

## A RESSONÂNCIA PARAMAGNÉTICA ELETRÔNICA (EPR): UM NOVO MÉTODO DE DATAÇÃO DO QUATERNÁRIO?

T. Poupeau

Centro Brasileiro de Pesquisas Físicas - CNPq/CBPF  
R. Dr. Xavier Sigaud, 150 - 22290 - Rio de Janeiro, RJ - Brasil  
CNRS - ORFOM, Paris, França

A. Rossi

Centro Brasileiro de Pesquisas Físicas - CNPq/CBPF  
Rue Dr. Xavier Sigaud, 150 - 22290 - Rio de Janeiro, RJ - Brasil  
Departamento de Química; Universidade Federal Rural do Rio de Janeiro  
23421 - Itaguaí - Rio de Janeiro, RJ - Brasil

M. Talles

J. Damon

Centro Brasileiro de Pesquisas Físicas - CNPq/CBPF  
R. Dr. Xavier Sigaud, 150 - 22290 - Rio de Janeiro, RJ - Brasil

Significant progress has occurred in the last years in quaternary geochronology. One of this is the emergence of a new dating approach: the Electron Spin Resonance Method. The aim of this paper is to briefly review the method and discuss some aspects of the work at CBPF.

### INTRODUÇÃO

Desenvolvimentos recentes na geocronologia abriram novas possibilidades para a datação do Quaternário (Poupeau, 1983). Um dos novos métodos que surgiram nos últimos anos é baseado na medida da Ressonância Paramagnética Eletrônica (EPR) de materiais geológicos (Ikegami, 1975, 1981, 1983). Um dos aspectos mais interessantes desta técnica é que ela pode ser aplicada a uma grande variedade de amostras, de minerais (carbonatos, quartzo, sílex, etc.) a fósseis (ossos, conchas, madeira) distribuídos largamente pelo Quaternário. Além do mais, esta nova técnica poderá ajudar no estabelecimento da geocronologia da série sedimentária dos últimos milhões de anos. O objetivo deste artigo é o de fazer um resumo do desenvolvimento da datação por EPR. Uma versão mais detalhada pode ser encontrada no artigo Poupeau e Rossi (1984). Alguns aspectos do trabalho em datação por EPR no Centro Brasileiro de Pesquisas Físicas (CBPF) será também discutido no texto.

### 1. PRINCÍPIOS DA DATAÇÃO POR EPR EM GEOCRONOLOGIA

Um elétron pode ser considerado como uma pequena esfera carregada negativamente com movimento de rotação. A esta carga em movimento lhe associamos um momento magnético não nulo ou spin do elétron. Nos átomos e moléculas, os elétrons estão associados aos pares com momentos magnéticos opostos, o que assegura a neutralidade magnética do material. A radiação produzida pela radioatividade natural interage com o meio ambiente ionizando-o. Nos minerais a grande parte dos elétrons livres, assim criados, se recombinam imediatamente com os íons que possuem deficiências eletrônicas, outra parte é capturada por defeitos da rede cristalina (impurezas químicas, deslocamentos, etc.). Os elétrons "armadilhados" se comportam como pequenos ímãs permanentes que sob a aplicação de um campo magnético externo, se orientam paralelamente ou antiparalelamente em relação a este. Estes dois estados de spin (paralelo e antiparalelo) são separados por uma energia equivalente a

$$\Delta E = g\beta H$$

onde  $\beta$  é o magneton de Bohr e  $g$  o fator giromagnético (fator "g") que depende do valor do campo cristalino nas vizinhanças dos elétrons. Para um elétron livre  $g \approx 2$ . (Figura 1).

Uma amostra mineral irradiada sujeita a um campo magnético externo ( $\pm 3.3 \times 10^3$  Gauss) absorve ondas eletromagnéticas na faixa das microon

das quando os elétrons não emparelhados realizam transições de spin do estado de orientação paralela ao estado de orientação antiparalela. A intensidade desta absorção é diretamente proporcional ao número total de elétrons desemparelhados que existe no material. A energia desta transição depende das interações que estes elétrons paramagnéticos sofrem com as cargas vizinhas. Do estudo das linhas de absorção de EPR, tiramos informações do número de defeitos criados pela radiação natural em materiais geológicos, assim como da natureza destes defeitos.

Considerando que a série radioativa do urânio e do tório estão em equilíbrio em um mineral, podemos estabelecer que o número de defeitos paramagnéticos produzidos pela radiação natural, cresce linearmente com o tempo, desde o instante zero, momento em que não existem elétrons armadilhados, até o valor de saturação da produção dos defeitos no material (figura 2). Para materiais como a calcita, a linearidade é conservada até doses da ordem  $1 \times 10^6$  Rad (1 Rad = 100 erg/g), o que sugere a possibilidade de datação por EPR de minerais com idade de alguns milhões de anos.

A dose de radiação natural,  $D_T$ , recebida pelo mineral durante o tempo geológico, é obtida irradiando-se amostras com radiação  $\gamma$ , e medindo-se a intensidade do sinal de EPR característico dos elétrons armadilhados nos defeitos cristalinos. A curva de crescimento do sinal de EPR com a dose, se extrapolada até o ponto de intensidade do sinal (I) nela, nos dará a dose de radiação  $\gamma$ , equivalente a dose total natural recebida pelo material durante o tempo geológico. (figura 3).

A idade do mineral é calculada a partir da relação,

$$t = \frac{D_T}{D_A} \quad (1)$$

onde  $D_A$  é a dose anual, em rads, depositada no material pela radioatividade natural da amostra e do meio exterior.  $D_A$  pode ser expressa como:

$$D_A = K D_\alpha + D_\beta + D_\gamma + D_{\text{COSM}} \quad (2)$$

Onde  $D_\alpha$ ,  $D_\beta$  e  $D_\gamma$  são respectivamente as doses anuais depositadas pela radioatividade  $\alpha$ ,  $\beta$  e  $\gamma$  de potássio, do urânio, do tório e dos seus descendentes. O fator K mede a eficácia dos raios  $\alpha$  na produção de elétrons paramagnéticos (de acordo com o mineral k poderá variar de 0.1 a 0.4). O termo  $D_{\text{COSM}}$  é um componente devido a radiação cósmica. Para amostras do pleistoceno a dose anual  $D_A$  não possui um valor constante até aproximadamente 300000 anos, tempo necessário para equilibrar o urânio e seus descendentes. A dose anual é então calculada pela equação:

$$D_A^* = D_A + (p_0 - 1) D_{234} e^{-\lambda_{234} t} + D' (q - 1) \quad (3)$$

onde  $D_A^*$  é a dose anual dada por (2), supondo que a série do urânio está em equilíbrio.  $p_0$  é a razão inicial da atividade do  $^{234}\text{U}$  e do  $^{238}\text{U}$  e q a razão das atividades do  $^{230}\text{Th}$  e do  $^{238}\text{U}$ .  $D'$  é a dose anual produzida pelo  $^{230}\text{Th}$  e seus descendentes até o  $^{206}\text{Pb}$ . (figura 4).

## 2. DATAÇÃO POR EPR

### 2.1 CARBONATOS

Existe um grande número de tipos de depósitos carbonatos que são de grande importância estatigráficas ou paleoclimáticas. Muitas destas formações não são datáveis pelos métodos de  $^{14}\text{C}$  e do desequilíbrio do Urânio. A EPR, por cobrir uma faixa de datação muito ampla (até  $\pm 3$  milhões de anos) poderá determinar idades não atingidas por estas técnicas.

Os espeleothems que são formações calcáreas desenvolvidas em cavernas - estalagmitas, estalagtitas, travertinas - apresentam geralmente espectros de EPR característicos de impurezas de metais como  $\text{Mn}^{2+}$ . Na região próxima a "g" do elétron livre encontramos de 1 a 3 linhas principais correspondentes a radicais criados pela radiação natural. Estes radicais, provavelmente, se formam a partir da captura de elétrons por grupos  $\text{CO}_3^{2-}$  dando origem a centros paramagnéticos  $\text{CO}_3^{\cdot-}$ . (figura 5).

Das linhas de datação apenas uma é sensível a dose de radiação.

Quando somente esta é observada, a paleodose é obtida facilmente, a partir da curva I versus Dose de radiação artificial. Nos casos em que as 3 espécies estão presentes, o espectro de EPR é complexo havendo eventualmente superposição de linhas. Para amostras "antigas" a paleodose encontrada a partir de linha sensível a radiação é freqüentemente mais baixa que a esperada. Yokoyama (1980) desenvolveu um método para calcular  $D_T$  em espectros complexos, que consiste em tratar termicamente o mineral e redistribuir os elétrons em um único defeito. A dose total é então obtida a partir do gráfico I versus dose da linha de EPR correspondente a este defeito. São poucas as amostras calcáreas de idades conhecidas já datadas por EPR. Em tais casos o método de Yokoyama mostra bons resultados.

Fósseis de corais e conchas marinhas, originariamente formados de carbonato de cálcio cristalizado sob a forma de aragonita apresentam defeitos paramagnéticos semelhantes aos produzidos na calcita. Ikeya datou por EPR (1983) amostras de conchas e corais e chegou a valores de  $D_T$  próximos aos encontrados nas mesmas amostras utilizando técnicas como  $^{14}C$  e desequilíbrio de urânio. (figura 6).

## 2.2 OUTROS MATERIAIS

Tentativas de aplicação da EPR a outros materiais estão sendo desenvolvidas ainda que preliminarmente. Pode-se citar a datação de ossos fósseis de folhas recentes e sílex. Estes dois últimos parecem os mais promissores. Os ossos fósseis apresentam os mesmos problemas das datações de  $^{14}C$  e do desequilíbrio do urânio em que este tipo de material se comporta freqüentemente como um sistema aberto com fluxo de entrada e saída do Urânio. (Yokoyama et al. 1981b, Ykeya et al. 1981-1983).

## 3. DATAÇÃO POR EPR NO CBPF

Estudos da calcita por EPR com fins de datação geológica tiveram início no CBPF em 1982. As atividades do grupo se concentraram na datação de carbonatos. Uma primeira direção do trabalho foi a de se tentar estabelecer correspondências entre os resultados da datação por EPR e por Termoluminescência (TL). De fato estes dois métodos, que se fundamentam nas propriedades dos elétrons não emparelhados em "armadilhas" da rede cristalina possuem vantagens e limites que lhes são próprios. Por exemplo, a TL aparece como uma técnica mais sensível que permite datar amostras mais jovens, mas sua aplicação pode ser fortemente limitada, devido a fenômenos "parasitas" que dificultam as medidas, como a triboluminescência, ou alterar a precisão dos resultados, como as variações de transparência ótica das amostras. Estes problemas não existem na EPR. Estas, no entanto, possui outras limitações como, por exemplo, espectro de impurezas de metais que se superpõe muitas vezes ao sinal de radiação.

O primeiro trabalho do grupo sobre a calcita foi realizado com as mostras de uma caverna francesa, importante por suas riquezas arqueológicas (Foupeau et al. 1984). As amostras estudadas, como parte de um projeto internacional de comparação de métodos de datação para arqueologia (H. de Lumley e J. Labeyrie 1981), foram estalagmitas situadas em diferentes níveis dentro da estratigrafia dos depósitos da gruta. Neste trabalho, realizado no CBPF, medimos por EPR e TL uma série de amostras já estudadas anteriormente por Yokoyama et al. (1981a).

O espectro das nossas amostras é constituído de 2 a 3 linhas de absorção (fig. 5) enquanto o espectro de TL era composto de 2 picos emitidos a alta temperatura ( $\pm 280^\circ C$  e  $\pm 350^\circ C$ ). Pode-se mostrar que:

1) Para as amostras onde a dose total  $D_T$  pode ser medida por TL e EPR, os dois métodos dão resultados concordantes. (ver tabela 1). As doses derivadas do pico de TL de  $280^\circ C$  e da linha  $h_3$  de EPR concordam dentro do erro experimental. O mesmo resultado se observa para a dose do pico de TL de  $350^\circ C$  e da linha  $h_2$  de EPR.

2) Experiências de aquecimento, mostram que o pico de TL e a linha de  $h_3$  de EPR apresentam estabilidades térmicas semelhantes. Este fato pode indicar que estes sinais são produzidos por elétrons em defeitos estruturais de mesmo tipo. A observação de doses totais ( $D_T$ ) menores para o pico de  $280^\circ C$  (TL) e a linha  $h_3$  (EPR) em relação ao pico  $350^\circ C$  (TL) e a linha  $h_1$  (EPR) pode estar relacionada com uma menor meia vida dos elé

trons naqueles defeitos. (ver Yokoyama 1982).

3) O comportamento das espécies paramagnéticas  $h_1$ ,  $h_2$  e  $h_3$  em relação ao tratamento térmico, não parece estar em contradição com o modelo proposto por Yokoyama (1981) segundo o qual os elétrons produzidos pela radiação natural populam os sítios  $h_2$  e  $h_3$ . E que o aparecimento da espécie paramagnética  $h_1$  deve ocorrer devido a uma redistribuição dos elétrons  $h_2$  e  $h_3$  no sítio  $h_1$ .

Analisando o espectro da calcita estalagmita com uma maior resolução, observamos uma estrutura mais complexa das linhas de EPR. Atualmente estamos estudando as modificações sobre os efeitos combinados da radiação  $\gamma$  e do tratamento térmico, visando identificar a natureza dos defeitos responsáveis pelas linhas de EPR. Esperamos que este tipo de estudo que deve incluir a utilização de técnicas complementares (absorção óptica, cotadoluminescência, análise de microsonda eletrônica etc.) consiga levar a uma melhor compreensão da dinâmica do comportamento dos elétrons paramagnéticos formados pela radiação natural e consequentemente de uma melhor utilização destes materiais para datação arqueológica e geológica.

#### REFERÊNCIAS

- DEBHAM, N.C. - (1983) - TL dating of stalagmitic calcite. Stability of the 280°C peak (submitted to Nature).
- IKEYA, M. - (1975) - Electron spin resonance as a method of dating. Archaeometry, 20: 147-158.
- IKEYA, M. - (1981) - Dating methods and limitations by electron spin resonance (ERS). In: LABEYRIE, J. & LUMLEY, H., ed. Datations absolutes et analyses isotopiques en pré-histoire: méthodes et limites. p.437-455 (Colloque International du CNRS, Paris, pré-tirage).
- IKEYA, M. - (1983) - Progress in ESR dating of fossils. Pact, 9: 421-431.
- IKEYA, M. & OHMURA, K. - (1983) - Comparison of ERS ages from marine terraces with  $^{14}\text{C}$  and  $^{230}\text{Th}/^{234}\text{U}$  ages. Earth Planet. Sci. Letters, 65: 34-38.
- LABEYRIE, J. & LUMLEY, H., ed. - (1981) - Datations absolutes et analyses isotopiques en pré-histoire: méthodes et limites. 720p. (Colloque International du CNRS, Paris, pré-tirage).
- POUPEAU, G. - (1983) - Recent advances in quaternary geochronology CBPF-MF-028/83 (preprint).
- POUPEAU, G.; TELES, M.; ROSSI, A.; ZULETA, E. & YOKOYAMA, Y. - (1983) - Electron spin resonance (ERS) and thermoluminescence (TL) studies of stalagmitic floors of the Caune de l'Arago at Tautavel. In: COLLOQUE INTERNATIONAL DU CNRS, Paris. Datations absolutes et analyses isotopiques en pré-histoire: méthodes et limites (sous presse).
- POUPEAU, G. & ROSSI, A. - (1984) - Les Datations par résonance paramagnétique électronique in datations par les phénomènes nucléaires naturels et application, Paris, Commissariat l'Energie Atomique (sous presse).
- VALLADAS, H.; HOANG, C.T.; MASSOT, J.C. & PETIT, R.H. - (1983) - Tentative de datation de quelques planchers stalagmitiques de la Caune de l'Arago, par la thermoluminescence, la résonance paramagnétique électronique et la méthode  $^{230}\text{Th}/^{234}\text{U}$ . In: COLLOQUE INTERNATIONAL DU CNRS, Paris. Datations absolutes et analyses isotopiques en pré-histoire: méthodes et limites (sous presse).
- YOKOYAMA, Y.; QUAEGBEUR, J-P.; BIBRON, R.; LEGER, C.; NGUYEN, H.C. & POUPEAU, G. - (1981a) - Electron spin resonance (ERS) dating of stalagmites of the Caune de l'Arago at Tautavel. In: LABEYRIE J. & LUMLEY, H., ed. Datations absolutes et analyses isotopiques en pré-

histoire: méthodes et limites, p. 507-532 (Colloque International du CNRS, Paris, pré-tirage).

YOKOYAMA, Y.; QUAEGEBEUR, J-P.; BIBRON, R.; LEGER, C.; NGUYEN, H.V. & POUPEAU, G. - (1981b) - Electron spin resonance (ERS) dating of bones of the Caune de l'Arago at Tautavel. In: LABEYRIE, J. & LUMLEY, H., ed. Datations absolutes et analyses isotopiques en pré-histoire: méthodes et limites, p. 457-492 (Colloque International du CNRS, Paris, pré-tirage).

YOKOYAMA, Y.; NGUYEN, H.V.; QUAEGEBEUR, J-P. & POUPEAU, G. - (1982a) - Some problems encountered in the evaluation of annual dose-rate in the electron spin resonance dating of fossil bones. Pact, 6: 103-115.

YOKOYAMA, Y.; QUAEGEBEUR, J-P.; BIBRON, R.; LEGER, C.; CHAPPAZ, N.; MICHELOT, C.; SHEN, G.J. & NGUYEN, H.V. - (1982b) - ERS dating of stalagmites of the Caune de l'Arago: the grotte du Lazaret, the grotte du Vallonet and the abri Pie Lombardi; a comparison with the U-Th method. Pact, 9.

YOKOYAMA, Y.; QUAEGEBEUR, J-P.; BIBRON, R. & LEGER, C. - (1983c) - ERS dating of paleolithic calcites: thermal annealing experiments and trapped electron lifetime. Pact, 9.

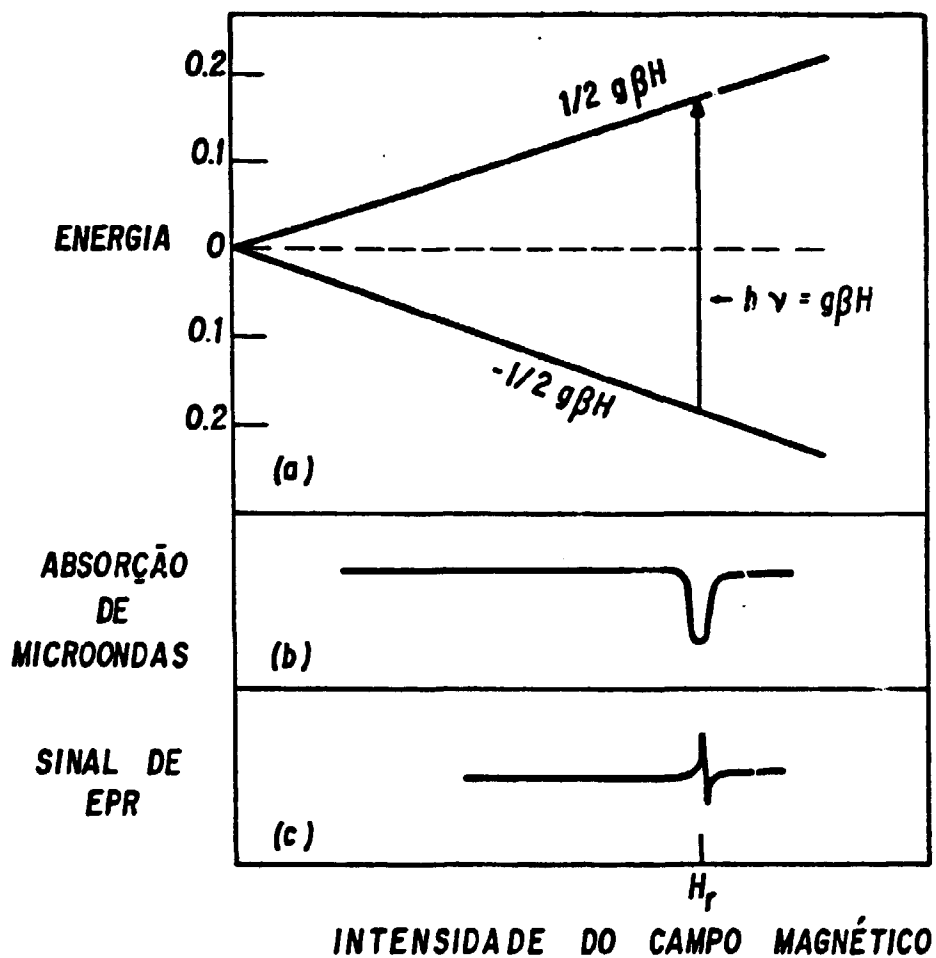
YOKOYAMA, Y.; QUAEGEBEUR, J-P.; BIBRON, R.; LEGER, G.; NGUYEN, H.V. & POUPEAU, G. - (1983) - Electron spin resonance (ERS) dating of stalagmites of the Caune de l'Arago at Tautavel. In: COLLOQUE INTERNATIONAL DU CNRS, Paris. Datations absolutes et analyses isotopiques en pré-histoire: méthodes et limites.

TABELA 1 - Comparação da dose geológica, medida por vários picos de TL e EPR para estalagmitas da caverna de Arago.

AMOSTRA	TL			EPR		
	$280-D_T^*$ krads	$\frac{280C-D_T}{350C-D_T}$	Ref	$h_3-D_T$	$\frac{h_3-D_T}{h_1-D_T}$	Ref
Estalagmita parte interna: fundo da caverna YC 26	4.4		(1)	4.2		(1)
Estalagmita parte interna: centro da caverna YC 7	10.6	0.34	(1)	11.8	0.29	(2)
YC 18	6.1	0.40	(1)	7.8	0.36	(4)
Estalagmita da entrada da caverna YC 62	11.4		(1)	10.8	0.32	(4)
YC 62	13	0.30	(2)			
DEB 82-3 (211 f1)	19.9	0.92	(3)	23.2	0.33	(4)
DEB 82-3 (211 f2)	19.4	0.87	(3)			
DEB 82-5 (211 f3)	15.5	0.82	(3)			

\* $D_T$  dose equivalente. A dose de  $h_1$  foi determinada após a redistribuição térmica de  $h_2$  e  $h_3$  em  $h_1$ .<sup>1</sup> (Yokoyama et al. 1981, 1982).

Referências: (1) Poupeau G. et al., (1984); (2) Valladas et al. (1983); (4); (3) Debenham, 1983; (4) Yokoyama et al., 1983.



**FIG.1: Princípio de medida da Ressonância Paramagnética Eletrônica**

- a) Energia dos estados eletrônicos de spin opostos em função da intensidade do campo magnético.
- b) Absorção de microondas no campo magnético  $H_r$  quando a energia de separação entre os dois estados de spin é igual a dos fotons incidentes.
- c) Linha de EPR: derivada primeira dos sinal de absorção.

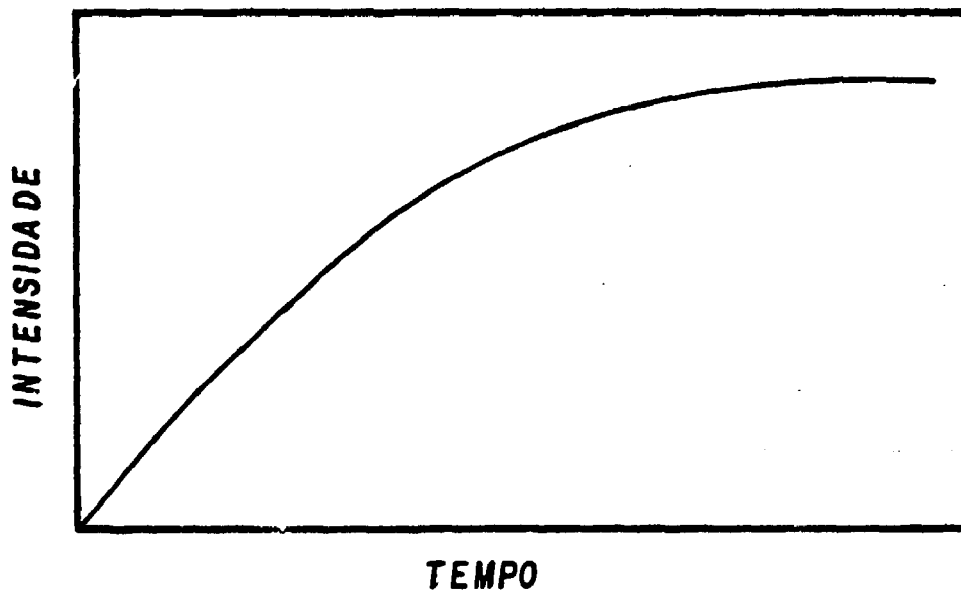


FIG.2: Evolução da intensidade  $h$  do sinal de datação com o tempo. Se a dose anual da radiação  $D_A$  é constante o sinal de datação cresce linearmente com o tempo até um valor limite que corresponde a ocupação de todos os sítios paramagnéticos. A parte linear da curva é aquela que se usa em datação por EPR.



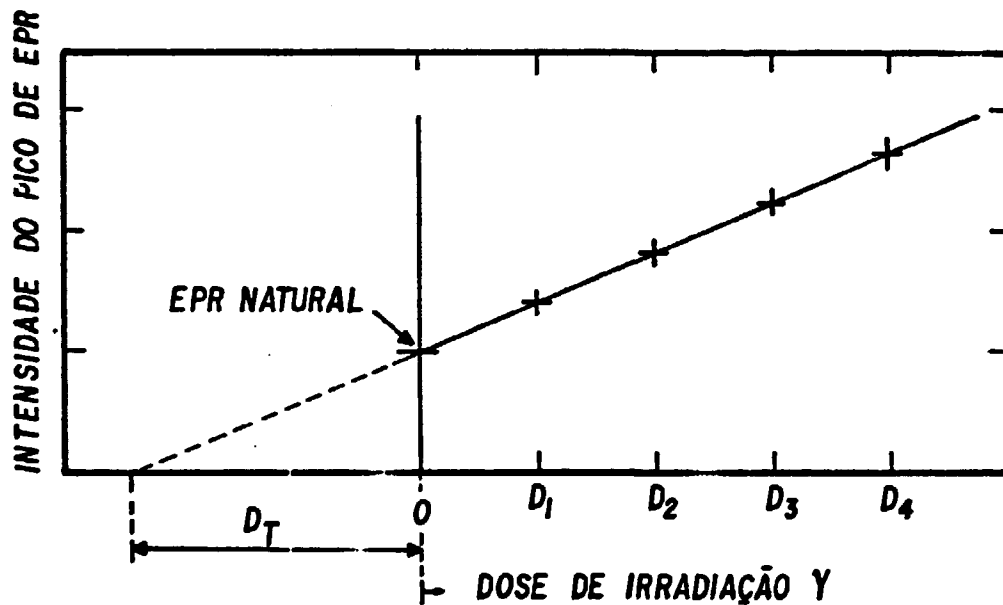


FIG.3: Determinação da dose total acumulada  $D_T$  pelo método das doses aditivas. Prepara-se pó da amostra que se vai datar. Mede-se a intensidade do sinal de EPR natural. Expõe-se frações iguais de amostra a diversas doses  $D_1, D_2, D_3 \dots$  de radiação  $\gamma$ . Uma extrapolação linear permite calcular a dose equivalente  $\gamma$  ou a dose total  $D_T$  acumulada do instante zero (definido no texto) até o momento da medição.

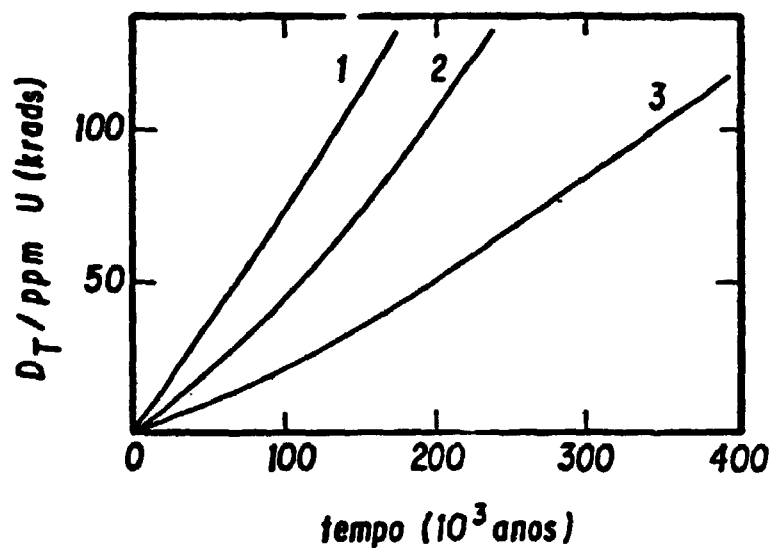


FIG. 4: Evolução da dose total acumulada com o tempo por ppm de urânio de um dosímetro natural. Curva 1, quando as séries radioativas do urânio estão em equilíbrio (minerais pré-quaternários, ex. datação de falhas). Curva 2, quando só o urânio está presente no instante zero (corais, stalagmitas etc). Curva 3, quando o urânio se acumula linearmente com o tempo (modelo de cálculo para os ossos Ikeya, 1983).

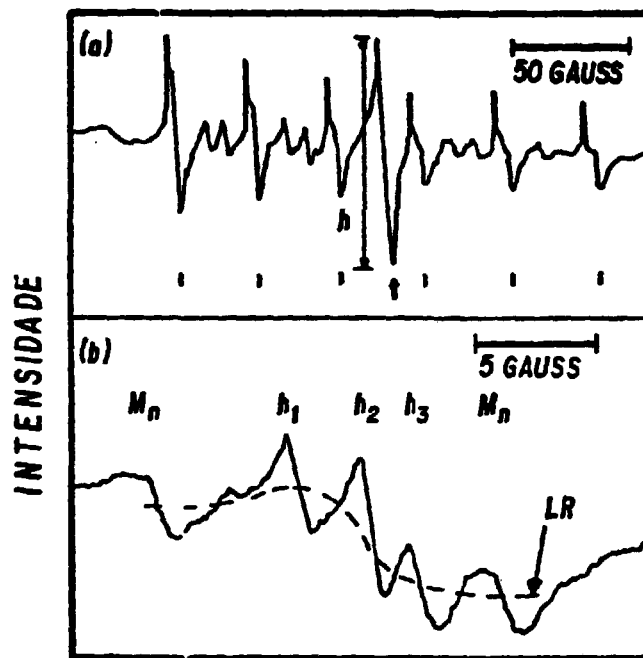


FIG.5: Dois Exemplos Típicos de Espectro Natural de Calcita Stalagmita:

- a) Stalagmita de uma gruta de Minas Gerais: Sinal de datação ( $g = 2.003$ ) é indicado por uma flexa. Ele está situado ao centro de uma estrutura complexa de seis linhas (mais intensas) do íon  $Mn^{2+}$ .
- b) Sinal das espécies paramagnéticas  $h_1$ ,  $h_2$  e  $h_3$  criadas pela radiação natural. Calcita Stalagmita da caverna de Arago em Tautavel (França).

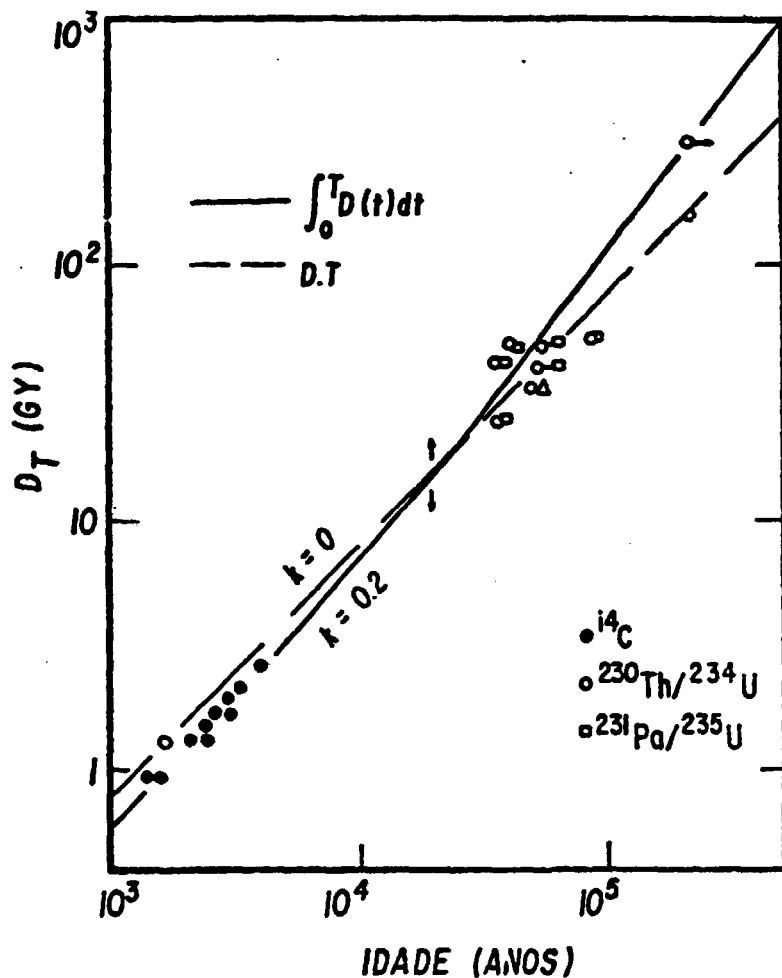


FIG.6: Relação entre a dose total  $D_T$  de radiação natural (em Grays, 1 gray = 100 RADS) determinada pelo método descrito pela Figura 4, e as idades  $^{14}\text{C}$  ou de equilíbrio do urânio para uma série de corais formados nos últimos duzentos mil anos. A curva tracejada corresponde ao cálculo teórico de  $D_T$  pela equação (5) com um teor de urânio de 3ppm (curva 2 da Fig. 5). Por comparação o autor reporta a dose  $D_T^*$ , equivalente ao caso onde as séries do urânio estão em equilíbrio desde a formação do coral (curva 1 figura 5). Constata-se que a melhor concordância é obtida com o primeiro modelo (com  $k = 0.2$ ) o que corresponde ao fato de que, para os corais, apenas o primeiro termo da série do urânio está presente no momento da cristalização da aragonita. (Figura simplificada de Ikegami, 1983).