó constituído por linhas bem mais largas daquelas observadas no espectro de monocristais. Esta espécie pode estar associada a radicais ligados à superfície dos microcristais de aragonita.

4) A espécie C ($g_x = 2.0018$, $g_y = 1.9973$, $g_z = 2.0032$) está também associada a radicais CO_2^- localizados em planos perpendiculares ao eixo de maior simetria, da aragonita, ocupando, provavelmente, os mesmos sítios dos grupos CO_3^{2-} .

5) A espécie E está associada a grupos CO_3^{3-} ($g_1 = 2.0035$, $g_{//} = 2.0014$). Estes radicais são formados por captura eletrônica dos grupos CO_3^{2-} . As espécies isotrópicas D ($g = 2.0057$) e F ($g = 2.0031$) são observadas somente nas amostras de origem biológica. Das informações obtidas neste trabalho, não é possível concluir sobre a natureza destas espécies.

6) Medidas com amostras de biocarbonatos de diferentes espécies e origens, atuais e fósseis, indicam que a espécie A é

sempre criada por irradiação.

7) Estudos sobre o comportamento das espécies, frente aos aquecimentos isotérmicos e à dose de radiação, indicam que as espécies A e C são as mais estáveis, à temperatura ambiente, e as mais sensíveis à dose.

8) A vida média determinada para o centro paramagnético A está bem abaixo das encontradas por outros autores (10^7 anos). Este resultado sugere que a vida média deste centro pode ser variável em materiais aragoníticos. Este defeito é indicado como bom marcador de dose para materiais recentemente irradiados. Precauções devem ser tomadas na datação de amostras com idades superiores a 10^3 anos.

9) A vida média do centro C, nas amostras estudadas, foi da ordem de 22 e 78 anos. Este resultado indica que este centro só pode ser utilizado na dosimetria de materiais recentemente irradiados.

10) O crescimento dos sinais $g=2.0007$ (espécie A) e $g=2.0018$ (espécie C) com a dose de radiação segue uma função exponencial descrita pelo modelo de Barabas et al⁽⁶⁾. A espécie A possui grande sensibilidade à dose de radiação e satura em doses de até 5 kGy. Considerando uma dose anual média de 10^{-3} Gy/ano para materiais carbonáticos, esta saturação se daria para amostras com idades superiores a 5 milhões de anos. Este resultado indica que este centro paramagnético possui níveis de saturação com a dose, suficientemente altos para a datação de amostras de todo o Quaternário.

11) Os centros A e C constituem bons marcadores na dosimetria de produtos alimentares, irradiados industrialmente,

que contenham carbonatos de cálcio (frutos do mar).

12) A sensibilidade do espectrômetro de RPE utilizado neste trabalho permite a observação dos sinais das espécies A e C em amostras irradiadas, com doses superiores a 50 Gy. Mesmo considerando que este limite possa ser bastante diminuído, dificilmente estas espécies poderiam ser utilizadas na dosimetria pessoal ou de fracas doses.

13) As espécies A e C são igualmente produzidas por elétrons. Pode-se considerar que, a eficiência na produção destes centros não varia no intervalo de energia dos elétrons de 3 MeV a 12 MeV.

BIBLIOGRAFIA

- 1) - Zeller E.J., Levy P.W. and Mattern P.L. Geological Dating by ESR. PROC. IAEA, Radioactive Dating and Method of Low Level Counting (1967), págs.531 - 540.
- 2) - Motoji Ikeya. Dating a stalagmite by EPR. Nature Vol. 255 (1975), págs.48 - 50.
- 3) - Ikeya M. and Ohmura K. Dating of fossil shells with ESR. J. Geol. 89 (1981), págs.247 - 251.
- 4) - Ikeya M. and Ohmura K. ESR age of Pleistocene shells measured by radiation assesment. Geochem. J. 18 (1984), pág.11.
- 5) - Radtke U., Mangini A. and Grün R. ESR Dating of Marine fossil shells. Nucl. Tracks Radiat. Meas. Vol. 10, Nos. 4 - 6 (1985), págs.879 - 884.
- 6) - Barabas M., Bach A. and Mangini A. An Analytical Model for the Growth of ESR Signals. Nucl. Tracks. Radiat. Meas. Vol. 14 (1988), Nos. 1 - 2, pág.231.
- 7) - Marfunin A.S. Spectroscopy, Luminescence and Radiation

Centers in Minerals. Springer - Verlag Berlin Heidelberg New York (1979), págs.242 - 247, 258 - 262.

8) - Wertz J.E. and Bolton J.R. Electron Spin Resonance: Elementary Theory and Practical Applications. McGraw-Hill Book Company (1972), caps 1, 2, 3, 7 e 8.

9) - A.M. Rossi. Estudo por Ressonância Paramagnética Eletrônica (RPE) e Termoluminescência (TL) dos defeitos criados pela radiação ionizante em calcitas naturais. Aplicação à Geocronologia (1987). Caps. 1, 4, 8 e 9.

10) - Poole Jr. and Charles P. Electron Spin Resonance: A comprehensive treatise on experimental techniques. Interscience Publishers (1967), págs.430.

11) - Renyou L., Zicheng P., Sizhao J. and Peihua H. Estimation of the influence of experimental conditions on ESR Dating results. Appl. Radiat. and Isot., Vol. 40 (1989), Nos. 10 - 12, págs.1071 - 1075.

12) - Reif F. Fundamentals of Statistical and Thermal Physics. McGraw-Hill (1988). Cap. 15.

13) - McMillan J. Electron Paramagnetism. Reinhold Book Corporation (1975). Caps. 8 - 10.

14) - A.M. Rossi. Ressonância Paramagnética Eletrônica do

$K_4Os(CN)_6$ em KCl irradiado com elétrons (1975). Págs.9 e 10.

15) - N.V. Vugman. Interação Quadrupolar Forte em Ressonância Paramagnética Eletrônica. Estudo do Hexacianeto de Irídio (III) em KCl irradiado com elétrons (1973). Págs.14 e 15.

16) - Abragham A. and Bleaney B. Electron Paramagnetic Resonance of transition ions. Oxford University Press (1970), págs.130 - 138.

17) - Poole C.P. and Farach H.A. The Theory of Magnetic Resonance. Wiley-Interscience (1972). Cap. 6.

18) - R.R. Sobral. Espectros de Ressonância Paramagnética Eletrônica de Sistemas Semi-Orientados e Sistemas Desorientados com Interação Quadrupolar Forte (1990). Cap. 1.

19) - Ikeya M. ESR Dating of Cave Deposits from Akioshi-dô Cave in Japan and Diabo Cavern in Brazil. J. Speleol. Soc. Japan 9 (1984), págs.58 - 67.

20) - Grün R. Potential and Problems of ESR Dating. Nucl. Tracks. Radiat. Meas. Vol. 18 (1991), Nos. 1/2, págs.143 - 153.

21) - Skinner A.F. Overestimate of Stalagmitic Calcite ESR Dates due to Laboratory Heating. Nature Vol. 304 (1983), págs.152 - 154.

- 22) - Grün R. and DeCanniere P. ESR Dating: Problems in the evaluation of the naturally accumulated dose (AD) in secondary carbonates. J. Radioanal. Nucl. Chem. Lett. 85 (1984), pág.213.
- 23) - Skinner A.F. ESR Dosimetry and Dating in Aragonitic Mollusks. Appl. Radiat. Isot. Vol. 40 (1989), Nos. 10 - 12, pág.1081.
- 24) - Kai A. and Ikeya M. ESR Study of Fossil Shells in Sediments at Hamana Lake. Appl. Radiat. Isot. Vol. 40 (1989), Nos. 10 - 12, pág.1139.
- 25) - Yokoyama Y., Bibron R., Leger C. and Quaegebeur J.P. ESR Dating of Paleolithic Calcite: Fundamental Studies. Nucl. Tracks Radiat. Meas. Vol. 10 (1985), Nos. 4 - 5, pág.929.
- 26) - Molodkov A. The Problem of Long-Term Fading of Absorbed Palaedose on ESR Dating of Quaternary Mollusc Shells. Appl. Radiat. Isot. Vol. 40 (1989), Nos. 10 - 12, pág.1087.
- 27) - Hütt G. and Jaek J. Dating Accuracy from Laboratory Reconstruction of Palaedose. Appl. Radiat. Isot. Vol. 40 (1989), Nos. 10 - 12, pág.1057.
- 28) - Peihua H., Renyou L., Sizhao J., Zicheng P. and Nathaniel W.R. Study on Accumulated Dose in Littoral Shells of Argentina. Appl. Radiat. Isot. Vol. 40 (1989), Nos. 10 - 12, pág.1119.

- 29) - Imai N. and Shimokawa K. ESR Ages and Trace Elements in a Fossil Mollusc Shell. Appl. Radiat. Isot. Vol. 44 (1993), Nos. 1 - 2, pág.161.
- 30) - Katzenberger O. and Grün R. ESR Dating of Circumartic Molluscs. Nucl. Tracks Vol. 10 (1985), Nos. 4 - 6, pág.885.
- 31) - Nakazato H., Shimokawa K. and Imai N. ESR Dating for Pleistocene Shell Fossils and Value of Annual Dose. Appl. Radiat. Isot. Vol. 44 (1993), Nos. 1 - 2, pág.167.
- 32) - Grün R. Present Status of ESR Dating. Appl. Radiat. Isot. Vol. 40 (1989), Nos 10 - 12, pág.1045.
- 33) - Ikeya M. and Ohmura K. Comparison of ESR Ages of Corals from Marine Terraces with ^{14}C and $^{230}\text{Th}/^{234}\text{U}$ ages. Earth and Planetary Science Letters 65 (1983), pág.34.
- 34) - Zicheng P., Sizhao J., Renyou L., Peihua H., Yucai Q. and Ikeya M. Study on Comparison of ESR Dating of Coral and Shells with ^{14}C and $^{230}\text{Th}/^{234}\text{U}$ methods. Appl. Radiat. Isot. Vol. 40 (1989), Nos. 10 - 12, pág.1127.
- 35) - Poupeau G. and Rossi A.M. Electron Spin Resonance Dating. Nuclear Methods of Dating, Eds. E. Roth and B. Poty (1989), pág.275.
- 36) - Ikeya M. A model of Linear U accumulation for ESR age of

Isot. Vol. 40 (1989), Nos. 10 - 12, pág.1113.

44) - Miki T. and Kai A. Rotating CO_2^- Centers in Corals and Related Materials. Japanese Journal of Applied Physics Vol. 29 (1990), No. 10, pág.2191.

45) - Barabas M. The Nature of the Paramagnetic Centers at $g=2.0057$ and $g=2.0031$ in Marine Carbonates. Nucl. Tracks Radiat. Meas. Vol. 20 (1992), No. 3, pág.453.

46) - Murata T., Kai A. and Miki T. Hydration Effects on CO_2^- Radicals in CaCO_3 and Hydroxyapatites. Appl. Radiat. Isot. Vol. 44 (1993), Nos. 1 - 2, pág.305.

47) - Barabas M., Bach A., Mudelsee M. and Mangini A. Influence of the Mg Content on ESR Signals in Synthetic Calcium Carbonates. Appl. Radiat. Isot. Vol. 40 (1989), Nos. 10 - 12, pág.1105.

48) - Debuyst R., Dejehet F. and Irissi S. Paramagnetic Centers in γ -Irradiated Synthetic Monohydrocalcite. Appl. Radiat. Isot. Vol. 44 (1993), Nos. 1 - 2, pág.293.

49) - Rossi A.M. and Poupeau G. Radiation-Induced Paramagnetic Species in Natural Calcite Speleothems. Appl. Radiat. Isot. Vol. 40 (1989), Nos. 10 - 12, pág.1133.

50) - Debuyst R., Bidiambabu M. and Dejehet F. An EPR Study of

γ - and α -Irradiated Synthetic Powdered Calcite Labelled with Carbon-13. Nucl. Tracks Radiat. Meas. Vol. 18 (1991), Nos. 1 - 2, pág.193.

51) - Ishii H. and Ikeya M. Defects in Synthesized Apatite Powder and Sintered Materials. Appl. Radiat. Isot. Vol. 44 (1993), Nos. 1 - 2, pág.95.

52) - Rossi A., Poupeau G. and Danon J. On Some Paramagnetic Species Induced in Natural Calcite by β - and γ -Rays Irradiation. ESR Dating and Dosimetry, editado por M. Ikeya e T. Miki, Ionics, Tokyo (1985), pág.77.

53) - Marshall S.A. and McMillan J.A. ESR Absorption Spectrum of CO_2^- Molecule-Ions Associated with F^- Ions in Single-Crystal Calcite. The J. Chem. Phys. Vol. 49 (1968), No. 11, pág.4887.

54) - Marshall S.A., Reinberg A.R., Serway R.A. and Hodges J.A. ESR Absorption Spectrum of CO_2^- Molecule-Ions in Single-Crystal Calcite. Mol. Phys. 8 (1964), pág.225.

55) - Ovenall D.W. and Whiffen D.H. Electron Spin Resonance and Structure of the CO_2^- Radical-Ion. Mol. Phys. 4 (1961), pág.135.

56) - Reddy M.V.V.S., Lingam K.V. and Gundo Rao T.K. CO_2^- Radical in γ -Irradiated Single-Crystal of Ca Formate. J. Molec. Structure 71 (1981), pág.105.

- 57) - Chantry G.W., Horsefield A., Morton J.R. and Whiffen D.H. The Structure, electron resonance and optical spectra of trapped CO_3^- and NO_3^- . Molec. Phys. 5 (1962), pág.589.
- 58) - Lunsford J.H. and Jayne J.P. Formation of CO_2^- Radical Ions when CO_2 is adsorbed on irradiated MgO. Journal of Phys. Chem. 69 (1965), pág.2182.
- 59) - Yamada Y., Hasegawa A. and Miura M. ESR Studies of the Formation of Anion Radicals in γ -Irradiated Silica Gel. Bull. Chem. Soc. Japan 42 (1969), pág.1836.
- 60) - Atkins P.W., Keen N. and Symons M.C.R. Oxides and Oxyons of the Non-Metals, CO_2^- and NO_2^- , Part II. Jour. Chem. Soc. 80 (1962), pág.2873.
- 61) - Serway R.A. and Marshall S.A. Electron Spin Resonance Absorption Spectra of CO_3^- and CO_3^{3-} Molecule-Ions in Irradiated Single-Crystal Calcite. Journ. Chem. Phys. Vol. 46 (1967), No. 5, pág.1949.
- 62) - Marshall S.A., McMillan J.A. and Serway R.A. ESR Absorption Spectrum of Y^{3+} -Stabilized CO_3^{3-} Molecule-Ion in Single-Crystal Calcite. Journ. Chem. Phys. Vol. 48 (1968), No. 11, pág.5131.
- 63) - Serway R.A. and Marshall S.A. ESR Absorption Spectrum of Orthorhombic CO_3^- Molecule-Ions in Irradiated Single Crystal

Calcite. J. Chem. Phys. 47, (1967), pág.868.

64) - Molodkov A. ESR Dating of Non-Marine Mollusc Shells. Appl. Radiat. and Isot. Vol. 44 (1993), Nos. 1 - 2, pp. 145.

65) - Henning G.J. and Grün R. ESR Dating in Quaternary Geology. Quat. Sci. Rev. 2 (1983), pág.157.

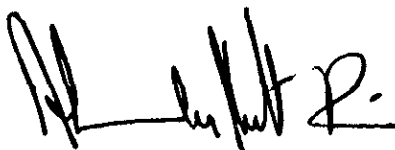
66) - Yokoyama Y., Quagebeur J.P., Bibron R., Leger C., Nguyen H.V. and Poupeau G. ESR Dating of Stalagmites of the Caune de l'Arago at Tautavel. In: Datations Absolutes et Analyses Isotopique en Pré-Histoire, Methodes et Limites. Colloque International du CNRS (1982), pág.507.

67) - Henning G.J., Herr W., Weber E. and Xirotiris N.I. ESR Dating of the Fossil Hominid Cranium from Petralona Cave, Greece. Nature 292 (1981), pág.533.

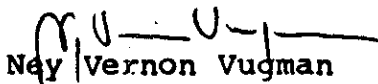
"DEFEITOS PARAMAGNÉTICOS PRODUZIDOS PELA RADIAÇÃO γ E
ELÉTRONS EM ARAGONITAS NATURAIS: CONTRIBUIÇÃO À DOSIMETRIA
E À DATAÇÃO POR RESSONÂNCIA PARAMAGNÉTICA ELETRÔNICA (RPE)"

DELSON UBIRATAN DA SILVA SCHRAMM

Tese de Mestrado apresentada no Cen-
tro Brasileiro de Pesquisas Físicas
do Conselho Nacional de Desenvolvi-
mento Científico e Tecnológico, fa-
zendo parte da banca examinadora os
seguintes professores:




Alexandre Malta Rossi - Presidente



Ney Vernon Vugman



George Bemski



Rosa Bernstein Scorzelli - Suplente