

Datação por ^{14}C Utilizando Espectrometria de Massa com Acelerador de Partículas

G.M. Santos*, P. R. S. Gomes*

*Instituto de Física, Universidade Federal Fluminense,
Av. Litorânea s/n, Gragoatá, Niterói, R.J., 24210-340, Brazil*

Y. Yokoyama

Research School of Earth Science, Australian National University, Canberra, Australia

M. L. di Tada, R. G. Cresswell, L. K. Fifield

Department of Nuclear Physics, Australian National University, Canberra, Australia

Received February 8, 1999

São descritas detalhadamente as diversas etapas de datação por ^{14}C , incluindo a origem cosmogênica deste isótopo, sua produção e incorporação pela matéria, o procedimento a ser adotado para determinar as idades e seus erros, particularmente por espectrometria de massa com aceleradores (AMS), e as diferentes etapas do processo de preparação das amostras.

The different aspects concerning the ^{14}C dating are described, including the cosmogenic origin of ^{14}C , its production and absorption by matter, the procedures to be followed for the age determination and the associated errors, particularly by the Accelerator Mass Spectrometry (AMS) technique, and the different steps of the sample preparation process.

I Introdução

Uma das maiores fontes atuais de informação da cronologia de processos geológicos, evolução humana e processos biológicos são medições das concentrações de radioisótopos de longa meia vida, que se encontram na faixa de 10^3 a 10^8 anos. Para esse intervalo de tempo, porém, não é apropriada a medida desses radioisótopos usando técnicas convencionais, ou seja, pela contagem do decaimento dos mesmos, principalmente no caso em que pequenas quantidades de material são utilizadas [1], ou não se pretende estender os períodos de contagens, que podem variar de meses a anos. Para solucionar essa dificuldade inerente ao método de decaimento na medida de radioisótopos de meia-vida longa, associou-se o uso de aceleradores de partículas de altas energias a analisadores de massa magnéticos e eletrostáticos, dando origem a uma poderosa técnica (Accelerator Mass Spectrometry - AMS) de medida das concentrações de isótopos raros com baixíssimas razões de abundância ($\approx 10^{-12}$ a 10^{-15}) [2]. Medidas com pequenas amostras naturais (0,2 a 3,0 mg) podem então

ser realizadas.

Em AMS, a contagem das partículas radioativas é feita diretamente, o que acelera os procedimentos de datação sem a necessidade de esperar o decaimento radioativo. Dentro desta técnica, o acelerador de partículas funciona como um analisador magnético e eletrostático de massa, ferramenta ideal na determinação das razões de abundância de isótopos raros [3,4]. As concentrações de radioisótopos de meia vida longa (por exemplo, ^{10}Be , ^{14}C , ^{26}Al e ^{36}Cl) encontrados na natureza, resultantes de reações nucleares produzidas pela radiação cósmica, podem ser determinadas a partir de simples amostras naturais. Feixes de íons dessas amostras de isótopos raros são acelerados a energias da ordem de MeV. As concentrações das espécies raras são determinadas pela intensidade de corrente medida em copos de Faraday ou por técnicas de detecção nuclear convencionais, a partir da comparação de sua taxa de contagem com a taxa de maior intensidade de um dos isótopos estáveis presentes na amostra do material. Detectores de partículas, que são comumente utilizados em

*Bolsista do Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico - CNPq; Autor para contato: Paulo R. S. Gomes. fone e fax: (021) 620 6735, E-mail: paulogom@if.uff.br

Física Nuclear, podem ser utilizados na discriminação de isóbaros. A datação por ^{14}C (datação radiocarbon) determina a idade de uma amostra utilizando a concentração residual de ^{14}C contida na mesma. Obtido o valor da concentração, pode-se convertê-lo em idade, que corresponde ao intervalo de tempo em que a amostra deixou de estar em equilíbrio, desde sua assimilação ao seu decaimento radioativo. Esse intervalo de tempo é denominado idade ^{14}C , ou idade radiocarbon.

O acelerador Pelletron 8UD da USP foi recentemente aperfeiçoado para que fosse possível implementar a técnica de AMS no Brasil[5,6]. Uma linha dedicada a estudos de AMS por ^{14}C está sendo implementada no recém instalado acelerador tandem de 1.7 MeV da UFRJ. No Instituto de Física da UFF será instalado um laboratório para produção de amostras de ^{14}C , que serão analisadas pela técnica de AMS.

Os princípios gerais da técnica de AMS, bem como diversas aplicações foram descritos anteriormente [6]. Neste artigo são detalhados o método de datação por ^{14}C : a origem cosmogênica deste isótopo, sua produção e incorporação pela matéria, flutuações dos reservatórios globais, o procedimento a ser adotado para determinar as idades e seus erros, levando em conta o fracionamento isotópico, distribuição de ^{14}C global, efeitos de contaminação por carbono morto e “moderno” e processos gerais para a preparação de amostras. Também são descritos os princípios de fabricação das amostras até o processo de grafitização, após o qual as amostras são colocadas na fonte de íons do acelerador. O principal objetivo deste artigo é divulgar os diversos aspectos da técnica, para utilização pelos diversos grupos de pesquisa brasileiros que já demonstram grande interesse na técnica de ^{14}C AMS.

II Vantagens e limitações do uso de AMS

A principal vantagem da espectrometria de massa com uso de aceleradores é a possibilidade de medir quantidades ínfimas de material com grande confiabilidade, apesar de sua precisão ser da ordem da espectrometria convencional, ou seja, para amostras com cerca de 10.000 anos a concordância em ambas as técnicas é comparável, principalmente para as medidas de concentração do ^{14}C . Em AMS, no entanto, tal resultado pode ser obtido de uma amostra até mil vezes menor que a medida por qualquer técnica convencional [1]. Esta vantagem, aparentemente simples, permitiu dobrar o alcance das datações em arqueologia e antropologia, onde os principais períodos de interesse encontram-se entre 25.000 a 75.000 anos, e diminuir as margens de

erro à metade, permitindo minimizar a destruição de artefatos, além de oferecer um melhor perfil estratigráfico. A Fig. 1 apresenta exemplos de contexto estratigráfico.

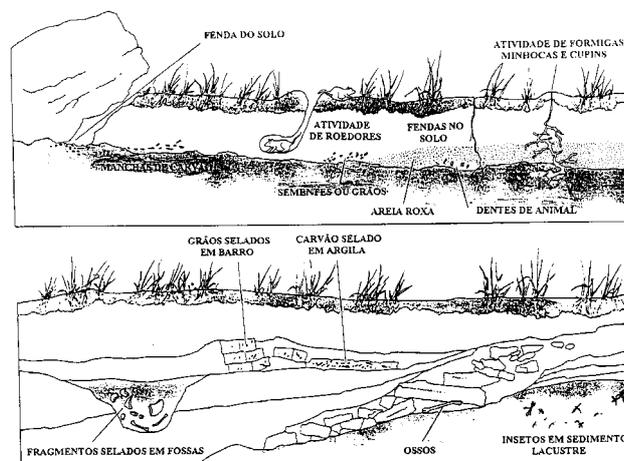


Figura 1. Exemplos de contexto estratigráfico geológico, arqueológico e antropológico. (a) Onde aparecem agentes externos capazes de dispersar o material orgânico em seu local de deposição original, (b) Exemplo de contexto estratigráfico preservado em uma matriz selada. Esta figura pertence à referência [1], R.E.M. Hedges e J.A.J. Gowlett.

O uso de pequenas quantidades de material, durante a preparação das amostras, diminui a contaminação natural *in situ* que estas possam ter sofrido durante o período pós- morte, pela discriminação, por exemplo, de compostos da matéria prima original que podem ser separados quimicamente. Além disso, permite preparar diversas amostras originárias de uma única amostra principal, o que em geral serve para avaliar os graus de contaminação sofridos por fontes externas.

A sensibilidade desta técnica é definida segundo a sua eficiência e limite quanto aos níveis de fundo. A eficiência é definida como a razão entre o número de átomos (radioisótopos) que são detetados e o número de átomos existentes na amostra natural. Esta razão é igual ao produto da fração da amostra medida, da eficiência na produção de íons pela fonte, do rendimento selecionado no estado de carga a ser detetado, e da eficiência com que é transmitido o radioisótopo de interesse ao longo do acelerador e dos analisadores magnéticos e eletrostáticos.

AMS e a técnica de espectrometria de massa convencional possuem eficiências equivalentes, podendo inclusive ser menor para AMS em alguns casos[1,2]. No entanto, a capacidade de discriminação, pelos detetores, dos eventos que não podem ser distinguidos dos níveis de fundo natural (raios cósmicos que atravessam a atmosfera), em amostras de tamanhos reduzidos, supera essa deficiência.

É importante evitar introduzir níveis de fundo nas amostras a serem datadas via AMS. Em geral estes possuem origens diversas, tais como contaminação antes e durante a preparação das mesmas, efeitos de memória na fonte de íons [7] devido a medida de outras amostras e do gás residual, isótopos indesejáveis e isóbaros que venham a contaminar as contagens de interesse no sistema de detecção associado. O detetor, portanto, deve ter uma alta resolução quanto à separação dos isóbaros.

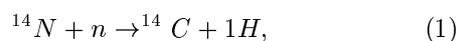
Os fatores que afetam a precisão das contagens dos radionúcleos estão associados aos efeitos de fracionamento isotópico natural, à preparação química das amostras e às medidas experimentais. Estes fatores podem ser minimizados pela escolha da amostra padrão que participa dos cálculos das razões isotópicas e que deve ter suas características físicas e químicas similares às das amostras naturais a serem medidas, e pela posterior utilização do mesmo procedimento durante a preparação das amostras e das medições. As correções efetivas das amostras padrões e de fundo, e a contagem estatística durante as medidas também contribuem para melhorar a precisão.

Para vários radioisótopos naturais estudados a precisão, em geral, encontra-se dentro do limite de 3% a 10%, devido às contagens estatísticas [2]. No caso de amostras jovens de ^{14}C (20.000 anos), é possível encontrar precisões de até 1% ou inferiores [4].

Na espectrometria beta convencional, para amostras de 1 g e idades esperadas de cerca de 40.000 anos, é necessário um tempo de contagem superior a 7 dias para se obter uma precisão de 3%, e a 20 dias para se obter 2%. Em AMS, em apenas dois minutos de medida alcança-se precisão estatística de 1%.

III Processo de produção de ^{14}C e sua incorporação pela matéria

Raios cósmicos (principalmente prótons e núcleos de hélio) interagem com nitrogênio e oxigênio da atmosfera superior (acima de 12 Km), produzindo neutrons com energia inferior a 10 KeV. Rapidamente uma cadeia de neutrons secundários é gerada numa larga faixa de energia, devido a sucessivas colisões e à grande seção de choque de captura de neutrons lentos (1,7 barn). Tal reação pode ser escrita como



produzindo um grande número de átomos de ^{14}C (cerca de 7,5 Kg por ano) [8].

Inicialmente, estes átomos irão se concentrar nos polos, devido ao efeito de desvio do fluxo cósmico pelo campo magnético da Terra. Devido a reações com o oxigênio que se encontra na atmosfera, estes produzirão CO_2 , que é a forma na qual é encontrado na atmosfera [9]. Somente $1,2 \times 10^{-10} \%$ do carbono presente na atmosfera corresponde ao isótopo ^{14}C .

Se for considerado que a produção de ^{14}C foi uniforme no passado, a relação entre sua produção e decaimento deverá ser constante no tempo. No entanto, algumas flutuações são observadas e serão discutidas mais adiante. Existem outros tipos de reações que contribuem para a produção de ^{14}C , porém são irrelevantes em comparação a esta [10]. Para muitos seres vivos, o ^{14}C original é obtido juntamente com o carbono estável que se encontra na atmosfera (CO_2), diretamente pela fotossíntese, como no caso dos organismos autotróficos, ou indiretamente, através da incorporação de carbono por organismos heterotróficos. Desta forma todos os organismos vivos contém uma proporção de ^{14}C que deve estar em equilíbrio com a atmosfera. Assume-se que esta quantidade é constante desde que sua razão de produção não varie significativamente sobre períodos de tempo superiores a sua vida média, permitindo um estado estável na produção e decaimento deste elemento. Assume-se também que a concentração ao longo do globo terrestre é homogênea, o que facilita as comparações feitas em pesquisas sobre regiões distintas do globo. A Fig. 2 mostra um diagrama resumido da distribuição de ^{14}C [11].

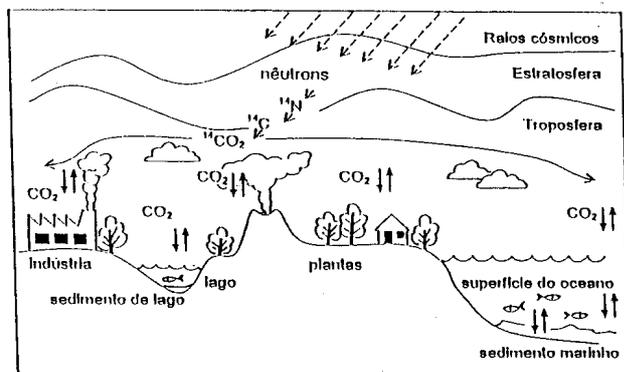
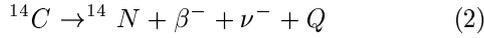


Figura 2. (a) Diagrama esquemático da distribuição de ^{14}C na superfície terrestre.

Para escalas de tempo superiores a 100 anos, muito do CO_2 gerado é absorvido pelos oceanos (cerca de 93% da produção total), onde é misturado e passa a ser depositado nos sedimentos marinhos. A quantidade remanescente permanece no reservatório terrestre, dividido entre plantas e animais, pelos processos de incorporação já explicados e mantido em equilíbrio com a atmosfera.

Quando o organismo morre, o processo de troca com

o meio cessa, não havendo mais incorporação de ^{14}C . Somente o processo de decaimento estará presente a partir deste momento e pode ser representado como



onde β^- é um elétron, ν^- é o anti-neutrino e Q tem o valor de 0,156 MeV.

A quantidade de ^{14}C em uma determinada amostra para qualquer tempo t será dada por

$$N(t) = N_0 e^{-\lambda t} \quad (3)$$

e

$$\lambda = \ln 2 / T_{1/2} \quad (4)$$

onde N_0 é a quantidade inicial de ^{14}C no tempo $t = 0$, ou seja, o número de átomos da amostra no momento da morte da mesma, λ a constante de decaimento e $T_{1/2}$ a meia vida do isótopo. Se o valor de N_0 puder ser estimado, pode-se determinar a idade da amostra pela equação

$$t = (1/\lambda)(\ln(N_0/N)), \quad (5)$$

desde que a quantidade de átomos remanescentes, N , de ^{14}C possa ser determinada.

É usual assumir que o valor de N_0 corresponde à atividade de ^{14}C atual, já que, a princípio, o reservatório de ^{14}C não está variando. Neste caso, os dados serão referidos a um padrão, o ácido oxálico - NBS (National Bureau of Standard) [12].

A escala de tempo das idades ^{14}C difere do calendário convencional, sendo portanto necessário um procedimento de conversão. Nesse procedimento podem-se utilizar duas escalas de calibração distintas. Para as idades ^{14}C superiores a 11.000 anos AP (antes do presente - considerado como 1950 DC), utiliza-se a escala dendrocronológica obtida a partir das datações dos anéis das árvores [13]. Para idades inferiores a 11.000 anos AP, utiliza-se a escala das idades de U-Th obtidas por espectrometria de massa de corais [14].

IV Determinação das idades por ^{14}C

A razão entre as razões isotópicas de amostra natural e uma amostra padrão é denominada de Fração Moderna e é determinada por

$$F = (^{14}\text{C}/^{12}\text{C})_{\text{amostra}} / (^{14}\text{C}/^{12}\text{C})_{\text{padrão}}, \quad (6)$$

onde $(^{14}\text{C}/^{12}\text{C})_{\text{amostra}}$ corresponde à amostra de interesse, normalizada para o fracionamento isotópico

$\delta^{13}\text{C} = -25$ p.p.m (p.p.m significa partes por mil) e $(^{14}\text{C}/^{12}\text{C})_{\text{padrão}}$ à amostra padrão (ácido oxálico NBS), também normalizada, correspondendo ao valor N_0 da equação (3) para o ano de 1950 DC. A idade ^{14}C é então calculada da equação (5) como

$$\text{Idade} = -\tau \ln F. \quad (7)$$

onde $\tau = 8033$ anos (vida média de Libby[9]).

Para determinar as correções nas razões isotópicas, devido a pequenas contaminações na amostra observada pela medida do nível de fundo, verifica-se a quantidade

$$f = (^{14}\text{C}/^{13}\text{C})_{\text{fundo}} / (^{14}\text{C}/^{13}\text{C})_{\text{padrão}}, \quad (8)$$

A razão $(^{14}\text{C}/^{13}\text{C})_{\text{fundo}}$ é medida de forma similar às amostras padrões e naturais. O material para confeccionar a amostra de fundo utilizada não deve conter ^{14}C , já que este é obtido de grafite “morto”.

O fracionamento isotópico pode ser definido como a partição de isótopos entre duas substâncias com razões isotópicas diferentes. Isto significa que, se forem comparadas várias substâncias que contenham carbono, suas razões para os dois isótopos estáveis não serão constantes, devido ao amplo espectro de estados de oxidação para um número ainda maior de amostras geológicas, favorecendo o fracionamento natural. Para os isótopos estáveis do carbono, tem-se ^{12}C (98.89%) e ^{13}C (1.11 %).

As diferenças encontradas para o fracionamento isotópico, que são apresentadas como partes por mil (p.p.m.), entre as várias substâncias e um padrão, podem ser medidas por espectrometria moderna e são apresentadas como $\delta^{13}\text{C}$.

As amostras naturais, padrões e de níveis de fundo passam pelo mesmo processo de preparação antes de serem medidas. Uma comparação direta entre elas mostra uma precisão de 1% na composição isotópica. Consequentemente, não se fazem necessárias correções devido a este tipo de fracionamento. Outra fonte de fracionamento isotópico é o processo de transmissão do íon secundário ao longo do acelerador, pois a eficiência do “stripping” no terminal de voltagem não é totalmente independente da amostra. Pode-se eliminar esse efeito do fracionamento de massa [15] pela normalização da quantidade $^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$, determinada pelas intensidades dos feixes de $^{12,13}\text{C}$ das amostras desconhecidas e padrões. Tal procedimento evita correções adicionais quanto a $\delta^{13}\text{C}$ das amostras desconhecidas, e serve também para monitorar a transmissão do feixe ao longo do acelerador. A diferença fracional relativa ao padrão é definida como:

$$\delta^{13}C = \{[(^{13}C/^{12}C)_{\text{amostra}} - (^{13}C/^{12}C)_{\text{padrão}}]/(^{13}C/^{12}C)_{\text{padrão}}\} \times 1000. \quad (9)$$

O principal padrão de referência “moderno” (1950 DC) utilizado para a datação por ^{14}C é 95% da razão de contagem para uma fração da amostra padrão do NBS, cuja atividade corresponde à de uma amostra natural, preparada a partir de madeira datada de 1890 DC. O valor para a diferença fracional relativa ao padrão internacional é de $\delta^{13}C = -19$ p.p.m. (ácido oxálico NBS), normalizado em relação à rocha calcária PDB (Creataceous Belemnite Peedee)[16].

O valor de $\delta^{13}C$ varia segundo a massa. Supondo um reservatório infinito, o fator fracional para $^{14}C/^{12}C$ será o dobro que para $^{13}C/^{12}C$. Portanto, a referência padrão moderna na datação de ^{14}C , normalizada pelo fracionamento isotópico padrão, pode ser expressa como [12]

$$A_{ON} = 0.95A_{OX}\{1 - [2(\delta^{13}C_{OX} + 19)/1000]\}, \quad (10)$$

onde A_{OX} é a atividade do ácido oxálico NBS sem nenhuma correção quanto ao fracionamento isotópico e $\delta^{13}C_{OX}$ é a diferença fracional isotópica, calculada com auxílio da equação (9), para a amostra padrão preparada e medida pelo NBS.

Para o cálculo da atividade corrigida das amostras naturais, a variação $\delta^{13}C$ usada para normalização é de -25 p.p.m., diferença fracional padrão da madeira datada de 1890 DC em relação à PDB. Portanto tem-se

$$A_{SN} = 0.95A_S\{1 - [2(^{13}C_S + 25)/1000]\}, \quad (11)$$

onde A_S é a atividade da amostra natural sem nenhuma correção quanto a $\delta^{13}C$ e $\delta^{13}C_S$ é a diferença do fracional isotópico em relação à amostra padrão, também calculada com auxílio da equação (9).

Finalmente, a idade ^{14}C , corrigida pelo fracionamento isotópico aceito internacionalmente e baseada na vida média de Libby (8033 anos)[9], é denominada de “idade ^{14}C convencional” [17], e pode ser escrita como

$$\text{Idade} = -\tau \ln(F_{(SN,ON)}) = -8033 \ln(A_{SN}/A_{ON}) \quad (12)$$

onde $F_{(SN,ON)}$ é corrigido quanto ao fracionamento isotópico natural.

Para a idade ^{14}C calculada pela equação (12) o seu erro será expresso como um desvio padrão [17].

V Fatores que influenciam as Flutuações nos cálculos das idades e efeitos de contaminação

Vários fatores influenciam os resultados obtidos quanto às idades ^{14}C das amostras estudadas. Estes podem ser ditos diretos ou indiretos. Os primeiros estão associados aos fatores que podem variar a concentração de ^{14}C na natureza. Esses são, basicamente, uniformidade da distribuição global de ^{14}C e sua produção.

A variação na razão da concentração de ^{14}C na atmosfera pode ser causada por alterações no fluxo de radiação cósmica, que podem ter suas origens na modulação deste fluxo por mudanças no campo geomagnético da Terra, atividade interestelar e/ou solar, explosões de supernovas ou outros fenômenos estelares. As colisões de meteoritos com a Terra também podem alterar este fluxo.

A variação da quantidade total de dióxido de carbono (CO_2) na atmosfera, biosfera e hidrosfera podem ser causadas por atividade vulcânica e outros processos que resultem em degaseificação de CO_2 na litosfera, tais como alteração dos reservatórios sedimentares, servindo como tanque de CO_2 e, conseqüentemente, de ^{14}C , ou ainda queima de combustível fóssil através de atividades humanas, industriais ou domésticas. Este último e testes de bombas e tecnologia nuclear alteraram significativamente o calendário ^{14}C , e são conhecidos como efeitos antropogênicos da composição de ^{14}C na atmosfera.

A queima de combustível fóssil introduz na atmosfera grandes quantidades de ^{14}C “morto” (efeito Suess[18]), que efetivamente diluiu a quantidade real do mesmo. Esta diluição chegou a 2% em torno de 1950 DC.

O efeito na atmosfera causado pelos testes nucleares causou acréscimo de ^{14}C a partir do ano de 1950 DC, sendo que entre 1962 DC e 1963 DC este acréscimo tornou-se superior a um fator 2. Devido à rápida troca (≈ 4 anos) de CO_2 entre os hemisférios e posteriormente com os oceanos, o efeito tem decaído, correspondendo atualmente a aproximadamente 15% do excesso registrado entre 1962-63. Esta variação abrupta de ^{14}C , em relação aos valores teóricos esperados, tem servido como

um traçador para as razões de troca entre os vários reservatórios globais.

Outros fatores que causam flutuações quanto às idades são as mudanças na razão de troca de CO_2 entre os reservatórios marinho e terrestre. As variações no reservatório marinho podem estar sujeitas à circulação dos oceanos e à incorporação de CO_2 pela biosfera marinha, efeitos dependentes da temperatura das águas oceânicas, sua salinidade, quantidade de nutrientes e densidade de CO_2 nas camadas mais profundas do oceano. Ao contrário da atmosfera, o reservatório marinho demora muito tempo para entrar em equilíbrio. A superfície da água é aproximadamente 400 anos mais velha do que a atmosfera, conforme observado através do estudo de amostras marinhas que se encontravam em camadas superiores dos oceanos em diferentes latitudes nos oceanos Atlântico e Pacífico. Tais amostras apresentaram uma idade aparente que variou de 400 a 1200 anos [19]. Portanto, no estudo de amostras marinhas os cálculos das idades devem ser combinados com calendários conhecidos.

O reservatório terrestre, que se encontra nos solos e áreas de florestas e lagos, também é um importante reservatório de carbono. Troca grandes quantidades de CO_2 com a atmosfera em um intervalo de tempo de cerca de 30 anos, pequeno se comparado com a meia-vida do ^{14}C e o intervalo de troca entre o reservatório marinho e a atmosfera (cerca de 700 anos para o oceano Atlântico, 1600 anos para o Oceano Índico e 2000 anos para alguns trechos do oceano Pacífico) [20].

Tanto o reservatório marinho como o terrestre foram e são afetados pelas grandes variações climáticas glaciais e interglaciais, que consequentemente afetam a distribuição global de ^{14}C .

Os fatores indiretos que influenciam as flutuações das idades são desvios implícitos nos cálculos das amostras estudadas. Um destes fatores é o valor da meia-vida do ^{14}C . O valor utilizado por convenção internacional foi determinada por Libby, em 1947 [9], é 5568 anos, apesar de experimentos posteriores mostrarem que 5730 anos é um valor mais apropriado [21].

Os efeitos de contaminação sobre as idades reais são tais que uma amostra de 40.000 anos AP, contaminada por apenas 1% de carbono “morto” (que não possui ^{14}C), sofre uma variação de 80 anos. No entanto, uma contaminação de também 1% de carbono “moderno” (que possui 100% de atividade), reduzirá a idade em 7180 anos. Portanto, a contaminação por carbono “moderno” é muito mais severa do que por carbono morto, principalmente sobre as amostras ditas “antigas” [22].

Geralmente, pode ocorrer contaminação da amostra durante os processos de medida e de conversão do CO_2 em grafite, além dos processos de pré-tratamento

e combustão. Estes efeitos podem ser controlados e minimizados através de cuidados experimentais [21].

A hipótese de que as amostras fazem parte de um sistema fechado, em geral não é válida, pois as mesmas ficam expostas no meio ambiente durante o intervalo de tempo entre sua “morte” e a medida de concentração de ^{14}C , sendo portanto alterada diageneticamente (Fig. 1).

VI Preparação das amostras para uso em AMS

6.1. Pré-tratamento das amostras:

O pré-tratamento da amostra tem como objetivo isolar uma fração da mesma, que possa representá-la e que esteja o mais afastada possível das contaminações sofridas “pós- morte”. Esta não é uma tarefa simples, em virtude do grande universo de contaminações que as amostras podem sofrer e dos diferentes tipos de amostras que podem ser datadas via ^{14}C . O diagrama da Fig. 3 mostra as principais etapas a serem seguidas na preparação das amostras e datação por ^{14}C .

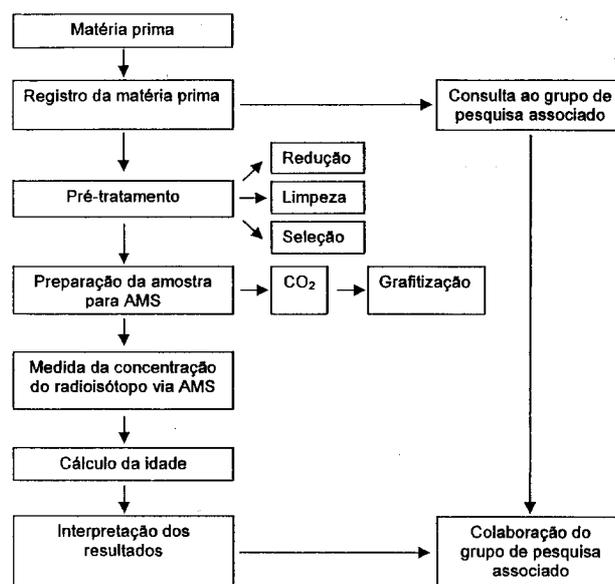


Figura 3. Diagrama esquemático resumido, do procedimento padrão para datação por ^{14}C .

- Processo de Coleta:

Em geral, é no processo de coleta das amostras no campo que mais surgem problemas de contaminação, comumente associados ao uso de ferramentas sujas e devido ao contato direto da pessoa com o material a ser coletado, o que dá origem ao surgimento, por exemplo, de fios de cabelos, pedaços de unhas, cinzas de

cigarro etc, ou contaminação de ordem natural, como penetração de raízes de plantas e árvores, distúrbios gerados por animais e alterações nas temporadas de chuvas. Por essas razões, as amostras a serem datadas devem ser submetidas a um registro detalhado sobre as condições de coleta e características da vizinhança em que elas foram encontradas.

- Pré-Tratamento Físico:

O pré-tratamento físico consiste na remoção de contaminantes por uma seleção visual, muitas vezes com auxílio do microscópio, da redução da matéria prima em fragmentos, enxague de ácido acético em ossos para remoção de carbonetos jovens etc.

- Pré-Tratamento Químico:

Geralmente, uma solução 10% de um ácido forte, ácido clorídrico (HCl) ou ácido nítrico (HNO₃), é utilizada no processo de enxague, principalmente nas amostras destinadas ao processo de combustão. Quase todas as impurezas são eliminadas nessa etapa. Para amostras de carvão, solo e madeira, a solução ácida pode ser adicionada diretamente. O ataque ácido segue os seguintes passos: A amostra é introduzida em um tubo, que é colocado no ultra-som por cerca de 10 minutos, e centrifugada em seguida a 5000 RPM por 5 minutos, quando a fração dos componentes solúveis em ácido é separada. Para aproximar o material a um pH 5 - 6, repete-se o procedimento acima, adicionando água desmineralizada.

É necessário o tratamento pela solução NaOH para separar ácidos húmicos e fúlvicos de amostras de solo, sedimento lacustre, carvão ou madeira. A presença desses ácidos depende da origem do sítio do qual a amostra foi removida. A recuperação desses ácidos pode ser feita pelo processo padrão do tratamento químico ácido/alcalino/alcalino (A/A/A) [23,24].

6.2- Processo de Combustão:

O processo de combustão tem como objetivo obter o CO₂, da matéria prima purificada, que posteriormente será utilizado na linha de grafitação. A partir dessa etapa, as amostras padrões e de fundo participarão do processo, a fim de garantir que estas tenham o mesmo fracionamento isotópico do conjunto e para avaliar os níveis de fundo, isto é, alguma contaminação por carbono moderno que as amostras eventualmente tenham sofrido. Por este procedimento também avaliar-se-á o nível de contaminação da linha de grafitação.

Na preparação para o processo de combustão, separa-se da amostra principal purificada uma sub-amostra com quantidade suficiente de material para gerar 1 mg de C. Para materiais ricos em carbono, tais

como carvão ou semi-carvão (madeira, turfa e outros sedimentos orgânicos e inorgânicos), de 1 a 5 mg de material é, em geral, suficiente. Esse material é introduzido em tubos de sílica, onde são adicionados cerca de 100 mg de CuO e um fio de prata de cerca de 1,5 cm. A reação química principal:



gerando o CO₂ que será utilizado no processo de grafitação. A presença da prata oferecerá uma purificação química, eliminando uma série de contaminantes indesejáveis [25].

Os tubos são semi-selados com SiO₂, a fim de evitar a extração da amostra durante o processo de sua evacuação, que ocorre lentamente até se atingir uma pressão da ordem de 2 Pa., quando os tubos são então selados por solda de oxigênio.

A combustão do material é feita em um forno de altas temperaturas ($\approx 850^\circ\text{C}$), por cerca de 6 horas. No final do processo de combustão tem-se, dentro dos tubos de sílica selados, CO₂, H₂O, N₂, O₂, SO₂, AgSO₄, Ag Cl, Ag, Cu, CuO e resíduos sólidos.

6.3 - Processo de Grafitação:

Existem vários métodos para converter CO₂ em C gráfico [23]. A Fig. 4 apresenta alguns destes métodos e suas principais características. Dentre eles, destaca-se o da redução de CO₂ via o catalizador Fe (reação de Bosch [26]), por apresentar reduzidos níveis de fundo [25,27].

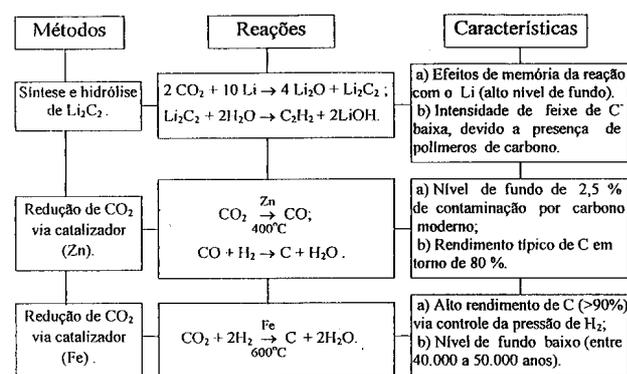


Figura 4. Métodos de conversão de CO₂ em Carbono gráfico.

Como a técnica de AMS requer a comparação entre todas as razões isotópicas das amostras desconhecidas, padrões e de fundo, o processo de conversão de CO₂ em C deve ser capaz de converter todos estes tipos de amostras em substâncias homogêneas, ser quantitativo,

oferecer excelente rendimento e ser facilmente monitorado. Além disso, deve obedecer às características exigidas para posterior utilização das amostras nas fontes de íons típicas de AMS, isto é, a amostra deve ser sólida e de vida relativamente longa (ordem de minutos). Um diagrama de uma linha de grafitação típica é apresentada na Fig. 5 [25].

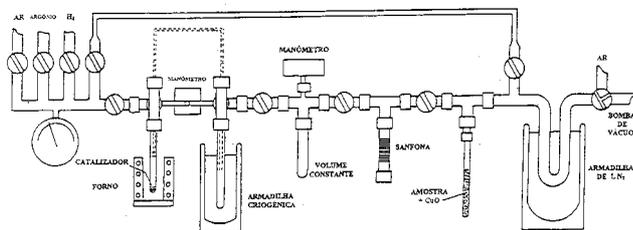
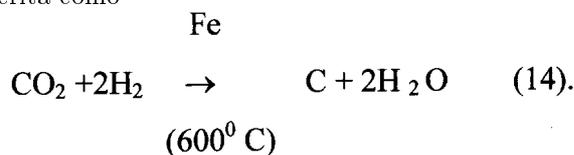


Figura 6. Exemplo de dispositivo para produção de carbono grafitico (linha de grafitação).

O método descrito a seguir, com Fe sendo usado como catalizador, serve para todos os tipos de amostras de ^{14}C , desde que as mesmas se encontrem na forma de CO_2 , e permite trabalhar com amostras inferiores a 1 mg.

Pequenas quantidades de pó de Fe, variando de 1,0 a 1,5 mg, são usadas para catalizar a produção de C a partir de CO_2 , a uma temperatura moderada (de 600 a 650 °C) [27,28], através da reação de Bosch [26], escrita como



A reação é dividida em duas sucessivas reduções, primeiro para monóxido de carbono e, posteriormente, para carbono, que permeia e adere a superfície do pó de Fe. Esse último funciona como material de ligação e condutor térmico [29]. Esta reação é muito sensível à temperatura, com o máximo de rendimento ocorrendo entre 550 °C e 650 °C. Temperaturas abaixo de 550 °C favorecem a produção de hidrocarbonetos, enquanto que acima de 650 °C favorecem a adsorção do gás sobre o Fe, antes de ocorrer a conversão. O processo deve ser monitorado de forma que a quantidade de H_2 excedente no processo deve ser mantida abaixo de 60% em relação à quantidade de CO_2 restante, a fim de evitar a produção de hidrocarbonetos, principalmente o metano. Neste caso faz-se uma estimativa da quantidade de H_2 inicial que será utilizada no processo.

Após a linha ser evacuada, os tubos de sílica, que contém CO_2 , são introduzidos e quebrados dentro de uma sanfona ("bellows"). O CO_2 é coletado em um volume de medida padrão, enquanto os gases residuais indesejáveis existentes na linha podem ser evacuados. Os

resíduos sólidos permanecem no tubo. Ao determinar a quantidade de CO_2 , pode-se calcular a quantidade necessária de H_2 a ser adicionada ao processo. Transfere-se o CO_2 para um tubo especial ("vycor", ponto de fusão 15.000 °C), previamente limpo em uma solução de HNO_3 em água deionizada, e cozido a 950 °C, e que contém o pó de Fe. Em seguida, adiciona-se o H_2 correspondente, e o sistema é isolado. Após cerca de 6 horas a conversão é concluída. Tem-se então no tubo, além do grafite, H_2 residual, CO_2 , alguns hidrocarbonetos e água. Esta será removida por um "dedo frio" (armadilha de gelo seco), ao longo do processo. O rendimento da reação pode ser monitorado pela diferença de pressão no tubo de grafitação. Em geral, cerca de duas partes de H_2 , são consumidas para cada parte de CO_2 .

Findo o processo, o grafite resultante deve ser estocado em um dessecador, para evitar oxidação, até ser prensado nos catodos da fonte de íons.

VII Conclusões

Após terem sido feitas as adaptações necessárias no acelerador Pelletron da USP, para adequá-lo às necessidades da técnica de AMS [5,6], incluindo a construção de um sistema de detecção exclusivo para uso em AMS [30], foi desenvolvida a técnica de preparação de amostras de ^{14}C , até então desconhecida dos físicos envolvidos no programa brasileiro de AMS, e de diversos grupos de pesquisa de outras áreas que se interessam em sua utilização. O aprendizado foi feito em um dos melhores e mais tradicionais laboratórios que utilizam AMS (Australian National University). Neste artigo procuramos mostrar as diversas etapas, desde a produção do ^{14}C , até o processo de grafitação, incluindo os procedimentos de cálculos de idades e respectivos erros e fontes de flutuações mais comuns nas idades e contaminações das amostras. O conhecimento destes procedimentos é fundamental tanto para o físico que datará as amostras quanto para os pesquisadores de outras áreas que as coletarão e farão seu pré-tratamento.

References

- [1] R.E.M. Hedges e J.A.J. Gowlett, *Scientific American* **254**, 82 (1986).
- [2] D. Elmore e F.M. Phillips, *Science* **236**, 543 (1987).
- [3] W. Kutschera, *Nuclear Instruments and Methods in Phys. Res.* **B50**, 252 (1990).
- [4] M. Suter, *Nuclear Instruments and Methods in Phys. Res.* **B52**, 211 (1990).

- [5] G.M. Santos, J.C. Acquadro, R.M. Anjos, P.R.S. Gomes, C. Tenreiro, R. Liguori Neto, M.M. Coimbra, C.R. Appoloni, A.M.M. Maciel, N.H. Medina, M.A. Rizzuto e N. Carlin Filho, Nucl. Instr. Meth. in Phys. Res. B **123**, 34 (1997).
- [6] G.M. Santos, J.C. Acquadro, R. M. Anjos, P.R.S. Gomes, C. Tenreiro, R. Liguori Neto, U. Schnitter, N.H. Medina, N. Carlin Filho, N. Added, A.M.M. Maciel, M.A. Rizzuto, M.M. Coimbra e C.R. Appoloni, Rev. de Fís. Aplicada e Instrumentação **12**, (1997).
- [7] R.A. Muller, Science **196**, 489 (1977).
- [8] W.F. Libby, *Radiocarbon Dating*, University of Chicago Press, Chicago and London (1955).
- [9] E.C. Anderson, W.F. Libby, S. Weinhouse, A.F. Reid A.D. Kirshenbaum e A.V. Grosse Phys. Rev. **72**, 931 (1947).
- [10] G. Delibrias, In *Nuclear Methods of Dating*, E. Roth e B. Poty, Eds, Kluwer Academic Publishers 5 (1989), 399.
- [11] E.T. Sundquist, *Geological Perspectives on Carbon Dioxide and the Carbon Cycle*, in, E.T. Sundquist and W.S. Broecker (eds.), p.5-59, (1985), *The Carbon Cycle and Atmospheric CO₂: Natural Variations Archean to Present*, Geophysical Monograph, Amer. Geophys. Union. Washington., 32.
- [12] I.U. Olsson, *Radiocarbon Variations and Absolute Chronology*, in, John Wiley & Sons (ed.), Nobel Symposium, 12th Proc., (1970), 17.
- [13] B. Becker e B. Kromer, Paleogeography, Paleoclimatology, Paleoecology **103**, 67 (1993).
- [14] E. Bard, B. Hamellin, R.G. Fairbanks e A. Zindler, Nature **345**, 405 (1990).
- [15] G. Bonani, J. Beer, H. Hofmann, H. Synal, M. Suter, W. Wölfli, C. Pfeiderer, B. Kromer, C. Junghans e K. O. Münnich, Nucl. Instr. Meth. B **29**, 87 (1987).
- [16] H. Craig, Geochimica et Cosmochimica Acta **12**, 133 (1957).
- [17] M. Stuiver e H.A. Polach, Radiocarbon **19**, 355 (1977).
- [18] H.E. Suess, J. Geophys. Res. **70**, 5937 (1965).
- [19] E. Bard, Paleocnography **3**, 635 (1988).
- [20] M. Stuiver, T.D. Braziunas, B. Becker e C.W. Ferguson, Radiocarbon **28**, 969 (1986).
- [21] T. Nakamura e N. Nakai, Mem. Geol. Soc. Jpn. **29**, 83 (1988).
- [22] S. Bowman, *Radiocarbon Dating - Interpreting Past*, in, British Museum Publications Ltd, London, (1990), 64pp.
- [23] S.K. Gupta e H.A. Polach, Radiocarbon Dating Practices at ANU Radiocarbon Laboratory, in , Research School of Pacific Studies, ANU (1985).
- [24] K. Kobayashi, K. Yoshida, M. Imamura, H. Nagai, H. Yoshikawa, H. Yamashita, S. Okizaki e M. Honda, Nucl. Instr. Meth. in Phys. Res. B **29**, 173 (1987).
- [25] J.S. Vogel, J.R. Southon, D.E. Nelson e T.A. Brown; Nucl. Instr. Meth. B **5**, 289 (1984).
- [26] M.P. Manning e R.C. Reid, Ind. Eng. Chem., Process Des. Dev. **16**, 358 (1977).
- [27] H. Kitagawa, T. Masuzawa, T. Makamura e E. Matsuoto, Radiocarbon **35**, 295 (1993).
- [28] W.M. Rutherford, Journal Am. Chem. Soc. **88**, 179 (1966).
- [29] W.M. Rutherford e J.C. Liner, Int. J. Appl. Rad. Isot. **21**, 71 (1970).
- [30] P.L. Walker, J.F. Rakszawski e G.R. Imperial, J. Phys. Chem. **63**, 133 (1959).
- [31] G.M. Santos, J.C. Acquadro, R.M. Anjos, N. Added, R. Liguori Neto, P.R.S. Gomes, M.A. Rizzuto, N.H. Medina e N. Carlin Filho, Rev. de Fís. Aplicada e Instrumentação **13** (1998).