SONIA HATSUE TATUMI

ESTUDO DAS PROPRIEDADES TERMOLUMINESCENTES E DOS CENTROS PARAMAGNÉTICOS DA ARAGONITA.

UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO
SERVIÇO DE BIBLIOTECA E INFORMAÇÃO
2116
e.1
INSTITUTO DE FÍSICA

Tese de doutorado apresentado ao
INSTITUTO DE FÍSICA
UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO

Orientador: Prof.Dr.Masao Matsuoka

Comissão Examinadora:Prof.Dr. Koji Kawashita (IGUSP)
Profa.Dra. Letícia L C Rodrigues(IPEN-CNEN)
Profa.Dra. Linda V E Caldas (IPEN-CNEN)
Prof.Dr. Masao Matsuoka (IFUSP)
Prof. Dr. Shigueo Watanabe (IFUSP)

Prof. Iberê Luiz Caldas
Presidente da Comissão de Pós-Graduação

SÃO PAULO

Defesa: 22/02/94

1994

SBI-IFUSP
305M810T2116

T221e
D
e.1

FICHA CATALOGRÁFICA

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

Tatumi, Sonia Hatsue
Estudo das Propriedades Termoluminescentes e dos Centros Paramagnéticos da Aragonita. São Paulo, 1994

Tese de Doutorado - Universidade de São Paulo.
Instituto de Física. Departamento de Física Nuclear.
Área de Concentração: Física do Estado Sólido.
Orientador: Prof. Dr. Masao Matsuoka.

Unitermos: 1. Termoluminescência; 2. Ressonância do Spin Eletrônico; 3. Datação; 4. Aragonita; 5. Carbonato; 6. Estalactite.

USP/IF/SBI - 07/94

AGRADECIMENTOS

Desejo manifestar meus agradecimentos,

° ao Prof. Dr. MASAO MATSUOKA pela atenciosa orientação e apoio recebido desde o meu curso de mestrado;

° ao Prof. Dr. SHIGUEO WATANABE pela co-orientação e incentivo durante este trabalho;

° ao Prof. Dr. TSUNETO NAGATOMO e seu grupo pela co-orientação e também pela atenciosa acolhida que recebi em meu estágio em seu laboratório;

° aos membros do Laboratório de Dosimetria (IFUSP) pelo apoio e incentivo que recebi durante este trabalho;

° a Prof. Dra. LINDA V. E. CALDAS e a Prof. Dra. LETÍCIA L C RODRIGUES (IPEN - CNEN) pela permissão do uso do espectrômetro de RSE e o separador magnético de partículas;

° a Sra. ELIZABETH S. RIBEIRO e CARLOS G da SILVEIRA (IPEN - CNEN) pela colaboração nas irradiações das amostras;

° aos membros da Secretaria do departamento de Física Nuclear e de pós - graduação (IFUSP) pelo apoio administrativo que recebi durante este trabalho;

° a CNPq pelo apoio financeiro;

° a Prefeitura de Nara, Japão pelo auxílio financeiro recebido durante meu estágio.

RESUMO

Este trabalho tem como objetivo o estudo das propriedades termoluminescentes de policristais de Aragonita, com o auxílio da técnica da Ressôncia do Spin Eletrônico (RSE); estudo este efetuado, visando a viabilidade da aragonita em ser utilizada na datação por Termoluminescência (TL) e RSE. A amostra estudada é uma deposição secundária de aragonita, na forma de um espeleotema, que foi retirado da Caverna do Diabo, Estado de São Paulo.

Foram analisadas a estabilidade térmica dos picos TL e dos sinais de RSE, o comportamento dos mesmos mediante a irradiação com raios - γ e cinética que envolve a emissão TL da amostra correlacionando-os com os centros RSE.

A curva de emissão termoluminescente da amostra natural consiste de dois picos a 530 e 590 K, quando a amostra natural é irradiada com raios - γ, observamos mais dois picos a temperaturas menores 405 e 485 K. Um tratamento térmico a temperatura de 653 K por 10 min e posterior irradiação com raios - γ, induz o crescimento do pico de 485 K. Todos os picos seguiram o modelo monoenergético da cinética de segunda ordem.

Os sinais de RSE da aragonita foram identificados e os valores de g obtidos foram: g = 1,998, 2002, 2,003, 2,005, 2,007 e 2,016 esses sinais foram identificados com os centros CO_3^-, CO_3^{3-}, CO_2^-, Pb^{3+}. Através de medidas de decaimento térmico dos sinais de RSE, relacionamos os mesmos com os picos TL da amostra e concluímos que os picos de menor temperatura (380, 405, 415, 480 K) provavelmente têm como centro de recombinação TL o Pb^{3+} e o CO_3^-, como centro TL o CO_2^-. Os picos de alta temperatura o centro de recombinação TL seria o CO_3^- e o centro TL CO_3^{3-}, estes resultados são baseados em um modelo qualitativo elaborado por Calderon *et al*, 1984, para amostras de calcita. Este modelo está de acordo com a hipótese da cinética de segunda ordem.

Um valor preliminar da idade da amostra foi encontrada $I = 4 \times 10^6$ *anos*, pelo método da datação por TL, considerando os resultados concluímos que a aragonita poderá ser uma amostra viável para a datação por TL.

ABSTRACT

Thermoluminescence and ESR properties of aragonite cristals were studied for dating purpose. The sample was a speleothem and it was collected from "Devil Cave", State of São Paulo.

Natural sample has a TL emission curve with two peaks at 530 and 590 K. The irradiated sample (γ - rays) has four peaks at 405, 485, 530, 590 K; and the pre-anneal and subsequent irradiation induced the increase of 485 K peak, and two news peaks at 380 and 415 K. All the peaks were fitted reasonably well with second - order kinetics model.

The *g* - values of ESR signals was determined (g = 1.998, 2.002, 2.003, 2.005, 2.007, 2.016) and they were related to CO_3^-, CO_3^{3-}, CO_2^- and Pb^{3+}. An isochronal thermal anneal sequence experiment indicates that Pb^{3+} and CO_3^- centres are related to low temperature peaks (380, 405, 415 and 480 K). The CO_2^- and CO_3^{3-} centres are correlated to high temperature peaks (590, 595K). Calderon *et al*, 1984 proposed a model that explains the mechanism of TL processes in calcite. This model applied to aragonite shows that Pb^{3+} and CO_3^- holes centres are the TL recombination centres and why one assumes electrons come from CO_2^- and CO_3^{3-} centres. This model can explain second - order kinetics for TL peaks.

An age I = 4 x 10^6 years was obtained using TL dating method. We conclude that the aragonite can be used by TL dating method.

ÍNDICE

pgs

CAPÍTULO 1. INTRODUÇÃO

1.1 - A datação por Termoluminescência (TL) e Ressonância de Spin Eletrônico (RSE) como um instrumento interdiciplinar entre as ciências humanas e exatas. 01

1.2 - Um resumo histórico da TL e RSE da aragonita. 06

1.3 - Motivação e objetivo do trabalho. 07

CAPÍTULO 2. TEORIA

2.1 - O processo termoluminescente em cristais iônicos. 08
2.1.1 - Defeitos em cristais iônicos. 08
2.1.2 - Bandas de energia. 10
2.1.3 - Armadilhas de elétrons e buracos. 11
2.1.4 - Modelo simples de termoluminescência. 11
2.1.5 - Modelo mais complexo. 12
2.1.6 - Transições sem envolver a banda de condução.. 14
2.1.7 - Modelo de Randall e Wilkins. 15
2.1.8 - Métodos para a determinação dos parâmetros das armadilhas *E* e *s*. 20
a) Forma do pico. 20
b) Aquecimento hiperbólico. 23
c) "Fractional Glow Technique". 24

2.2 - Um sumário sobre a teoria da RSE. 26
2.2.1 - Princípio da RSE. 26
2.2.2 - Função da forma de linha para espectros de amostras policristalinas ou em pó. 30
a) Simetria Axial. 30
b) Anisotropia total. 34

2.3 - Metodologia da datação por TL e RSE. 36
2.3.1 - Modelo de competição de armadilhas. 41
2.3.2 - Dose anual da radiação natural *D*. 43

CAPÍTULO 3. PARTE EXPERIMENTAL

3.1 - Aparelho leitor termoluminescente. 47

3.2 - Espectrômetro de RSE. 50

3.3 - A Aragonita. 52
- 3.3.1 - Considerações sobre os espeleotemas. 52
- 3.3.2 - Cristalografia. 52
- 3.3.3 - Gênese. 54
- 3.3.4 - Preparação da amostra. 55

CAPÍTULO 4. RESULTADOS

4.1 - Termoluminescência 57
- 4.1.1 - Curvas de emissão TL. 57
- 4.1.2 - Decaimento espontâneo da TL a temperatura ambiente. 57
- 4.1.3 - Análise da cinética envolvida no processo TL. 64
- 4.1.4 - Ajuste teórico das curvas de emisssão TL. 69
- 4.1.5 - Curvas de crescimento TL em função da dose absorvida. 78

4.2 - Ressonância do Spin Eletrônico. 83
- 4.2.1 - O Espectro de RSE. 83
- 4.2.2 - Formas de linha. 87
- 4.2.3 - Decaimento térmico dos sinais. 87
- 4.2.4 - Análise do comportamento dos sinais quanto a irradiações com raidiação-γ 92

CAPÍTULO 5. DISCUSSÃO E CONCLUSÃO

5.1 - Termoluminescência. 96

5.2 - Ressonância do Spin Eletrônico. 99

5.3 - Correlação entre TL e RSE. 99

PROJETOS FUTUROS. 101

APÊNDICE *A*. 102

BIBLIOGRAFIA. 108

□

CAPÍTULO 1. INTRODUÇÃO

1.1 A DATAÇÃO POR TERMOLUMINESCÊNCIA (TL) E RESSONÂNCIA DE SPIN ELETRÔNICO (RSE) COMO UM INTRUMENTO INTERDICIPLINAR ENTRE AS CIÊNCIAS HUMANAS E EXATAS.

Os métodos de datação por TL e RSE são aplicações da teoria da interação da radiação com a matéria, pois baseiam-se no fato de que a idade do material a ser datado pode ser estimado através da medida da concentração de defeitos induzidos no material, por radiações ionizantes.

Materiais geológicos e arqueológicos sofrem incidência de radiações ionizantes provenientes dos raios cósmicos e de radioisótopos naturais que se encontram no interior dos materiais e sua vizinhança. Uma parte dessa radiação provoca a ionização por efeitos fotoelétrico e Compton, podendo os elétrons liberados produzir defeitos pontuais (centro F, vacância aniônica, etc..) ou vários tipos de centros (de cor, de termoluminescência, de recombinação, paramagnéticos, etc.). Como será visto no capítulo 2, esses centros resultam da captura de elétrons ou buracos por estados metaestáveis criados por defeitos, acima mencionados . O número N desses centros, dentro de certo limite, cresce proporcionalmente à dose da radiação incidente, que, por sua vez, é porporcional ao tempo t de irradiação. Assim, medindo N através, por exemplo, da luz emitida por esses centros por estimulação térmica (Termoluminescência) ou ótica (Luminescência Oticamente Estimulada), é possível determinar o tempo t. A medida do sinal da ressonância de spin eletrônico pode, também, ser usada para o mesmo fim (Zeller, 1968).

Na datação geológica ou arqueológica, é difícil conhecer o instante zero do tempo a ser determinado. É claro que o "instante" não significa o instante usado na dinâmica. Pode até ser um período relativamente longo. Esse marco zero depende do material a ser datado. No método do radiocarbono, o zero do relógio começa quando a árvore ou animal morre. No caso de uma cerâmica, um tijolo ou terra queimada, o momento da última queima fixa o instante zero. Na datação de sedimentos geológicos, a exposição a raios solares determina o início da contagem do tempo; na datação de fósseis cristalinos (peixes, crustáceos e outros seres marinhos e terrestres fossilizados) ou minerais cristalinos (há uma variedade enorme deles), o período de formação desses cristais constitui o ponto zero em questão. A obsidiana, vidro proveniente de magmas esfriados em contato com a atmosfera ou solo, é claro, tem seu ponto zero da datação quando se esfria.

O método TL e RSE pode datar tempo desde poucas dezenas de anos até cerca de 10 anos, dependendo das características da amostra e da sensibilidade do aparelho de medida TL ou RSE.

A datação por RSE obedece aos mesmos princípios da datação por TL, a diferença básica consiste na técnica de detecção da concentração dos defeitos. Ao invés de aquecermos a amostra como em TL, em RSE nós podemos estimar a concentração dos defeitos paramagnéticos colocando a amostra sob ação de campos magnéticos.

A datação por TL iniciou-se antes da datação por RSE, a possibilidade do uso da TL para a datação foi proposto inicialmente por Daniels *et al* em 1953. Amostras geológicas como minerais e rochas foram utilizadas nas primeiras tentativas, mas sem obter muito sucesso, pois as mesmas eram muito antigas e originaram muitos problemas. Um dos problemas ocorreu porque os pesquisadores trabalharam com vários tipos de amostras, que por sua vez continham diferentes tipos de impurezas, que influenciavam de modo distinto nas medidas da TL. A investigação a respeito do papel das impurezas na TL ainda estava no início (Medlin, 1959, 1963, 1964, 1967)

Mas apesar das primeiras decepções Grogler *et al* em 1960 apresentaram trabalhos de datação por TL de amostras mais novas, dataram cerâmicas arqueológicas com sucesso. Nessa década foi desenvolvido um método de separação química para a extração dos cristais de quartzo da cerâmica a ser analisada (Aitken *et al*, 1964, Ichikawa, 1965), assim a TL do quartzo foi e ainda hoje é usada na datação de cerâmicas. Além das cerâmicas, urnas funerárias, vasos, telhas foram sucessivamente datados com êxito, estabelecendo assim uma metodologia que é aceita até hoje sem restrições (Mazess e Zimmerman, 1966, Ralph e Han, 1966, Aitken, 1968 e 1974, Mejdahl, 1969).

Por outro lado materiais geológicos que foram previamente aquecidos como lavas vulcânicas começaram a ser datados por Wintle e Oakley em 1972. Ikeya e Miki, 1978 dataram amostras geológicas mais recentes como os depósitos secundários que se formam em cavernas; as estalactites foram os primeiros ornamentos a serem datados e fornecem dados importantes à espeleologia (Debenham, 1983, Sunta, 1984, Debenham e Aitken, 1984, Down et al, 1985, Henning *et al*, 1981, 1982, 1985, Berger e Marshall, 1984, Skinner, 1983, Yokoyama, 1985). Nesse período os pesquisadores começaram a utilizar as duas técnicas TL e RSE conjuntamente e encontraram valores de idades coincidentes, assim elas geralmente são utilizadas paralelamente (Ikeya, 1975, 1977, 1980, 1983(a), Nambi, 1985(a), 1985(b)).

As épocas em que ocorreram tremores de terra também podem ser determinadas, pois em alguns casos podemos retirar sedimentos encontrados nos locais em que ocorreram cisalhamento dos mesmos; assim os cristais que sofreram pressão emitem uma intensidade TL menor que a dos cristais encontrados fora da região de cisalhamento, pois a pressão também pode retirar a TL; assim a época em que ocorreu o tremor pode ser estimado (Ikeya *et al*, 1982, 1983; Kanaori *et al*, 1985, Kronborg, 1983).

Atualmente os pesquisadores da área estão concentrados em resolver a datação de materiais geológicos antigos, com idades superiores a 10 anos, como por exemplo dunas de areias compostas de sedimentos marinhos ou de rios; os cristais selecionados são geralmente o quartzo ou o feldspato (Mejdahl e Wintler-Nielsen, 1982, Ichikawa *et al*, 1982, Mejdahl, 1983, Mejdahl, 1985, Rendell, 1985, Wintle, 1985, Debenham, 1985(a), 1985(b), Li *et al*, 1992, Desheng *et al*, 1993, Lee e Shwarcz, 1993, Chen *et al*, 1993). Alguns problemas, como a determinação da "TL residual" nos grãos de quartzo retirados de dunas estão sendo estudados atualmente, pois na formação das dunas os grãos inicialmente se movem sob ação do vento e estão continuamente sob a incidência da luz solar até se acomodarem e permanecerem a uma certa profundidade na qual não são mais atingidos pela luz solar; sabemos que a incidência da luz solar diminui a TL acumulada, mas não chega a eliminar totalmente a TL da amostra, portanto quando os grãos estacionam a uma certa profundidade estes ainda contêm uma certa quantidade de "TL residual", que será acrescida com o passar do tempo de TL adicional. A determinação quantitativa desta "TL residual" torna-se necessária se quisermos saber a idade da duna, idade esta que tem início no momento em que os grãos deixaram de receber a radiação solar.

Quanto mais antiga for a amostra maior será a dificuldade encontrada na determinação da idade, pois a quantidade de fatores fenomenológicos que influem na TL ou no espectro de RSE aumenta.

A figura 1.1 mostra as diversas amostras que são datadas atualmente e a tabela 1.1 contém um resumo das amostras e os respectivos cristais, que são geralmente utilizados na datação.

No Brasil a datação por TL iniciou-se com Szmuk e Watanabe em 1971. Eles dataram vasos e urnas funerárias indígenas encontrados no interior do Estado de São Paulo. Em 1974 Miyamoto e Watanabe dataram peças arqueológicas oriundas de Hacienda Lauri no Peru e do Parque Nacional do

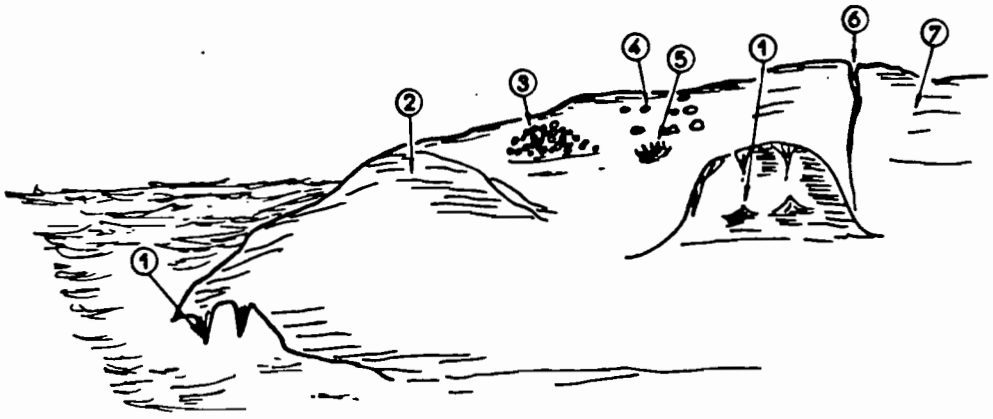
Xingú. Em 1985 Yukimitu e Watanabe dataram peças de cerâmicas oriundas de diversos sítios arqueológicos do Estado de São Paulo.

Um fóssil de peixe encontrado na Chapada de Araripe, Ceará, no Nordeste do Brasil foi datado por TL em 1984 por Matsuoka *et al*, posteriormente por RSE com êxito por Matsuoka *et al* em 1985.

Materiais geológicos foram inicialmente datados por Pretti e Watanabe em 1984, que determinaram a idade geológica da calcita encontrada na Formação Adamantina do Grupo Bauru no Estado de São Paulo utilizando TL. Posteriormente amostras de quartzo extraídas da mesma formação foram datadas por Matsuoka *et al* em 1993. Espeleotemas encontrados em várias cavernas do Vale do Ribeira em São Paulo foram datadas por Ikeya *et al* 1984 e Tatumi *et al*, 1987.

Atualmente o nosso grupo continua na pesquisa de datação por TL e RSE efetuando alguns trabalhos rotineiros de datação de cerâmicas indígenas brasileiras e desenvolvendo pesquisas na área de datação formando alunos de pós-graduação do país e da América Latina, sempre com a colaboração de arqueólogos e geólogos de todo o país (Tatumi *et al*, 1989, 1992, 1993, Matsuoka *et al*, 1993).

Este trabalho concentra-se na identificação e estudo das propriedades dos defeitos induzidos por radiação ionizante em cristais de aragonita retirados de um espeleotema encontrado na "Caverna do Diabo" no Estado de São Paulo,através das técnicas de TL e RSE.



1 ESPELEOTEMA;
2 DUNA DE AREIA;
3 SAMBAQUI;
4 CERÂMICAS; FÓSSEIS
5 RESTOS DE FOGUEIRA;
6 FALHA GEOLÓGICA;
7 FORMAÇÃO GEOLÓGICA.

Figura 1.1: Diversas amostras que são utilizadas na Datação por TL e RSE.

Tabela 1.1 : Amostras utilizadas na datação por TL e RSE.

amotras	cristal	tecnica
espeleotema	carbonao	TL e RSE
duna de areia	quartzo	TL e RSE
falhas geológicas	quartzo	TL e RSE
formação geol ógica	quartzo	TL e RSE
sambaqui	carbonatos	TL e RE
cerâmica	quartzo, carbonato, etc	TL e RSE
osso	apatita	RSE
fósseis	carbonato	TL e RSE
cinzas vulcânicas	quartzo e feldspato	TL e RSE

1.2 - UM RESUMO HISTÓRICO DA TL E RSE DA ARAGONITA.

A propriedade TL da aragonita foi estudada inicialmente por Medlin em 1963, utilizando amostras sintéticas dopadas com Mn, Pb, Zn e Sb e concluiu que somente a TL a baixas temperaturas é relevante, sendo o Mn o único ativador da TL. Poucos trabalhos sobre a TL da aragonita existem na literatura. Kristianpoller e Aitken em 1982 investigaram a TL na regi,o de baixas temperaturas de amostras de conchas de aragonita, irradiadas com radiação ß e ultra-violeta. Eles observaram um pico a 580 K cuja intensidade não variava muito, tanto em amostras consideradas velhas como em amostras novas e concluíram que este pico era induzido por radiação solar.

Coy-Yll *et al* em 1988, analisaram a TL e a Radioluminescência (RL) de dois monocristais naturais de aragonita contendo diferentes porcentagens de impurezas de Fe, Mn e Pb. Eles observaram o espectro de emissão TL a altas e baixas temperaturas e concluíram que os picos de altas temperaturas 350, 380, e 455 K estão relacionados com a emissão dos íons Mn^{2+} e Pb^{2+}. Nas medidas efetuadas abaixo da temperatura de 200 K os espectros de TL e de RL foram idênticos. Eles concluíram também que o mecanismo que explica a TL de cristais com estrutura romboédrica (Deer *et al*, 1966) pode ser aplicado no caso da aragonita também.

O estudo sobre a RSE da aragonita encontra-se em um estágio mais avançado que a TL. S'lezak *et al* em 1979 investigaram o espectro dos íons de Mn^{2+} em monocristais de aragonita e ajustaram teoricamente o espectro encontrando os parâmetros para uma hamiltoniana ortorrômbica. Em 1984 (Lech *et al*, 1984) os mesmos autores observaram que esses parâmetros também ajustaram o espectro de Mn encontrados em amostras naturais policristalinas de aragonita.

Em 1981 Ikeya e Ohmura tentaram datar fósseis de conchas de aragonita ao invés de calcita, pois em conchas de aragonita raramente encontra-se Mn como ocorre em conchas de calcita (Deer *et al*, 1966), portanto geralmente no espectro de RSE da aragonita não se encontra o espectro do Mn^{2+} (composto por seis sinais de RSE), que pode interferir no sinal utilizado para a datação.

Assim muitos trabalhos de datação por RSE de amostras de aragonita se seguiram (Skinner, 1985, 1989; Radtke *et al*, 1985, Molodkov, 1988, Katzenberger & Willems, 1988, Katzenberger *et al*, 1989, Grün, 1989, Miki e

Kai, 1990, 1991, Furusawa *et al*, 1991, Barabas, 1992, Jones *et al*, 1993, Molodkov, 1993, Murata *et al*, 1993, Nakazato *et al*, 1993, Skinner e Mirecki, 1993), nos quais estudos mais detalhados a respeito dos centros como establidade térmica, escolha do sinal viável a ser utilizado na datação, comportamento da intensidade dos sinais em função da variação da potência da microonda, da amplitude de modulação, tratamentos térmicos, etc., estão sendo efetuados.

1.3 - MOTIVAÇÃO E OBJETIVO DO TRABALHO.

Atualmente uma grande ênfase está sendo dada ao uso de materiais constituídos de cristais de aragonita, como fósseis de peixe e depósitos secundários de carbonatos para a datação por RSE por apresentar um espectro mais "limpo", como dissemos na secção anterior. Mas um estudo efetivo das propriedades destes centros ainda está sendo efetuada pelos diversos pesquisadores da área para que uma metodologia mais segura seja concretizada.

Por outro lado a propriedade TL da aragonita ainda é muito pouco compreendida, e talvez o seu uso para datação não foi sugerida devida a inúmeras incertezas a seu respeito, portanto este estudo está praticamente no início. Levando em conta esses fatores considerou-se interessante analisar esta amostra com mais detalhes.

O objetivo deste trabalho visa a identificação dos defeitos envolvidos na TL da aragonita, observando sua estabilidade térmica e seu comportamento mediante irradiações com radiação - γ. Os resultados experimentais obtidos foram analisados através de ajustes teóricos desenvolvidos na teoria de processos termicamente estimulados. Paralelamente ao estudo dos centros TL um estudo sobre os centros paramagnéticos da aragonita foi efetuado, utilizando espectros de RSE medidos à temperatura ambiente. Os sinais encontrados nos espectros foram ajustados teoricamente com o modelo de "powder patterns". O decaimento térmico dos sinais e o comportamento dos mesmos quanto a irradiações com radiação - γ, também foram analisados. Através dos resultados obtidos pretendemos correlacionar os defeitos responsáveis pela TL com os sinais de RSE, visando a aplicabilidade da TL da aragonita para a datação.

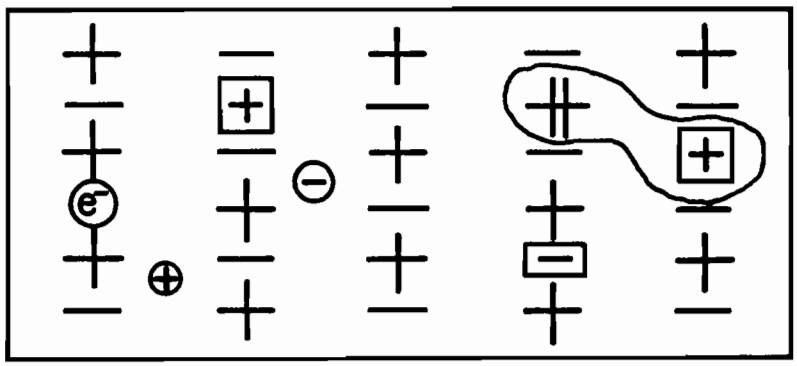
CAPÍTULO 2. TEORIA

2.1 - O PROCESSO TERMOLUMINESCENTE EM CRISTAIS IÔNICOS

2.1.1 - DEFEITOS EM CRISTAIS IÔNICOS.

É sobejamente conhecido o fato de que não há, na natureza, um cristal perfeito, principalmente em temperatura ambiente. Termodinamicamente criam-se imperfeições na rede cristalina, provocando a saída de íons de suas posições normais e colocando-os ou nas posições intersticiais ou na superfície do cristal. Mott e Gurney (1940) mostraram que o número desses defeitos crescem com exp [-(1 / 2) . W / k T], onde W é o trabalho necessário para arrancar um íon da sua posição na rede cristalina; T, a temperatura absoluta e k, a constante de Boltzmann. Além dos defeitos de natureza termodinâmica, um cristal, mesmo aquele crescido no laboratório, a partir de substâncias químicas "puras", contém átomos estranhos ou impurezas. Os cristais encontrados na natureza, .obviamente, encerram dentro de si inúmeras impurezas e, por questão de interesse, os investigadores crescem cristais acrescentando átomos estranhos, também, chamados dopantes de maneira controlada. Essas impurezas têm um papel muito importante, pois, modificam, e muito, as propriedades físicas do cristal.

A figura 2.1 mostra os defeitos principais que podem ser encontrados num cristal iônico, onde para simplicidade considerou-se um caso simples de cristal do tipo NaCl. Os defeitos mencionados na figura 2.1 são chamados pontuais. Há ainda nos cristais defeitos que envolvem um número grande de átomos, tais como deslocações (ou discordâncias) e precipitados, que não serão discutidos.



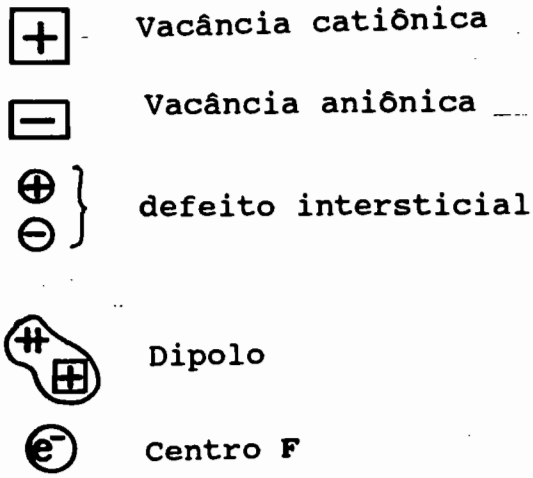


Figura 2.1: Os principais defeitos encontrados em cristais iônicos, Mott e e Gurney, 1940.

2.1.2 - BANDAS DE ENERGIA.

Um elétron num campo periódico tem um comportamento caracterizado por sua energia *E(k)* (onde $\vec{k}$ é o vetor de onda), apresenta uma estrura de bandas, isto é, enquanto *k* pertencer à primeira zona de Brillouin *E(k)* é contínua, mas na passagem da primeira para segunda, da segunda para terceira, etc., zona de Brillouin, *E(k)* sofre uma discontinuidade, constituindo a Banda Proibida, **BP** (figura 2.2).

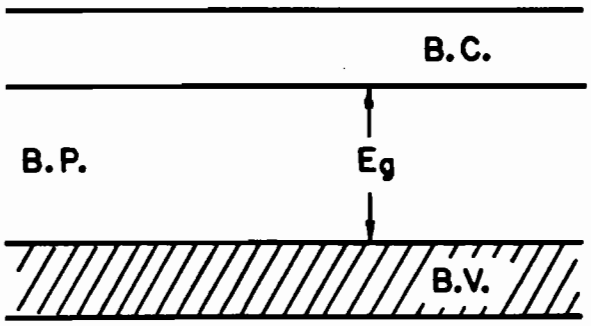


Figura 2.2: Modelo de Bandas para cristais iônicos.

Num cristal que contém um número grande de elétrons por unidade de volume, as bandas de energia continuam existindo, de maneira que, a zero absoluto, cada nível de energia de uma banda, inferior ao nível de Fermi, é ocupado por um par de elétrons com spin (+) e spin (-), a partir do estado mais baixo. Nos cristais iônicos há uma última banda, cujos níveis de energia estão totalmente ocupados por elétrons de valência dos átomos constituintes do cristal, e é, por isso chamada Banda de Valência, **BV**. A próxima banda totalmente vazia, chama-se Banda de Condução, **BC**, ficando a Banda Proibida, **BP** entre **BV** e **BC**, com uma largura E_g . Nos cristais iônicos *E* é da ordem de 6 a 10 eV (figura 2.2).

Num cristal iônico como o NaCl, as bandas 2s e 2p para Na e as bandas 3s e 3p para Cl estão completamente cheias, isto é, Na se tornando Na^+ , e Cl em Cl^- Quando um elétron 3p da **BV** recebe suficiente energia, salta para a **BC** e comporta-se como elétron 3s (Na).

2.1.3 - ARMADILHAS DE ELÉTRONS E BURACOS.

Os defeitos pontuais, mencionados na seção 2.1, dão origem a níveis de energia localizados na **BP**, alguns com possibilidade de capturar elétrons e outros, buracos. As armadilhas que capturam elétrons se encontram mais próximas às **BC**, enquanto que as que aprisionam buracos, estão próximas à **BV**. As armadilhas quando capturam portadores de cargas, elétrons ou buracos, constituem o que se chamam de centros. Uma vacância aniônica com elétron é o célebre centro **F**, dois centros **F** adjacentes formam um centro **M**, etc. A figura 2.1 mostra vários desses centros, denominados centros de cor.

Quando o centro está relacionado à primeira fase da emissão TL, como será visto na seção 2.1.4, recebe o nome de centro TL e, se estiver relacionado à parte da emissão propriamente dita da luz TL, de centro de recombinação. Tanto um como o outro pode ser centro de elétron ou de buraco.

Num cristal constituído de moléculas de radicais compostos como $CaCO_3$, $CaSO_4$, etc., o centro TL pode estar localizado nos radicais CO_2^{2+} , SO_4^{2+} , etc. Por outro lado, os dopantes aliovalentes como Mn^{2+} em haletos alcalinos, (terras raras)$^{3+}$ em carbonatos, sulfatos, etc. de alcalino-terroso podem ser sedes de centros TL ou de recombinação.

2.1.4 - MODELO SIMPLES DE TERMOLUMINESCÊNCIA.

A banda de energia foi usada para explicar teoricamente a luminescência já em 1939, por Johnson (1939). Sua aceitação conduziu ao modelo quantitativo da cinética da fosforescência e termoluminescência, que será descrito na outra seção. A figura 2.3 descreve o modelo mais simples do processo de termoluminescência e que foi usado para a dedução do modelo quantitativo anteriormente mencionado. A radiação incidente provoca indiretamente a promoção de um elétron da **BV** para **BC** **(a)**. Esse elétron se não sofre recombinação quase-imediata, pode ser capturado **(b)** por uma armadilha dando lugar a um centro TL. Posteriormente quando o cristal é aquecido, o elétron é liberado **(c)** para BC, podendo, em seguida, recombinar-se com um buraco, emitindo luz TL **(e)**.

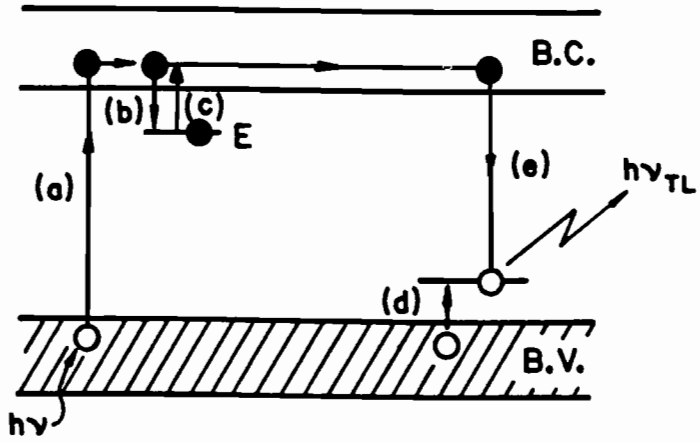


Figura 2.3: O processo termoluminescente explicado através do modelo de bandas.

O centro TL é caracterizado pela energia E, medida do fundo da **BC**. E é a profundidade da armadilha, ou energia necessária para que o elétron seja liberado da armadilha.

Deve ser lembrado que o papel do elétron e do buraco pode ser trocado, dependendo de quem é liberado mais facilmente com o aquecimento.

2.1.5 - MODELO MAIS COMPLEXO.

Bräunlich e Scharmann (1966) propuseram o seguinte sistema de equações, que governam a emissão TL:

$$\frac{dn_c}{dt} = np - n_c(N-n)A - n_c n_h A_r \qquad (1)$$

$$\frac{dn}{dt} = n_c(N-n)A - np - n_v n B_r \qquad (2)$$

$$\frac{dn_v}{dt} = p'\, n_h - n_v(N_h - n_h)A_h - n_v n B_r \qquad (3)$$

$$\frac{dn_h}{dt} = n_v\left(N_h - n_h\right)A_h - p'\, n_c n_h A_r \qquad (4)$$

onde:

n_C = concentração de elétrons na **BC**,
n_V = concentração de buracos na **BV**,
N = concentração de possíveis aramdilhas de elétrons,
n_h = concentração de centros de recombinação,
n = concentração de centros de TL,
N_h = concentração de possíveis armadilhas de buracos,
A = probabilidade de elétrons na **BC** serem capturados nas armadilhas, transição **(b)** da figura 2.3,
A_h = probabilidade de buracos na BV serem capturados nas armadilhas, transição **(d)** na figura 2.3,
A_r = probabilidade de elétrons se recombinarem com buracos, transição **(e)** na figura 2.3,
B_r = probabilidade de recombinação de buraco livre com um elétron armadilhado,
p = probabilidade por unidade de tempo de liberar um elétron da armadilha $p = s \exp(-E/kT)$,
p' = probabilidade por unidade de tempo de liberação de um buraco armadilhado para **BV**, $p' = s' \exp(-E'/kT)$.

A condição de neutralidade da carga é dada por:

$$n_c + n = n_v + n_h \qquad (5)$$

Chen, McKeever e Durrani (1981) apresentaram um modelo alternativo, algo similar ao de Bräunlich e Scharmann e que não será aqui descrito e nem comentado.

As soluções numéricas e exatas foram primeiro obtidas usando o processo de Runge-Kutta-Gill de quarta ordem por Kelly *et al* (1971), elas não serão discutidas aqui. Será vista depois uma das aproximações.

2.1.6 - TRANSIÇÕES SEM ENVOLVER BC.

Há alguns casos em que elétrons (buracos) se recombinam com buracos (elétrons) sem passar pela **BC**. Uma transição dessa natureza está ilustrada na Figura 2.4.

Se **A** e **B** não pertencem a um mesmo átomo, uma transição do tipo **(a)**, da Figura 2.4, pode ter lugar por tunelamento. Se **A** e **C** se referem a um mesmo átomo, pode haver uma transição da carga de **C** $\Rightarrow$ **A** **(b)** e depois por tunelamento a mesma poderá passar para **B** (transição **(c)**).

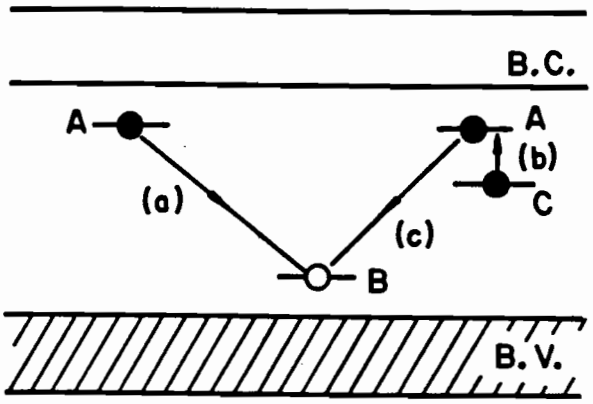


Figura 2.4: Transições sem envolver a BC.

2.1.7 - MODELO DE RANDALL E WILKINS.

Randall e Wilkins (1945) apresentaram numa série de trabalhos, não só um modelo quantitativo de emissão TL, mas também a idéia de cinética primeira e segunda ordem de decaimento da fosforescência. Eles admitiram a existência de um único tipo de armadilhas monoenergéticas e que a probabilidade de rearmadilhamento de uma carga liberada é nula. Eles aplicaram o princípio do decaimento da cinética de primeira ordem em emissões fosforescentes ao processo da emissão TL. Assim a intensidade I da emissão TL será proporcional à taxa de liberação das cargas aprisionadas n em função do tempo t:

$$I(t) = -C\frac{dn\ (t)}{dt}, \tag{6}$$

onde C é uma constante de proporcionalidade. Esta taxa por sua vez é proporcional a:

$$\frac{dn\ (t)}{dt} = -n(t)\,p \tag{7}$$

p sendo a probabilidade de escape da carga aprisionada, num nível de energia E a temperatura T e, é dada por:

$$p = s\exp\left(-\frac{E}{kT}\right), \tag{8}$$

s é o fator de freqüência da carga; E é também chamada de energia de ativação, sendo medida a partir do fundo da **BC**, como já foi mencionado anteriormente.

A solução da equação (7), levando em conta a equação (8), é dada por:

$$n(t) = n_o \exp\left[-s\int_0^t \exp\left(-\frac{E}{kT}\right)dt\right], \tag{9}$$

onde n_O é a concentração de cargas aprisionadas no instante $t = 0$.

Relacionando as equações (9), (7) e (6) podemos reescrever *I(t)* na forma:

$$I(t) = I_0 \exp\left[-s\int_0^t \exp\left(\frac{-E}{kT}\right)dt\right] \tag{10}$$

com I sendo a intensidade da emissão TL inicial, expressa por:

$$I_0 = Cn_0 s \exp\left(-\frac{E}{kT}\right), \tag{11}$$

Supondo um aquecimento linear com o tempo teremos: $\frac{dT}{dt} = \beta$, onde ß é a taxa de aquecimento, podemos reescrever (10) na forma:

$$I(T) = sn_0 \exp(-E/kT)\exp\left[(-s/\beta)\int_{T_0}^{T} \exp(-E/kT')dT'\right] \tag{12}$$

A integral que aparece na equação (12) não tem solução imediata, mas geralmente os autores utilizam expansões em séries, ou aproximações (Chen e Kirsh, 1981) de tal forma que a solução seja convergente.

A forma da curva fornecida pela equação (12) consiste de um único pico, sendo uma curva assimétrica em relação à temperatura do pico T_m, como mostra a curva (a) da figura 2.5.

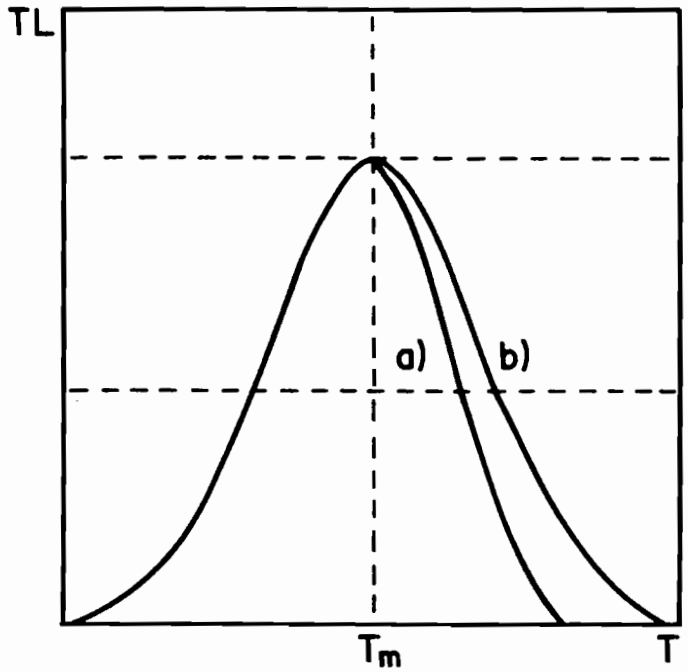


Figura 2.5: Curvas de emissão TL teóricas:
a) modelo de Randall e Wilkins, cinética de primeira ordem;
b) modelo de Garlick e Gibson, cinética de segunda ordem.

Aplicando a condição $\left.\frac{dI}{dT}\right|_{T=T_m} = 0$, na equação (12), obteremos:

$$\frac{E}{\left(kT_m^2\right)} = s \exp\left(-\frac{E}{kT_m}\right) \tag{13}$$

A equação (13) será amplamente utilizada para determinar os valores de E e s. Através desses valores podemos calcular o tempo de vida Γ do pico TL, que é a relação inversa de p, ou seja:

$$\Gamma = \frac{\exp\ (E\ /\ kT_m)}{s} \tag{14}$$

Garlick e Gibson, em 1948, sugeriram uma extensão do modelo acima, admitindo uma probabilidade não nula para o processo rearmadilhamento das cargas, tal que:

$$I(t) = -C\frac{dn(t)}{dt} = s'\, n^2(t)\exp\left(\frac{-E}{kT}\right), \tag{15}$$

onde s' é o fator pré-exponencial dado por $s' = s/n$.

Seguindo a mesma metodologia adotada no modelo prévio, temos que as equações (12) e (13) tornam-se, para a cinética de segunda ordem:

$$I(T) = sn_0 \exp\ (-E/kT)\left[(s/\beta)\int_{T_0}^{T}\exp(-E/kT')\,dT' + 1\right]^{-2} \tag{16}$$

e

$$\frac{\beta E}{2\ ksT_m^2}\exp\ (E/kT_m) = \left[(s/\beta)\int_{T_0}^{T}\exp(-E/kT')\,dT' + 1\right]^{-1} \tag{17}$$

O gráfico da intensidade em função da temperatura obtida pela equação (16) nos fornece um pico único e simétrico em relação a T_m, como podemos observar pela curva b) da figura 2.5 (Chen *et al*, 1983).

Em alguns casos, a forma da curva de emissão TL não concorda nem com a da cinética de primeira ordem e nem com a da segunda ordem. May e Patridge (1964), por isso, propuseram a cinética de ordem geral:

$$I(t) = n^b s' \exp\ (-E/kT) \tag{18}$$

onde b ≠ 1 e ≠ 2. Neste caso:

$$I(t) = \frac{s''\, n_0 \exp\ (-E\ /\ kT)}{\left[1 + \left((b-1)s''\ /\ \beta\right)\int_{T_0}^{T} \exp\,(-E\ /\ kT)\ dT\right]^{\frac{b}{b-1}}}, \tag{19}$$

onde: $s'' = s'\, n_0^{(b-1)}$.

A equação (10) de Randall e Wilkins é um caso particular do modelo de Bräunlich e Scharmann (ver equações 1, 2, 3 e 4). Se se admitir que a probabilidade de rearmadilhamento é muito pequena comparada com à da recombinação, isto é:

$$A_r\ n_h >> A\ (N - n) \tag{20}$$

e admitindo ainda que

$$\left|\frac{dn_c}{dt}\right| << \left|\frac{dn}{dt}\right| \tag{21}$$

obtém-se a equação (11) que dá origem à equação de Randall e Wilkins de primeira ordem (12).

2.1.8 - MÉTODOS PARA A DETERMINAÇÃO DOS PARÂMETROS DAS ARMADILHAS (*E,s*).

A) FORMA DO PICO.

Este método foi desenvolvido inicialmente por Grossweiner em 1953, que substituiu a integral que aparece na expressão (12) por uma série dada por:

$$F(T,E) = T \exp(-E/kT) \sum_{q=1} (kT/E)^q (-1)^{q-1} q! \qquad (22)$$

para grandes valores de q a quantidade (kT/E) torna-se despresível e utilizam-se apenas os primeiros termos dessa série. A seguir através de vários cálculos numéricos variando os valores de E e s e sabendo que $I(T_1) = 1/2\, I(T_m)$ (ver na figura 2.6), concluiu-se que:

$$E = \frac{1.,41\, kT_m T_1}{\tau} \qquad (23)$$

onde $\tau = T_m - T_1$.

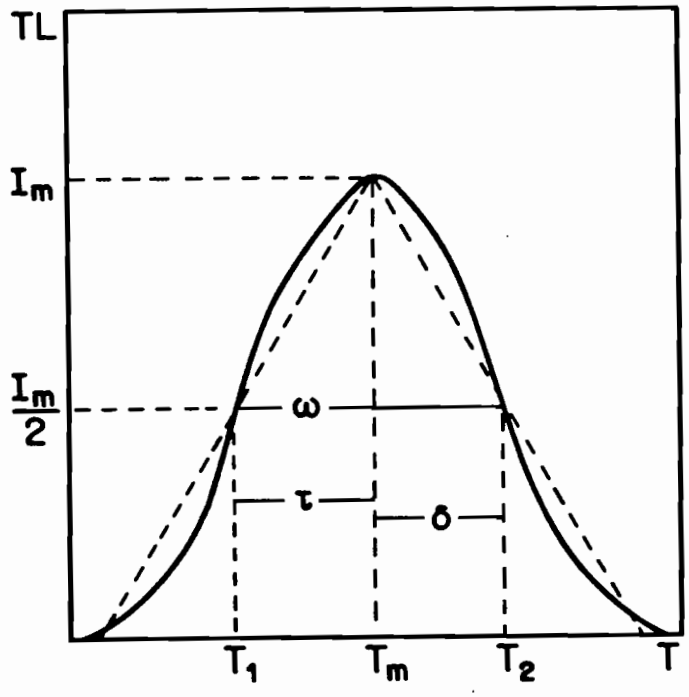


Figura 2.6: Curva de emissão termoluminescente com os parâmetros utilizados no método da Forma do Pico, $w = T_2 - T_1$ (largura da meia altura da intensidade), $\tau = T_m - T_1$, $\delta = T_2 - T_m$.

Lushchik em 1956 sugeriu uma alteração no modelo acima, acrescentando a hipótese do "triângulo" (ver figura 2.6). Ele utilizou a área do triângulo formado na região das temperaturas superiores a T_m, com a base $2\delta = T_2 - T_m$ e relacionou com a concentração n_m da seguinte maneira :

$$\delta I(T_m) = \beta\, n(t_m) \tag{24}$$

onde:

$$n(t_m) = \beta \int_0^{t_m} I(t)\,dt \tag{25}$$

agora utilizando as equações (6) e (7) para $t = t_m$ e $C = 1$, teremos:

$$\frac{I(T_m)}{n(t_m)} = s t_m \exp\left(-E / kT_m\right) \tag{26}$$

Substituindo $I(T_m)$ da equação (24) na equação (26), teremos:

$$\frac{\beta}{s} = \delta \exp\left(-E / kT_m\right) \tag{27}$$

Utilizando a equação (13), teremos uma expressão para a energia de ativação para picos de cinética de primeira ordem:

$$E = \frac{kT_m^2}{\delta} \tag{28}$$

e para a cinética de segunda ordem:

$$E = \frac{2\,kT_m^2}{\delta} \tag{29}$$

Chen em 1969 sugeriu algumas modificações no modelo acima igualando δ $I(T_m) / \beta\ n(t_m) = C_\alpha$; ele checou os valores de C_α, variando E e s numericamente, pois no modelo acima foi considerado $C_\alpha = 1$. Acrescentou também o uso dos triângulos um com a base τ e o outro maior com a base $\omega = T_2 - T_1$, a equação (30) resume as diversas maneiras sugeridas por Chen:

$$E_\alpha = C_\alpha \frac{kT_m^2}{\alpha} - B_\alpha 2kT_m \qquad (30)$$

a tabela 2.1 mostra os valores de C_α e B_α, para picos que obedecem a cinética de primeira e segunda ordem, respectivamente.

Tabela 2.1: Valores dos coeficientes C_α e B_α para cinética de primeira e segunda ordem utilizados no método da forma do pico.

	primeira ordem			segunda ordem		
	τ	δ	ω	τ	δ	ω
C_α	1,51	0,976	2,52	1,81	1,71	3,54
B_α	1,58	0	1	2	0	1

Halperin e Braner em 1960, sugeriram o uso do fator de simetria $\mu = \delta_/\omega$ para determinar a ordem da cinética dos picos, pois como foi citado na secção anterior as curvas têm um formato característico dependendo da ordem da cinética que as mesmas obedecem (ver figura 2.5). Chen em 1969 através de cálculos teóricos concluiu que o pico de primeira ordem é caracterizado por μ=**0,42** e o de segunda ordem com μ = **0,52**.

B) AQUECIMENTO HIPERBÓLICO.

Neste método a TL é medida aquecendo-se a amostra hiperbolicamente segundo a expressão $\frac{1}{T} = \frac{1}{T_0} - At$, onde A é a taxa de aquecimento constante e T a temperatura inicial (Kelly e Laubitz 1967, Stammers, 1979, Tale *et al*, 1982). Deste modo podemos substituir dt por $d(1/T)$ nas equações das intensidades e a integral torna-se analiticamente resolúvel. Diferenciando a expressão teremos:

$$dt = -\frac{1}{A} d\left(\frac{1}{T}\right) \tag{31}$$

Substituindo a equação (31) na equação (10) obteremos para cinética de primeira ordem:

$$I(T) = n_0 s \exp\left(-E / kT\right) \exp\left[-\int_{1/T_0}^{1/T} \frac{s}{A} \exp \frac{E}{kT} d\left(\frac{1}{T}\right)\right] \tag{32}$$

dividindo a equação (32) por $I(T)$, teremos:

$$\frac{I(T)}{I(T_m)} = \exp\left\{1 + \frac{E}{k}\left(\frac{1}{T_m} - \frac{1}{T}\right) - \exp\left[\frac{E}{k}\left(\frac{1}{T_m} - \frac{1}{T}\right)\right]\right\} \tag{33}$$

Pela equação (33) podemos determinar E, pois as outras variáveis podem ser encontradas experimentalmente. O fator de freqüência pode ser calculado impondo a condição $\frac{d}{dT}[\ln I(T)]_{T=T_m} = 0$, na equação (32):

$$\frac{sk}{AE} = \exp\left(\frac{E}{kT_m}\right) \tag{34}$$

Analogamente para cinética de segunda ordem, teremos:

$$\frac{I(T)}{I(T_m)} = \exp\left[\frac{E}{k}\left(\frac{1}{T_m} - \frac{1}{T}\right)\right]\frac{4\exp(-2E/kT)}{\left[\exp(-E/kT) + \exp(-E/kT_m)\right]^2} \tag{35}$$

e

$$\frac{sk}{AE} = \frac{1}{n_0}\exp\left[-\frac{E}{k}\left(\frac{1}{T_m} + \frac{1}{T}\right)\right]^{-1} \tag{36}$$

C) "FRACTIONAL GLOW TECHNIQUE".

Este método pode ser aplicado à TL de picos compostos relacionada com várias armadilhas com energias de ativação discretas ou continuamente distribuídas (Gobrecht e Hofmann, 1966). A intensidade *I(t)* da TL é descrita neste modelo como:

$$I(t) = \eta VQ \int_E^{E+dE} \int_s^{s+ds} pxH_{E,s}\, dEds \quad , \tag{37}$$

onde, η = taxa de eficiência de emissão radioativa;
Q = probabilidade de rearmadilhamento da carga;
V = volume da amostra;
x = fração das armadilhas preenchidas;
H = função de distribuição das armadilhas;
p = probabilidade de escape da carga;

Na equação (37) temos que $H_{E,s}\, dE\, ds$ é a quantidade de armadilhas por unidade de volume da amostra com energias entre E e $E + dE$ e com fatores de freqüência entre s e $s + ds$, o número de armadilhas cheias em um dado tempo pode ser descrito como $x\, H_{E,s}\, dE\, ds$. Assim o número de elétrons termicamente

transportado por unidade de tempo e volume da amostra oriundos das armadilhas para a banda de condução pode ser calculado multiplicando o número de armadilhas cheias pela probabilidade p. A intensidade TL portanto será dada pela integração sobre todos os tipos de armadilhas e multiplicado pelo volume V da amostra, a probabilidade de rearmadilhamento Q bem como o fator de eficiência radioativa η foram levados em conta na equação (37).

Agora calculando $\left.\frac{d(\ln I)}{d(1/T)}\right|_{x=const}$, teremos :

$$\left.\frac{d(\ln I)}{d(1/T)}\right|_{x=const} = -\frac{1}{k}\frac{\iint EpxH_{E,s}\,dEds}{\iint pxH_{E,s}\,dEds}, \tag{38}$$

A expressão que aparece no lado direito da equação (38) é o valor médio das energias de ativação, E. Assim a equação pode ser reescrita como:

$$\left.\frac{d(\ln I)}{d(1/T)}\right|_{x=const} = -\frac{\overline{E}}{k} \tag{39}$$

O valor médio das energias poderá ser calculado para qualquer tipo de distribuição de armadilhas e para picos TL de qualquer ordem cinética; a única condição imposta é que x seja constante. Esta condição não pode ser satisfeita totalmente, mas uma boa aproximação pode ser obtida, pois o número de armadilhas que vão sendo desocupadas em um curto período de tempo é muito pequeno em relação ao número total de armadilhas. Experimentalmente as medidas consistem em diversos ciclos de aquecimento e resfriamento da amostra, nas quais a temperatura máxima atingida em cada aquecimento vai sendo aumentada de alguns graus (= 2 ^{0}C), assim a condição x = constante pode ser satisfeita.

Segundo a equação (39) o gráfico de ln I versus $1/T$ fornece uma reta, cuja inclinação é $-\frac{\overline{E}}{k}$.

2.2 - UM SUMÁRIO SOBRE A TEORIA DA RSE.

2.2.1 - PRINCÍPIO DA RSE.

RSE é uma técnica física capaz de observar elétrons desemparelhados através da interação dos momentos magnéticos de spin desses elétrons com campos eletromagnéticos (Zimmerman e Angel, 1986, McMillan, 1975, Weil, 1984). Quando um elétron é colocado na presença de um campo magnético estático H, seu momento magnético de spin sofre um torque perpendicular à direção do campo $H = H(0,0,1)$, precessionando ao seu redor. A hamiltoniana $\mathcal{H}$ desse sistema considerando apenas o termo do efeito Zeeman pode ser escrito como:

$$\mathcal{H} = \mu \vec{S} \cdot \hat{g} \cdot \vec{H} \tag{40}$$

com $\mu_B = \frac{|e|}{2mc}$ sendo o magneton de Bohr, $\vec{S}$ é o momento angular de spin , $\hat{g}$ é o tensor giromagnético do spin eletrônico de segunda ordem e g o fator de desdobramento espectroscópico dado por:

$$g = \left[g_1^2 sen^2\theta \; sen^2\phi + g_2^2 sen^2\theta \; \cos^2\phi + g_3^2 \cos^2\theta \right]^{1/2} \tag{41}$$

onde θ e ϕ são os ângulos de Euler, g_1, g_2 e g_3 os valores principais do tensor $\hat{g}$. Os ângulos de Euler aparecem na figura 2.7

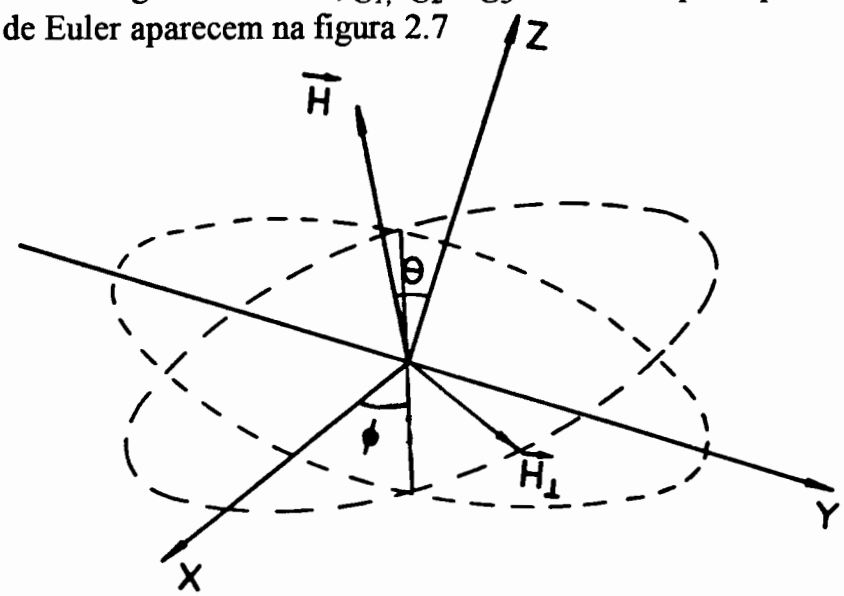


Figura 2.7: Representação dos ângulos de Euler, θ e ϕ com os campos magnéticos H e H_1.

No campo magnético H, o elétron tem dois níveis de energia:

$$E_m = m_s \; g \, \mu_B \, H, \qquad m = \pm \, 1/2 \tag{42}$$

A figura 2.8 mostra esses dois níveis em função de H.

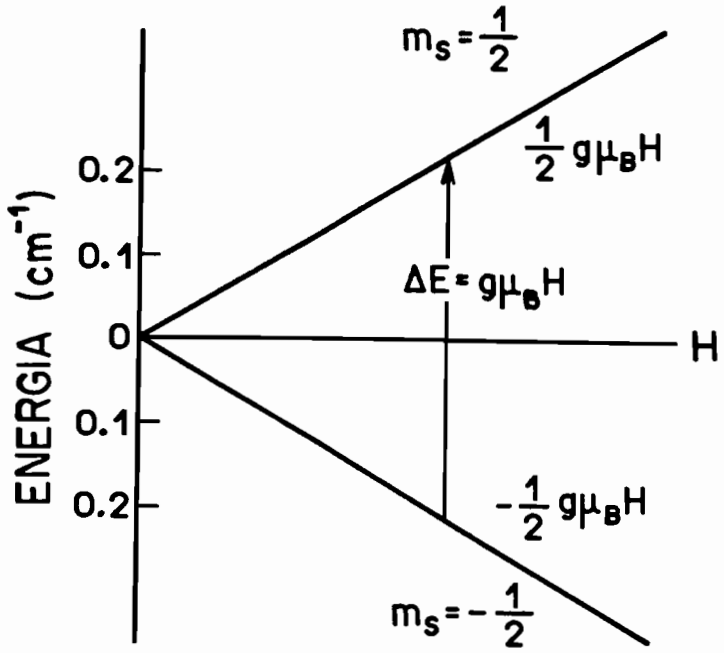


Figura 2.8: Os níveis de energia de um elétron submetido a um campo magnético H.

Se um campo eletromagnético oscilante, circularmente polarizado, com freqüência n , for aplicado perpendicularmente a H, transições ocorrem entre os dois estados com $\Delta m_s = \pm 1$. A transição tem lugar quando o elétron tem energia:

$$h \upsilon_0 = g \mu_0 H \qquad (43)$$

que é a condição de RSE. Em RSE a freqüência utilizada encontra-se na faixa do campo gerado por uma microonda. O valor de g para um elétron livre é aproximadamente igual a 2,0023, por exemplo quando utilizamos H = 3.400 G o υ_0 será 9 x 10^9 Hz. Quando esse elétron encontra-se num campo cristalino seu valor de g poderá mudar, dependendo da configuração do campo cristalino ao seu redor, portanto os sinais de RSE são identificados através dos diferentes valores de g, que aparecem no espectro de RSE da amostra em estudo.

Os níveis de energias de um sistema de spins são determinados através da diagonalização da hamiltoniana que descreve a interação dos momentos magnéticos dos spins com o campo magnético estático (Taylor *et al*, 1975). Quando as amostras são policristalinas seus centros paramagnéticos geralmente estão orientados arbitrariamente em relação à direção do campo H, nestes casos podemos ter sistemas com uma certa simetria axial, isto é, $g_1 = g_2 = g_\perp$ e $g_3 = g_{//}$, ou centros com anisotropia total $g_1 \neq g_2 \neq g_3$.

A Hamiltoniana efetiva geral do spin eletrônico de RSE pode ser escrita:

$$\mathcal{H} = \mu_B \vec{S}.\hat{g}.\vec{H} + \vec{S}.\hat{D}.\vec{S} + \vec{S}.\hat{A}.\vec{I} + \vec{I}.\hat{Q}.\vec{I} + \gamma\vec{I}.\vec{H} \qquad (44)$$

onde $\hat{D}, \hat{A}$ e $\hat{Q}$ são respectivamente, tensores de estrutura fina, de estrutura hiper fina e do momento do quadrupolo nuclear. $\vec{I}$ é o vetor do spin nuclear, γ é a razão giromagnética nuclear.

Quando a amostra está na forma de pó, ou é uma substância amorfa, como o vidro, as seguintes hipóteses podem ser admitidas, segundo Kheubühl (1960):

1) as moléculas paramagnéticas estão orientadas randomicamente;
2) a interação hiperfina é negligenciada;
3) o alargamento das linhas de absorção é devido somente ao fator g anisotrópico.

Além disso, somente S = 1 / 2 será considerado .

Nesse caso, a hamiltoniana será da forma:

$$\mathcal{H} = \mu_B \sum_k H'_k . G'_k S'_k , \tag{45}$$

no sistema de coordenadas fixo na molécula e

$$\mathcal{H} = \mu_B \sum_k \sum_l H_k G_{kl} S_l , \tag{46}$$

no sistema de coordenadas fixo no espaço.

H_k e H'_k são componentes do campo magnético, S'_k e S_l, os do operador de spin de Pauli, G_{kl}, os do tensor $\hat{g}$ dependente do tempo e, G'_k , os valores principais de $\hat{g}$.

A condição de ressonância do spin eletrônico na transição $m_{s-1} \Rightarrow m_s$, deduzida, usando a teoria de perturbação de primeira ordem é dada pela equação (43) e g pela equação (41). Tomando $H_z = (0, 0, H_z)$ e $H_z = h\nu_0/\mu_B g$ a absorção de energia se dá para esse valor de H_z .

2.2.2 - FUNÇÃO DA FORMA DE LINHA PARA ESPECTROS DE AMOSTRAS POLICRISTALINAS OU EM PÓ.

A forma da linha de absorção normalizada da microonda $F(H_z)$ em amostras policristalinas representa uma média de todas as condições de ressonâncias possíveis, incluindo a soma de todas as transições permitidas e contidas em um ângulo sólido $d\Omega = \text{sen}\theta\, d\theta\, d\phi$. Assim $F(H_z)$ representa a probabilidade dos elétrons absorverem a energia da microonda em uma região entre H_z e $H_z + dH_z$ dada por:

$$F(H_z) = \frac{dN}{dH_z} = \Omega^{-1}(dH_z)^{-1}\int_{H_z}^{H_z+dH_z} d\Omega, \tag{47}$$

e

$$\int_0^{\infty} F(H_z)\,dH_z = 1 \tag{48}$$

onde dN é o número de elétrons que se encontram sob a ação de um campo elétrico, que tem um eixo de simetria com uma certa orientação em relação ao campo magnético aplicado H_z, contidos em uma região Ω e $\Omega + d\Omega$, é dado por:

$$dN = \frac{N_0}{2} d\Omega \tag{49}$$

A) SIMETRIA AXIAL.

Nesse caso, $g_1 = g_2 = g_\perp$ e $g_3 = g_{//}$. Então:

$$g^2 = g_\perp^2\ \text{sen}^2\theta + g_{//}^2\ \cos^2\theta = g_\perp^2 + (g_{//}^2 - g_\perp^2)\cos^2\theta \tag{50}$$

substituindo a equação (50) em (43), tem-se:

$$H_z = \frac{h\nu_0}{\mu_B g} = \frac{h\nu_0}{\mu_0}\left[g_\perp^2 + (g_{//}^2 - g_\perp^2)\cos^2\theta\right]^{-1/2} \tag{51}$$

Assim mantendo υ_0 constante e variando o campo magnético, a absorção de energia ocorrerá quando H_z satisfizer a equação (51) em função de θ. Pondo $z=\cos\theta$ temos:

$$H_z = \frac{h\nu_0}{\mu_B}\left[g_\perp^2 + \left(g_{//}^2 - g_\perp^2\right)z^2\right]^{-1/2} \tag{51.a}$$

Na equação (47), lembrando-se que $\Omega = 4$ e

$$\int d\Omega = \int_0^{2\pi} d\varphi \int dz = 2\pi dz \ , \tag{52}$$

tem-se:

$$F(H_z) = \frac{1}{2}\left(\frac{dz}{dH_z}\right)_{z=z(H_z)} \tag{53}$$

Supondo que $g_\perp > g_{//}$, da equação (51.a) segue:

$$F(H_z) = \frac{1}{2}\frac{N_0^2}{\left(g_\perp^2 - g_{//}^2\right)z}\frac{1}{H_z^3} \tag{54}$$

onde, $N_0 = \dfrac{h\nu_0}{\mu_B}$

$$F(H_z) = \frac{N_0^2}{g_\perp H_z} \frac{1}{\sqrt{g_\perp^2 - g_{//}^2}} \frac{1}{\sqrt{H_z^2 - (N_0 / g_\perp)^2}}, \tag{54.a}$$

para $\frac{N_0}{g_\perp} \leq H_z \leq \frac{N_0}{g_{//}}$

e $F(H_z) = 0$ para outros valores de H_z (54.b)

A forma de linha descrita pela equação (54) fornece uma curva com uma divergência em $H_\perp = h\upsilon_0 / g_\perp \mu_B$ e uma singularidade em $H_{//} = h\upsilon_0 / g_{//} \mu_B$, como mostra a figura 2.9(a), (Ibers e Swalen, 1962).

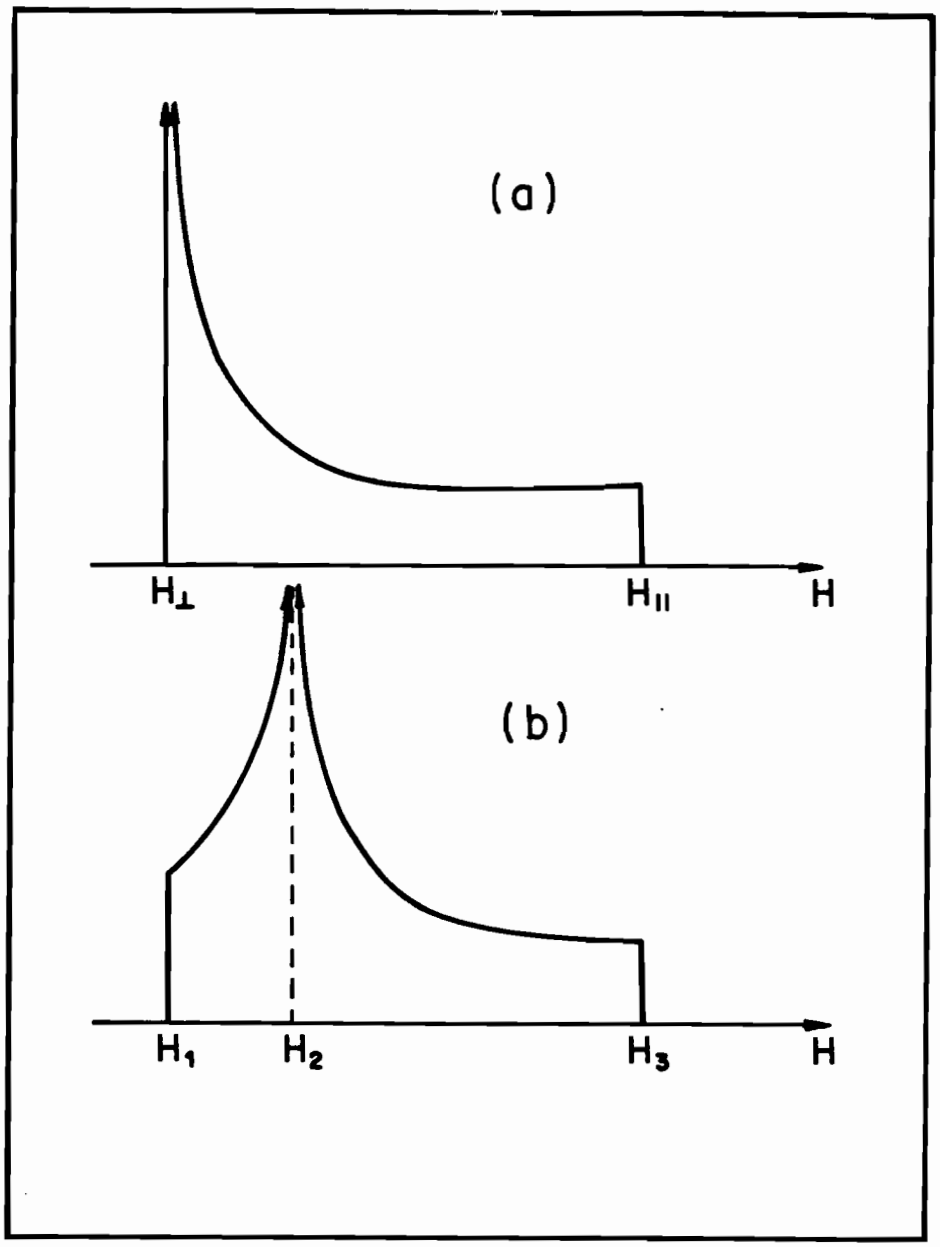


Figura 2.9: Formas de linhas teóricas, a) com simetria axial, b) anisotropia total.

B) ANISOTROPIA TOTAL.

Supondo anisotropia total $g_1 > g_2 > g_3$. A integral que aparece na equação (47), que é válida para qualquer dimensão (n) pode ser reescrita para o caso tridimensional do tipo:

$$\int_a^{a+da} dxdy \tag{55}$$

que representa o volume entre os planos a e $a + da$. Como da é um infinitésimo, podemos fazer:

$$dy = \frac{\partial y}{\partial a'} da' \tag{56}$$

e

$$\int_a^{a+da} dxdy = \int_a^{a+da} dx \frac{\partial y}{\partial a'} da' = \int_{a=cte} \frac{\partial y}{\partial a} dx, \tag{57}$$

se substituirmos a por $H_z = \frac{h\nu_0}{\mu_B g}$ e levando em conta a equação (41) teremos:

$$H_z = \frac{(h\nu_0 / \mu_B)}{\sqrt{(g_1^2 \operatorname{sen}^2\phi + g_2^2 \cos^2\phi)(1 - z^2) + g_3^2 z^2}} \tag{58}$$

agora considerando y = z, x= ϕ e a equação (58), a equação (57) fica:

$$\int_{H_z=cte} \frac{\partial z}{\partial H_z} d\phi \tag{59}$$

e a equação (47) pode ser substituída por :

$$F(H_z) = \Omega^{-1} \int_{H_z=cte} d\phi \, \frac{\partial z}{\partial H_z} \tag{60}$$

a resolução desta integral fornece a expressão da forma da linha de absorção normalizada como:

$$F(H_z) = \frac{2}{\pi} \frac{H_1 \, H_2 \, H_3}{\left(H_z^2 - H_1^2\right)^{1/2} \left(H_3^2 - H_2^2\right)^{1/2} H_z^2} K(k), \tag{61.a}$$

$(H_3 \geq H_z \geq H_2)$

$$F(H_z) = \frac{2}{\pi} \frac{H_1 \, H_2 \, H_3}{\left(H_2^2 - H_1^2\right)^{1/2} \left(H_3^2 - H_z^2\right)^{1/2} H_z^2} K\left(\frac{1}{k}\right), \tag{61.b}$$

$(H_2 \geq H_z \geq H_1)$ e

$F(H) = 0$, para os demais intervalos e (61.c)

$$k^2 = \frac{\left(H_2^2 - H_1^2\right)\left(H_3^2 - H_z^2\right)}{\left(H_z^2 - H_2^2\right)\left(H_3^2 - H_1^2\right)}, \quad H_1 = \frac{h\nu_0}{g_1 \, \mu_B}, \; H_2 = \frac{h\nu_o}{g_2 \, \mu_B}, \; H_3 = \frac{h\nu_0}{g_3 \, \mu_B},$$

$K(k)$ é uma integral elíptica completa de primeira ordem, dada por:

$$K(k) = \int_0^{\pi/2} \frac{d\phi}{\sqrt{1 + k^2 \, sen^2 \phi}}, \tag{62}$$

$K(0) = \Pi/2, \quad K(1) = \infty$

A figura 2.9(b) mostra as curvas fornecidas pelas equações (61) com uma divergência em $H = H_2$ e dois patamares em $H = H_1$ e $H = H_3$ (Pake, 1948).

2.3 - METODOLOGIA DA DATAÇÃO POR TL E RSE.

A datação por TL e RSE tem como princípio que a concentração de defeitos induzidos por radiação natural em uma amostra está relacionada com a idade da mesma. Através da intensidade do pico TL ou do sinal de RSE determina-se uma concentração relativa desses defeitos, que por sua vez está relacionada à dose de radiação natural a que foi submetida a amostra, desde o seu tempo "zero" até o presente. Portanto podemos encontrar sua idade I através da razão entre a dose acumulada DA (Gy) e a taxa da dose anual da radiação natural D (Gy/ano) do local em que a amostra se encontrava, isto é:

$$I = \frac{DA}{D} \tag{63}$$

O método mais simples para encontrar DA é denominado **Método da Dose Adicional** (Aitken, 1985) e consiste em repartir a amostra a ser datada em várias porções e irradiar cada uma delas com doses crescentes, pré-determinadas, de radiação-γ. As leituras TL subseqüentes dessas amostras em função da dose adicional (ou de RSE vs. dose) dão origem a um gráfico exemplificado na figura 2.10(a) para TL e Figura 2.10(b) para RSE. A intersecção da curva com o eixo das doses fornece, em princípio, a dose acumulada DA.

Na maioria dos cristais iônicos, as leituras TL versus dose adicional resultam em uma reta. Há, porém, casos, como o do quartzo, nos quais se obtém curvas como aquela mostrada na figura 2.11(b). Não será discutido aqui esse comportamento diferenciado do quartzo.

Inúmeros dados obtidos, usando diferentes materiais, têm mostrado que, na maioria dos casos de dose igual a zero, a resposta TL é linear até um certo valor *Ds*. A partir de *Ds* ela torna-se supralinear. Contudo, quando atinge uma dose muito elevada, em geral entre 10^2 e 10^3 Gy, a TL entra em saturação para depois diminuir.

O $CaCO_3$ comporta-se diferentemente (Takatohi e Watanabe, 1988). Ele não apresenta supralinearidade, apresenta se em geral um pouco conspícuo. Além disso, para doses crescentes, embora entre em saturação, não mostra queda, pelo menos até 10^6 Gy. Nenhum dado existe além desse valor da dose.

O comentário de que "as leituras TL versus dose adicional resultam em uma reta", na maioria dos cristais iônicos, reflete, na verdade, a resposta TL linear com a dose, abaixo da região de supralinearidade (figura 2.11(a)).

Por que no quartzo e na aragonita isto não ocorre? É uma questão interessante que está sendo estudada aqui para o caso da aragonita.

O fenômeno de supralinearidade é algo interessante e tem sido objeto de vários modelos: modelo de criação de centros TL (armadilhas), modelo de criação de centros de recombinação, modelo de interação de traços (de elétrons secundários), modelo de competição de armadilhas e modelo de armadilhas interativas. Aqui será abordado o modelo de competição de armadilhas elaborado por Cameron *et al* em 1968.

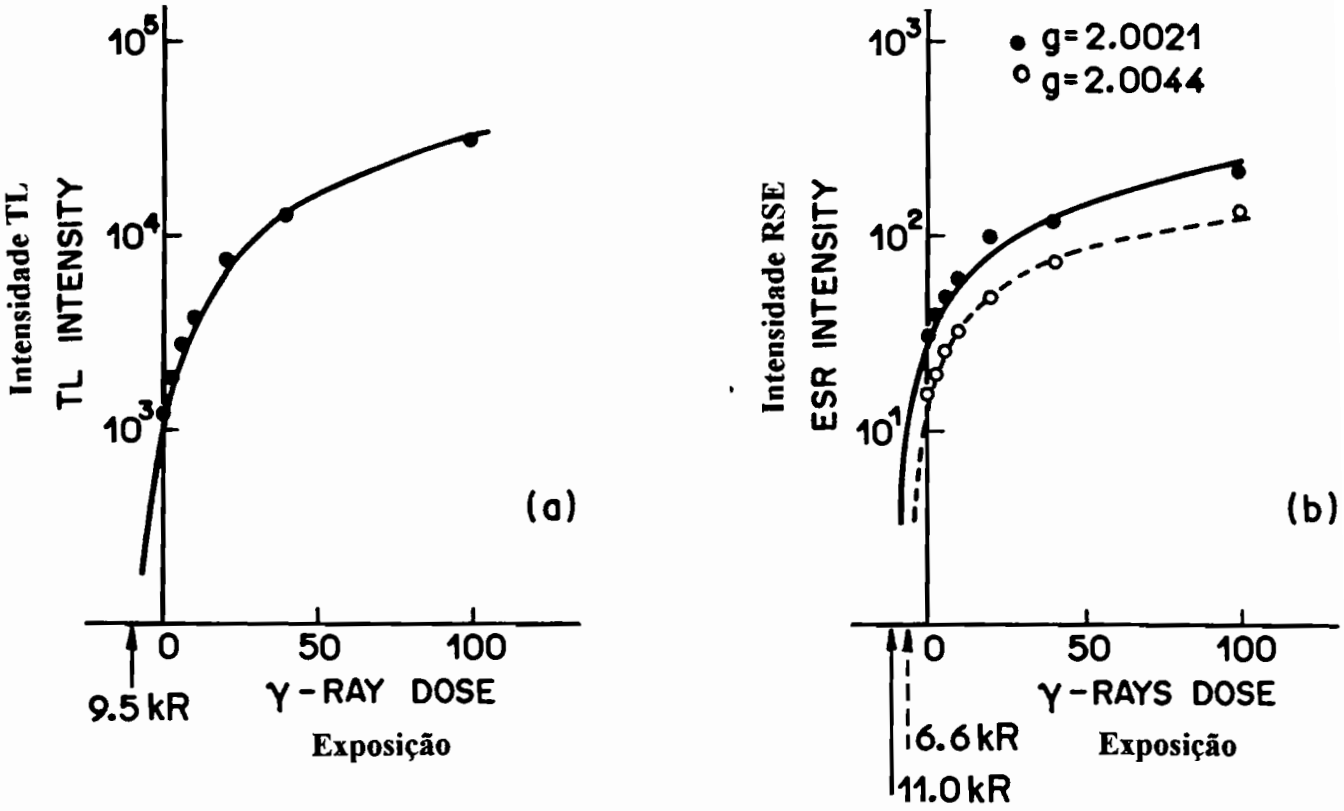
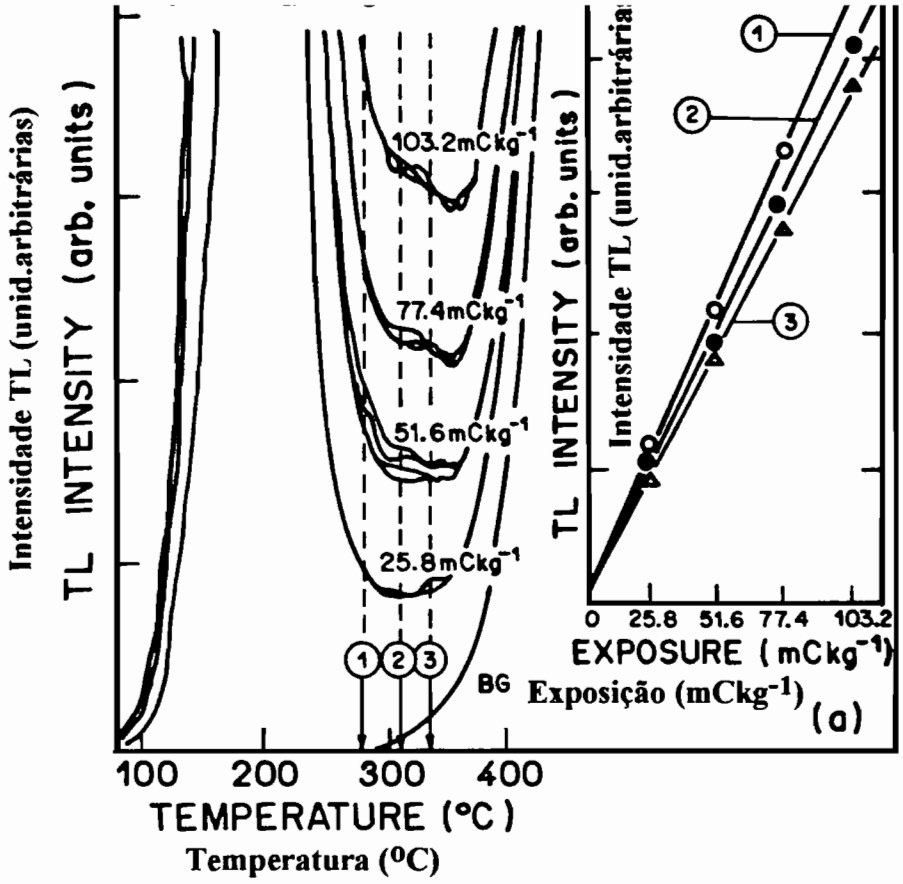


Figura 2.10: Ajustes teóricos das curvas de crescimento da TL x Dose e RSE x Dose, segundo o modelo de competição de armadilhas amostras de conchas de carbonato; a) TL x dose, b) RSE x Dose, Ninagawa et al, 1987.



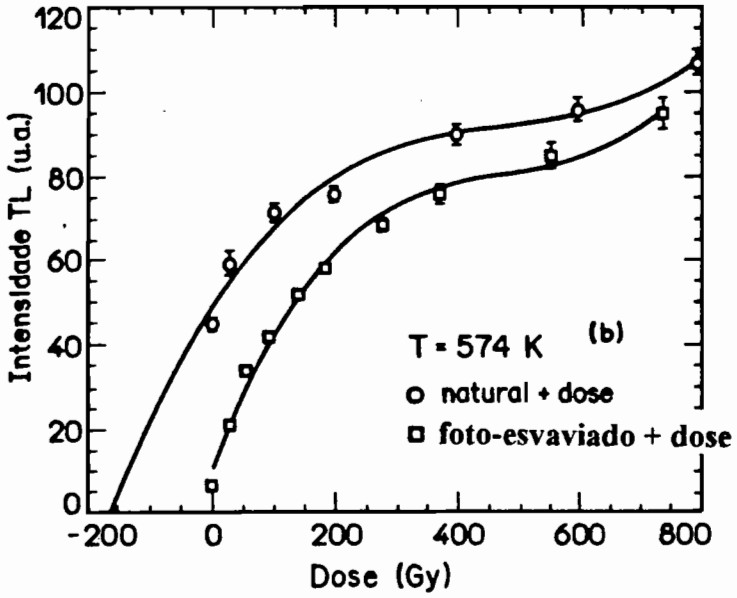


Figura 2.11: Ajustes teóricos das curvas de crescimento TL x Dose, a) quartzo de cerâmica, crescimento linear, Nagatomo et al, 1991; b) quartzo retirado de dunas de Cananéia, Estado de São Paulo, Arenas e Matsuoka, 1993.

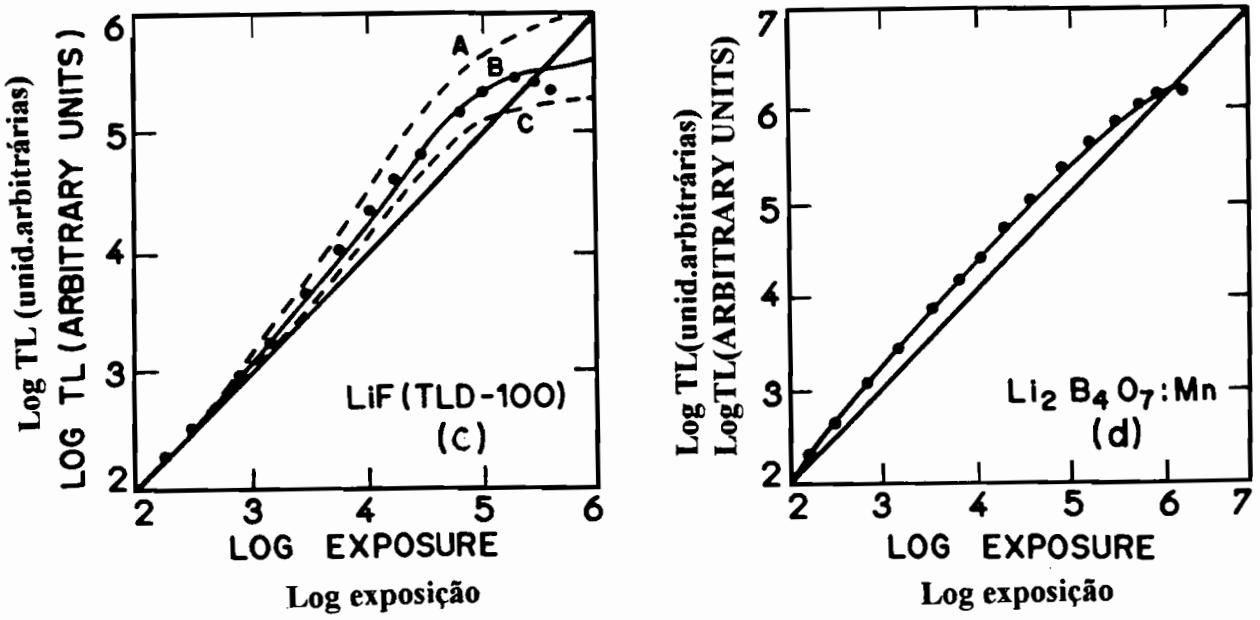


Figura 2.11: Ajuste pelo modelo de Competição de Armadilhas, Cameron et al, 1968 a) Fluoreto de Lítio (TLD-100), crescimento supralinear; d) vidros de Borato de Lítio ($Li_2B_4O_7$) crescimento supralinear..

2.3.1. - MODELO DE COMPETIÇÃO DE ARMADILHAS.

Este modelo tem como hipótese a presença de dois tipos de armadilhas para elétrons, denominados de n_1 e n_{cc} (ver figura 2.12). As armadilhas n_1 são as que dão origem à TL e têm probabilidade γ de capturar elétrons, n_{cc} são denominadas armadilhas de competição elas não estão relacionadas com a TL e têm uma probabilidade α de capturar os elétrons, probabilidade esta, bem superior a γ.

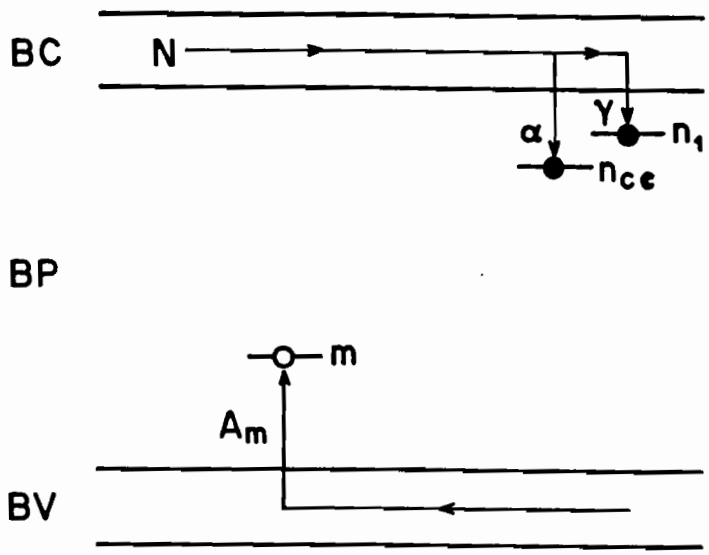


Figura 2.12: O processo de liberação de cargas explicado através do Modelo de Competição de Armadilhas.

Supondo que a taxa com a qual os elétrons são capturados é proporcional ao número de armadilhas vazias, podemos escrever que:

$$\frac{dN\ (R)}{dR} = \beta\ \left[N_0 - N\ (R)\right] \qquad (64)$$

onde $N(R)$ é o número de elétrons produzidos por uma dose R e que são capturados por uma armadilha qualquer, N_0 é o número máximo de armadilhas e ß a probabilidade de um elétron ser armadilhado por qualquer tipo de armadilha. A solução da equação (64) pode ser escrita como:

$$N(R) = N_0\left[1 - \exp\left(-\beta R\right)\right] \tag{65}$$

Se admitirmos que as armadilhas n_l têm um efeito muito pequeno sobre o processo de preenchimento das armadilhas n_{cc}, poderemos escrever que:

$$\frac{dN_{cc}(R)}{dR} = \alpha\left[N_{cc} - N_{cc}(R)\right] \tag{66}$$

onde N_{cc} *(R)* é o número de elétrons capturados pelas armadilhas n_{cc}, quando a amostra é irradiada a uma dose *R*, N_{0c} é o número máximo de armadilhas n_{cc}. A solução da equação (66) pode ser expressa como:

$$N_{cc}(R) = N_{0c}\left[1 - \exp\left(-\alpha R\right)\right] \tag{67}$$

Utilizando as equações (65) e (67) podemos escrever N_D que é o número de armadilhas cheias do tipo n_l como:

$$N_D = N(R) - N_{cc}(R) \tag{68}$$

ou $N_D = N_0\left[1 - \exp\left(-\beta R\right)\right] - N_{0c}\left[1 - \exp\left(\alpha R\right)\right]$ (69)

As figuras 2.11(c) e (d) mostram a curva fornecida pela equação (69), que ajusta os pontos experimentais das curvas de TL x exposição de uma amostra de Fluoreto de Lítio (TLD - 100) e de Borato de Lítio $Li_2 B_4 O_7$:Mn, respectivamente (Cameron *et al*, 1968). No intervalo de doses baixas temos que a intensidade TL é linearmente proporcional à dose até que todas as armadilhas n_{cc} sejam preenchidas, depois com o aumento da dose mais elétrons ficam disponíveis para preencherem as armadilhas n_l ocorrendo assim o fenômeno da supralinearidade.

No método da RSE podemos utilizar a equação (65), pois tanto os elétrons aprisionados em n_{cc} como em n_l podem formar centros paramagnéticos que contribuem para o sinal de RSE. Ninagawa *et al* em 1985 utilizaram as equações (65) e (69) para explicar as curvas RSE x Dose e TL x Dose, respectivamente (ver figura 2.10). As amostras estudadas por eles eram cristais de calcita retirados de fósseis de conchas.

2.3.2 - DOSE ANUAL DA RADIAÇÃO NATURAL .

Para a maioria das amostras a TL é induzida em grande parte pelas radiações nucleares emitidas pelos elementos radioativos ^{40}K, ^{232}Th, ^{238}U, ^{235}U e seus filhos. A contribuição do ^{87}Rb e das radiações cósmicas geralmente é pequena, mas deve ser levada em conta.

Na desintegração dos elementos radioativos temos a emissão da radiação-γ, partículas-ß e α. A radiação-γ tem uma eficiência maior de ionização e pode penetrar a matéria a uma profundidade de aproximadamente 30 cm; essa radiação pode ter origem nas desintegrações que ocorrem na séries do ^{232}Th, ^{238}U, ^{235}U e ^{40}K, fazendo parte do espectro dos raios cósmicos também.

A radiação-γ é emitida por muitos radionuclídeos das séries radioativas acima mencionadas. São fótons que levam o excesso de energia quando os núcleos executam transições de estados excitados aos de menor energia. Como as diferenças de energias dos estados excitados vão de $\cong$ keV para cima, em princípio, a radiação-γ pode ter energias desde cerca de keV até vários MeV. Como o alcance deles nos sólidos é de alguns cm a dezenas de cm, dependendo da energia da radiação, seu efeito de criar centros TL ou paramagnéticos é considerável.

As partículas ß são provenientes das séries que emitem a radiação-γ e do ^{87}Rb. O alcance da partícula-ß nos sólidos depende, também, de sua energia. O alcance médio para elétrons de poucas centenas de keV é de 1 a 4 mm. Assim o efeito da partícula-ß, num ponto P de um cristal só é devido a fontes-ß dentro da esfera de raio igual ao alcance, acima referido, com centro no ponto P. As partículas α são emitidas pelas séries do ^{232}Th, ^{238}U, ^{235}U e ^{40}K, o seu poder de penetração é muito pequeno entre 0,01 e 0,05 mm, mas a eficiência de ionização é muito grande; geralmente a superfície do grão é removida com ácido fluorídrico para que as contribuições das partículas α e ß possam ser desprezadas.

Os raios cósmicos primários são constituídos predominantemente por prótons de altas energias e uma mistura de núcleos com massa atômica muito grande. A energia média é em torno de GeV e no intervalo de altas energias a intensidade de seu espectro diminui consideravelmente. Os raios cósmicos que chegam na superfície da Terra são divididos em duas componentes: as radiações de baixa energia compostas na sua maioria por elétrons que são absorvidos após penetrarem 0,5 m no solo, e as radiações de altas energias que consistem predominantemente de "muons" (μ). Os muons originam-se dos decaimentos dos "pions" (π), estes por sua vez são oriundos do bombardeio de prótons de alta

energia em núcleos pesados. Abaixo temos os esquemas dos decaimentos dos mesons e dos muons:

$$\pi^{+} \Rightarrow \mu^{+} + {}^{0}_{0}\nu_{\mu}, \qquad (70)$$

$$\pi^{-} \Rightarrow \mu^{-} + {}^{0}_{0}\tilde{\nu}_{\mu}, \qquad (71)$$

$$\mu^{+} \Rightarrow {}^{0}_{+1}e + {}^{0}_{0}\nu_{e} + {}^{0}_{0}\tilde{\nu}_{\mu}, \qquad (72)$$

$$\mu^{-} \Rightarrow {}^{0}_{-1}e + {}^{0}_{0}\tilde{\nu}_{e} + {}^{0}_{0}\nu_{\mu}, \qquad (73)$$

Os últimos termos das equações (70) e (71) são denominados neutrino e antineutrino mesônicos respectivamente. Nas equações (72) e (73) os símbolos ${}^{0}_{1}e$ e ${}^{0}_{-1}e$ são do pósitron e do elétron, enquanto que ${}^{0}_{0}\nu_{e}$ e ${}^{0}_{0}\tilde{\nu}_{e}$ são os do neutrino e do antineutrino eletrônico respectivamente.

Os raios cósmicos têm uma certa dependência com a latitude porque o campo magnético da Terra exerce uma influência sobre as radiações de baixa energia. A figura (2.13) mostra a variação da intensidade dos raios cósmicos em função da latitude geomagnética entre 0 a 55°; podemos observar que a intensidade aumenta aproximadamente de 7% do equador até 40°, permanecendo praticamente constante para latitudes superiores (Prescott e Stephan, 1982).

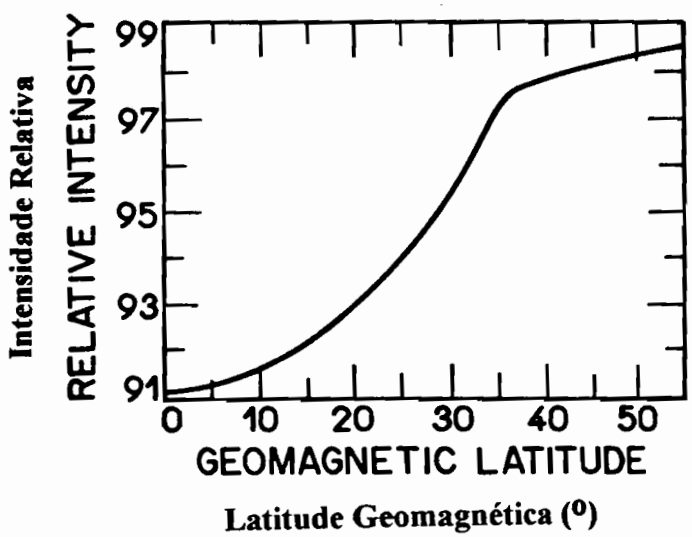


Figura 2.13: Variação da intensidade dos raios cósmicos em função da latitude geomagnética (Prescott e Stephan, 1982).

Além da latitude os raios cósmicos podem variar em função da altitude, pela figura (2.14) e a equação (74) podemos calcular a intensidade da radiação cósmica com altas energias, levando em conta a altitude e a latitude.

$$I = K\,[\,F + J \exp\,(h/H)] \qquad (74)$$

Os parâmetros *F, J* e *H* podem ser determinados através da figura (2.14), para qualquer valor da latitude geomagnética, *h* representa a altura e *K* depende do tipo de formação de que é constituído o local, para formações rochosas com densidade superficial de 100 g/cm^2 o valor adotado é K=(18,5±1,1) x 10 Gy/a.

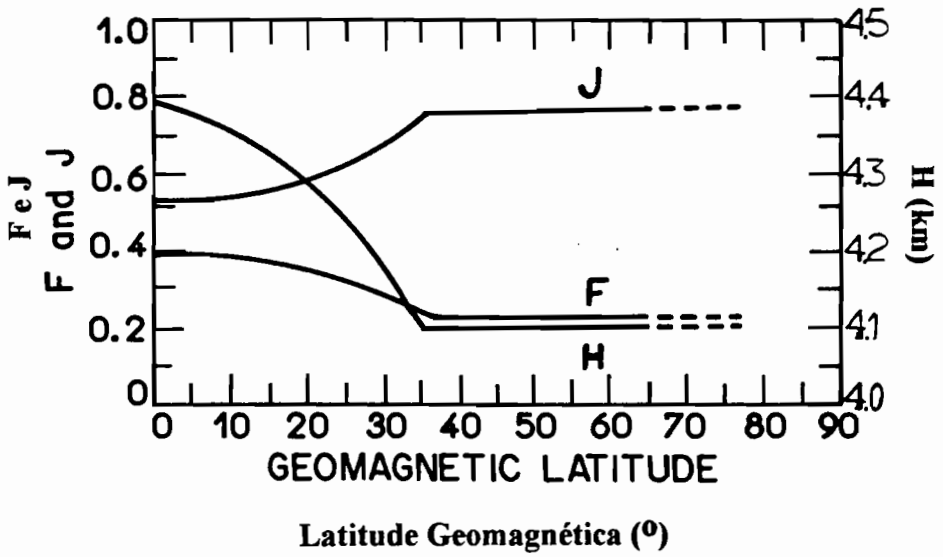


Figura 2.14: Fatores F, J e H em função da latitude geomagnética Prescott e Stephan, 1982).

A região estudada neste trabalho tem latitude geomagnética de 21° 54' e a altitude é de 100 m aproximadamente. Através da equação (74) e da figura (2.14) determinamos um valor de dose da radiação cósmica de **184** µGy/ano aproximadamente. Outra característica desta região é o fato de que ela é predominantemente formada por rochas calcáreas e por conseguinte as concentrações de ^{238}U, ^{40}K e ^{228}Th são muito baixas. Ikeya em 1976 (Ikeya e Miki, 1979) mediu a radiação interna de uma caverna ("Akiyoshi Cave"), cuja formação era predominantemente de rochas calcáreas; ele encontrou uma dose

de **160** μGy/ano utilizando dosímetros termoluminescentes de $CaSO_4$ (Tm) e um detetor de Ge (Li). O valor encontrado por Ikeya é menor que os encontrados em regimes com outros tipos de formações rochosas, pois a formação é predominantemente de rochas calcáreas e também porque no interior da caverna a contribuição dos raios cósmicos de alta energia podem ser desprezadas, pois as medidas foram efetuadas a uma profundidade de 90 m. Cálculos teóricos predizem uma atenuação de 9% em profundidade de 15 m abaixo de rochas com densidade de 2 g/cm^3 .

Observando as similaridades do local estudado por ele com o nosso estudo, neste trabalho iremos adotar o mesmo valor encontrado por Ikeya.

CAPÍTULO 3. PARTE EXPERIMENTAL

3.1 - APARELHO LEITOR DE TL.

O aparelho leitor utilizado foi um Harshaw 2000A e a figura 3.1 mostra o diagrama do aparelho. A amostra é colocada em uma câmara à prova de luz sobre uma placa constituída de uma liga de "kanthal" (níquel e cromo), que é aquecida eletricamente com uma taxa linear, monitorada através de um controlador de temperatura e com um fluxo constante de N_2 gasoso, para evitar a TL "espúria" .

Para cada fóton emitido pela amostra, que incide na fotomultiplicadora teremos a emissão de um elétron pelo fotocátodo, que por sua vez será multiplicado por vários milhmes de elétrons através dos dinodos da fotomultiplicadora formando assim um pulso, que será amplificado no pré-amplificador e em seguida integrado no eletrômetro. Uma registradora do tipo X-Y é acoplada ao sistema e assim obtemos uma curva de emissão TL, que consiste na curva da Intensidade TL versus Temperatura; a temperatura da amostra é obtida através de um termopar soldado a face inferior da placa.

(1) TL "espúria" é toda a Luz induzida por agentes não radioativos; pode-se observar um sinal TL "espúrio" intenso em leituras efetuadas em câmara contendo ar, o oxigênio e a água do ar em contato com a superfície dos grãos induz o aparecimento desta TL"espúria", interferindo no sinal "real" da amostra.

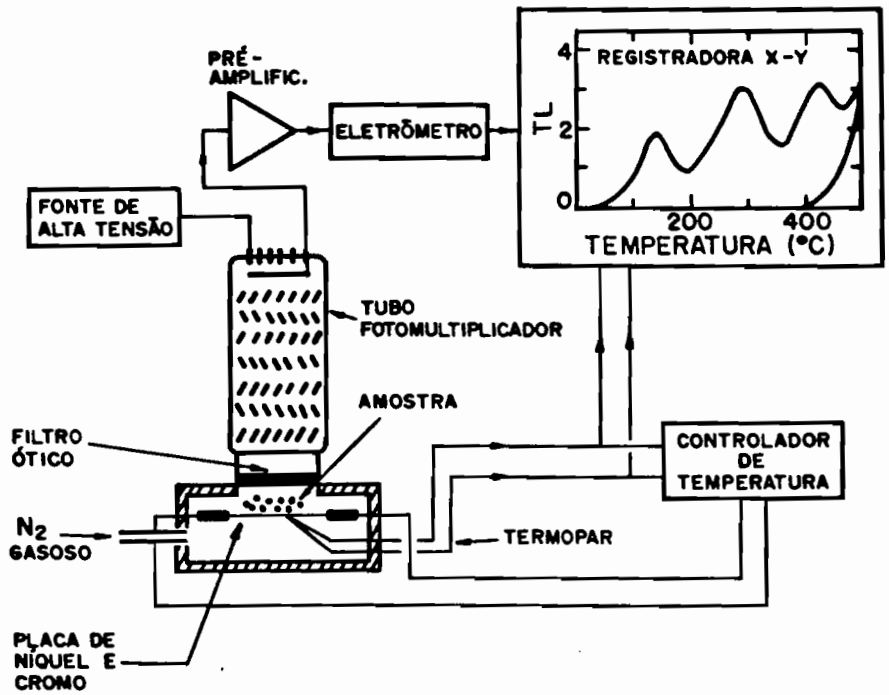


Figura 3.1: Diagrama do aparelho leitor de TL.

A eficiência do sistema de detecção está intimamente ligada com a taxa de conversão dos fótons emitidos pela amostra em elétrons pelo fotocátodo. Esta taxa está relacionada a vários fatores como a "eficiência quântica" do fotocátodo que está entre 0 e 25 % dependendo do comprimento de onda do fóton, e o ângulo sólido formado pelo feixe de luz que sai da amostra e incide no fotocátodo (Aitken, 1985).

A emissão infra-vermelha da placa é eliminada em grande parte através de um filtro ótico colocado entre a amostra e a fotomultiplicadora. O filtro utilizado na leitora TL Harshaw 2000A transmite comprimentos de ondas entre 350 e 580 nm; a curva de emissão infra-vermelha restante pode ser obtida através do aquecimento da placa sem amostra. Portanto a curva de emissão TL pode ser obtida pela subtração da curva de emissão infra-vermelha restante.

Nas medidas em que usamos o aquecimento hiperbólico foi utilizado um leitor TL construído pelo grupo, a fotomultiplicadora usada foi a EMI 9789B, e o filtro ótico "Corning 4-70", que transmite no intervalo entre 350 e 520 nm.

As curvas TL obtidas foram reproduzidas com a ajuda de uma mesa digitalizadora e depois analisadas com um microcomputador através de programas escritos em linguagem Basic, que estão anexados no apêndice $\mathcal{A}$. Uma parte das medidas foi feita na Universidade de Educação de Nara, Japão.

3.2 - ESPECTRÔMETRO DE RESSONÂNCIA DO SPIN ELETRÔNICO

A figura 3.2 mostra um diagrama de blocos de um espectrômetro de RSE. A amostra é colocada em tubo de quartzo com diâmetro de 5 mm e a seguir o tubo é inserido no interior da cavidade ressonante; iniciada a leitura a amostra sofrerá simultaneamente a incidência de um campo magnético da microonda produzida por um oscilador "Klystron" e de um campo magnético estático fornecido por um eletroím,. A medida é efetuada fixando-se a frequência da microonda e variando o campo magnético estático, quando a condição de ressonância é satifeita, isto é $h\nu_0 = g\,\mu\,H$. O campo magnético estático e o sinal de RSE são modulados à mesma frequência em perfeito sincronismo, neste trabalho foi de 100 kHz, assim utilizando um amplificador do tipo "Lock-in" podemos detectar o sinal de absorção da microonda em um registrador (Zimmerman e Angel, 1986).

Todas as medidas foram efetuadas no aparelho da JEOL, Modelo JES-ME-3X, da Universidade de Educação de Nara, Japão. Elas foram efetuadas à temperatura ambiente e à temperatura de N_2 líquido. Os valores de g foram determinados utilizando o DPPH e $MgO:Mn^{2+}$ como padrões.

Principais especificações do aparelho:

1) sistema de detecção

- sensibilidade: 5 x 10 spins/G (100 kHz modulação)
  0.5 - 1,5 x 10 spins/G (80 Hz modulação)
- resolução : 1 x 10
- modulação do campo magnético:

freqüência	largura
100 kHz	0,02 - 20 G
80 kHz	0,02 - 20 G

- amplitude: 1,0 - 10 x 10
- resposta: 0,01 - 10 s

2) eletroímã

- diâmetro dos pólos: 300 mm
- distância dos pólos: 60 mm
- intensidade máxima do campo: 13.500 G
- homogeneidade do campo: 1 x 10 / 10 mm

3) unidade de microonda

- método de detecção : com cristal homodino tipo reflexão
- freqüência: banda-X, aproximadamente 9,4 GHz
- potência máxima: 200 mW
- atenuação produzida: 30 dB ou mais.

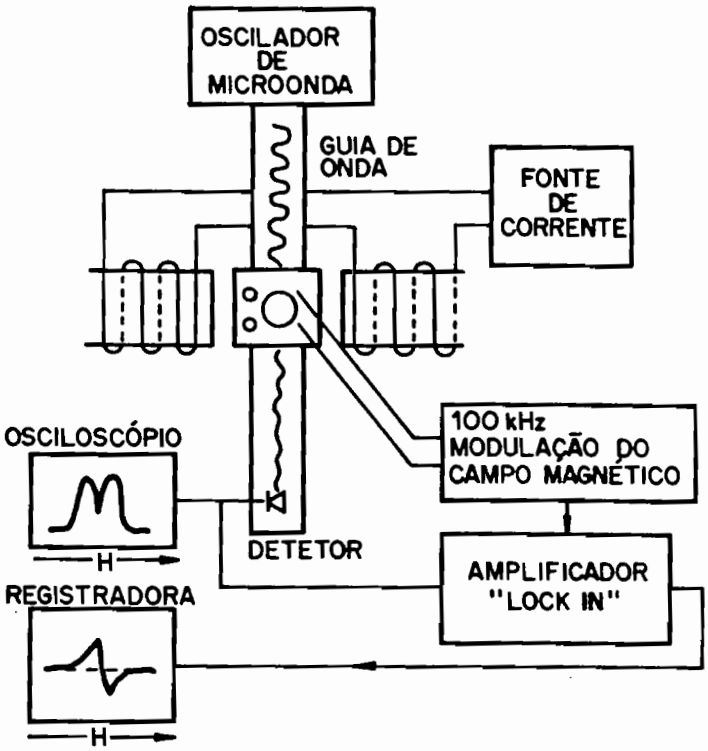


Figura 3.2: Diagrama de Blocos do espectrômetro de RSE (Zimmerman e Angel, 1986)

3.3 - A ARAGONITA.

3.3.1 - CONSIDERAÇÕES SOBRE OS ESPELEOTEMAS.

A formação de uma caverna ocorre quando uma solução ácida formada pela água da chuva e do gás carbônico da atmosfera infiltra-se no solo e dissolve os carbonatos da rocha originando aberturas com grandes dimensmes no interior do terreno, muitas vezes atingem um rio subterraneo, que com o passar do tempo pode abaixar o seu nível de água, aumentando ainda mais o tamanho da caverna. A seguir algumas ornamentações podem aparecer no teto e nas paredes da caverna, são os espeleotemas que são depósitos minerais secundários de carbonatos, podendo ser explicados com os processos químicos de dissolução e precipitação de carbonatos, (Lino e Allievi, 1980) :

$$Ca(HCO_3)_2 \Rightarrow CaCO_3 + H_2O + CO_2$$

As formas mais conhecidas de espeleotemas são as estalactites e estalagmites.

3.3.2 - CRISTALOGRAFIA.

A aragonita pertence ao grupo dos carbonatos e é uma das formas trimorfas do carbonato de cálcio, tendo assim a mesma composição química $CaCO_3$; a diferença está nas suas estruturas cristalinas. Pela figura 3.3(a) podemos observar que em cristais de calcita o grupo CO_3 localiza-se no plano médio [50] entre dois planos de cálcio e cada átomo de oxigênio tem dois átomos de cálcio como vizinhos, enquanto que na figura 3.3(b) o grupo de CO_3 , na aragonita, não se encontra no plano médio [67] e os átomos de oxigênio estão deslocados de 30° ora para direita ora para esquerda sucessivamente, assim cada átomo de oxigênio tem três átomos de cálcio como vizinhos (Deer *et al*, 1966).

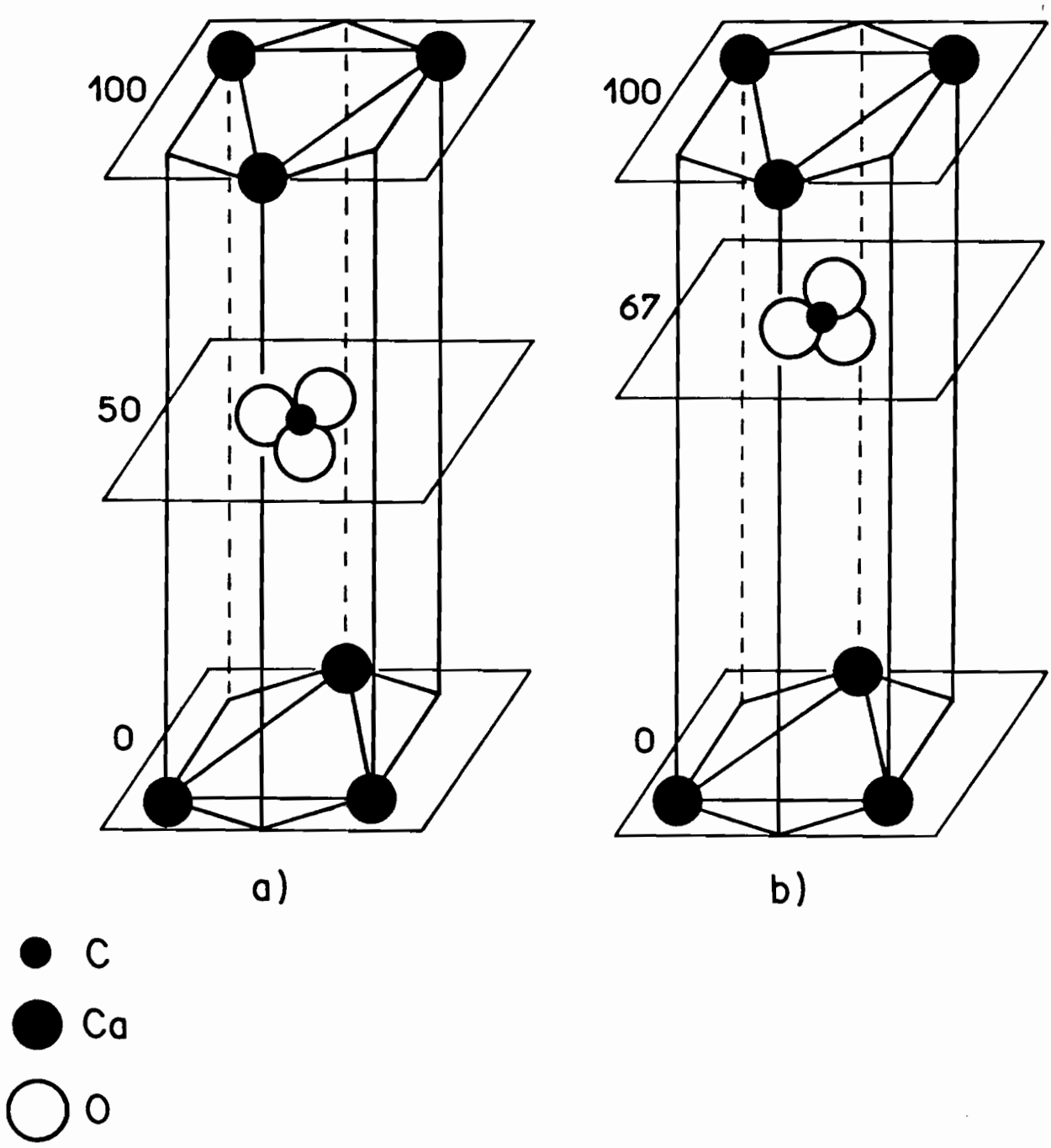


Figura 3.3: Estruturas cristalinas, a) calcita, b) aragonita.

3.3.3 - GÊNESE.

A aragonita é menos abundante na natureza que a calcita mas pode ser encontrada em fósseis de corais, conchas, moluscos, etc; em alguns casos podemos ter parte do fóssil consistindo de calcita e a outra de aragonita, os fósseis de conchas de aragonita lentamente convertem-se em calcita, assim conchas da era Mesozóica ainda podem conter aragonita.

A primeira precipitação de $CaCO_3$ originada da água do mar pode ser na forma de aragonita, constituindo assim uma lama de aragonita. A aragonita pode ser encontrada na forma de mineral secundário em basaltos e em depósitos secundários de carbonatos na forma de espeleotemas em cavernas.

A maioria das amostras de aragonita é relativamente pura, geralmente são encontradas pequenas quantidades de Sr e Pb substituindo o Ca. Cristais de aragonitas sintéticas podem ser obtidas através da mistura de soluções de carbonatos armazenados a temperaturas de 50 à 80 ^{o}C; a presença de Sr, Pb, Ba ou $CaSO_4$ em solução favorecem a cristalização da aragonita.

A amostra estudada neste trabalho é um espeleotema retirado da "Caverna do Diabo", São Paulo, com a permissão da Secretaria de Esporte e Turismo do Estado de São Paulo. A análise de difratometria de pó de raios-X, efetuada no Laboratório de Cristalografia do IFUSP, concluiu que a amostra é constituída de cristais de aragonita, sem nenhum traço de calcita. Observamos também que quando a amostra é submetida a um tratamento térmico de 400 ^{o}C por 30 minutos ela se transforma em calcita; este fato foi verificado por difração de raios-X.

As impurezas da na amostra foram detectadas por análise química quantitativa; os métodos utilizados foram da emissão espectroquímica e espectrofotométrica da absorção atômica. As impurezas encontradas foram Sr (0.0209 % peso), Pb (0.00614 % peso) e Ba (0.00318 % peso), nenhum traço de Mn foi detectado.

3.3.4 - PREPARAÇÃO DA AMOSTRA.

A peça inicialmente tinha aproximadamente 30 cm de diâmetro, como mostra a figura 3.4, fatias foram cortadas com uma serra elétrica e somente a parte central foi analizada neste trabalho. As amostras utilizadas nas medidas passaram pelo seguinte procedimento:

I. moagem, utilizando uma prensa e depois um almofariz de cerâmica, processo efetuado delicadamente para não afetar a TL natural por pressão ;

II. selecionadas em grãos entre 75 e 149 μm;

III. dissolução da camada superficial dos grãos com uma solução de ácido fluorídrico diluído (10%) por 10 minutos, a seguir as amostras são lavadas com água destilada e depois com acetona em um banho com ultra-som por 20 minutos e finalmente secadas à uma temperatura de 50 C por 24 horas.

A seguir as amostras acima foram divididas em três grupos e designadas como:

a) N-ARAGONITA, são as que passaram apenas pelo procedimento descrito acima;

b) I-ARAGONITA, são as que após o tratamento acima foram irradiadas com diferentes doses de radiação - γ de ^{60}CO;

c) AI-ARAGONITA, são as que além do procedimento acima passaram por um tratamento térmico de (653 ± 2) K por 10 minutos sucedido de diferentes doses de irradiações com radiação -γ. Foi comprovado por difração de raios-X que as amostras submetidas a este tratamento térmico ainda conservavam a sua estrutra cristalina .

Todas as irradiações foram efetuadas com fonte de ^{60}Co da Gamma-cell, uma com atividade 600 Ci (da Universidade de Educação de Nara) e a outra com 680 Ci (do IPEN-CNEN). As amostras foram colocadas entre placas de lucite de 4 mm de espessura para garantir a ocorrência de equilíbrio eletrônico (Aitken, 1985).

As medidas de RSE não alteram a configuração de defeitos cristalinos da amostra, assim ela pode ser reutilizada, por isso neste trabalho as medidas de RSE foram feitas primeiramente e as mesmas amostras foram reutilizadas nas medidas de TL.

.

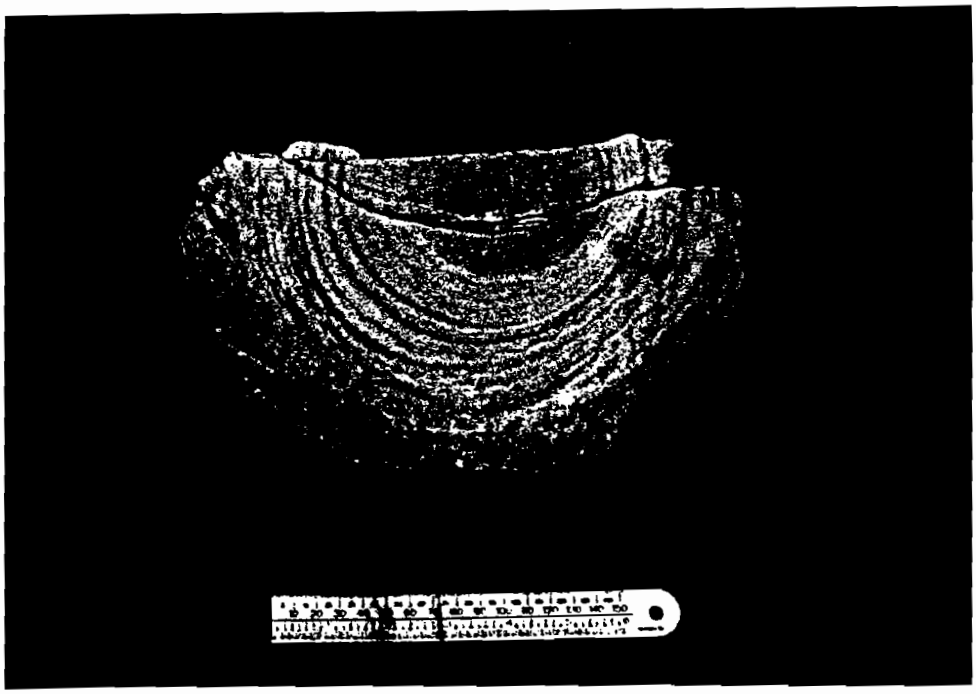


Figura 3.4: Fotografia de espeleotema utilizado neste trabalho, este foi retirado da Caverna do Diabo, Estado de SãoPaulo

CAPÍTULO 4. RESULTADOS

4.1 - TERMOLUMINESCÊNCIA

4.1.1. - CURVAS DE EMISSÃO TL.

A N-ARAGONITA forneceu uma curva de emissão com um pico largo em torno de (588 ± 3) K, como mostra a figura 4.1. Quando a amostra é irradiada com radiação - g temos o aparecimento de mais um pico a (406 ± 2) K.

A figura 4.1 mostra várias curvas da AI-ARAGONITA com diferentes doses, nesta amostra encontramos três picos distintos a (384±3), (489 ± 2) e (591 ± 3) K. Através dessas curvas podemos observar que o tratamento térmico e a irradiação induziram o crescimento de um pico a 489 K, conservando os outros dois picos já observados na I-ARAGONITA. Todas as curvas referidas acima foram obtidas por aquecimento linear, com uma taxa de 10 ^{o}C / s.

4.1.2 -DECAIMENTO ESPONTÂNEO DA TL À TEMPERATURA AMBIENTE

Com o intuito de investigar a estabilidade dos picos TL à temperatura ambiente, (290 ± 1) K,e sem a exposição de luz externa, amostras da AI-ARAGONITA, irradiadas com uma dose de $1x10^2$ Gy, foram sucessivamente medidas durante um intervalo de 700 horas após a sua irradiação .

As figuras 4.3.(a), (b), (c) e (d) mostram as curvas de decaimento dos picos TL da amostra AI-aragonita.

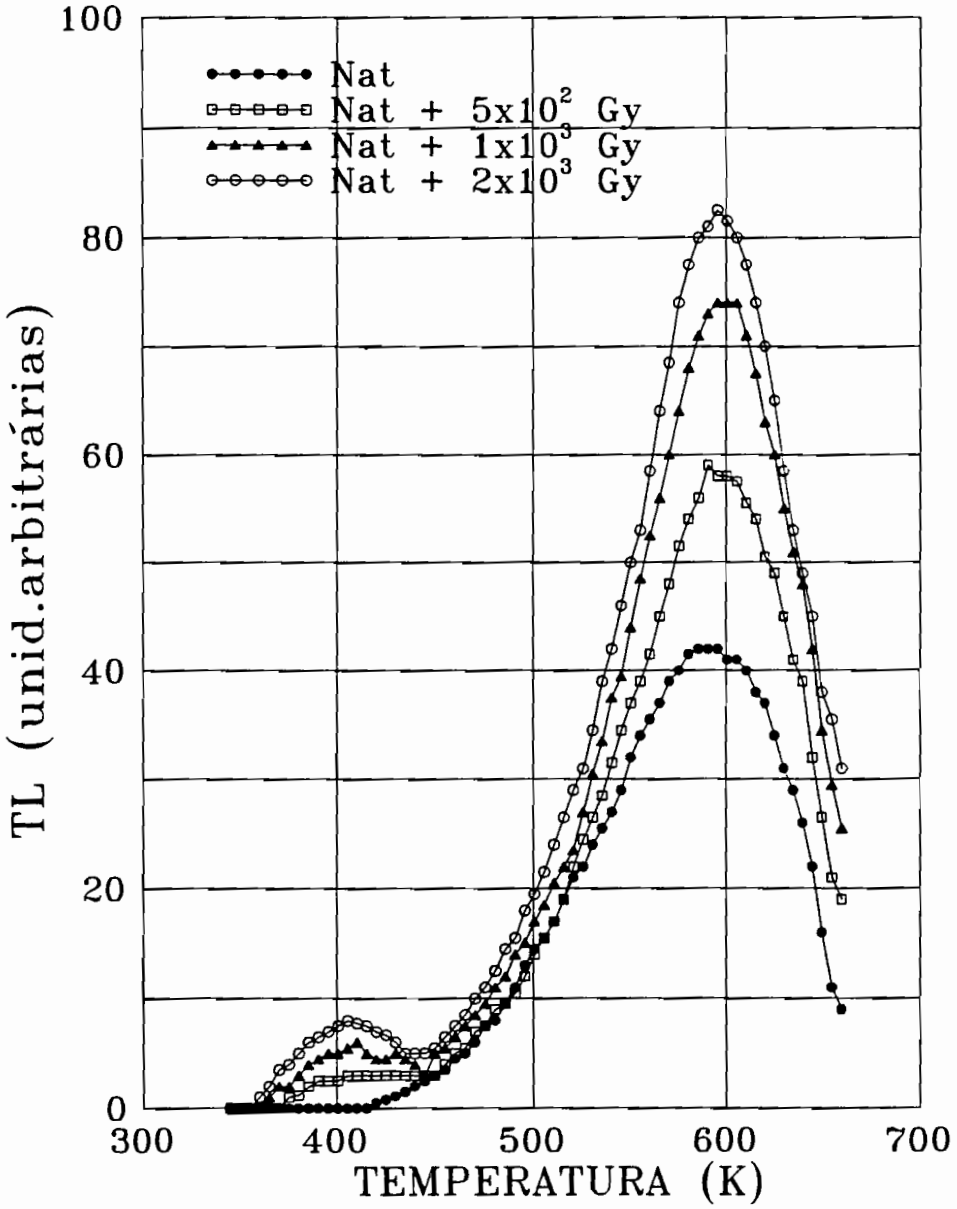


Figura 4.1: Curvas de emissão termoluminescente da aragonita (N-ARAGONITA e I-ARAGONITA).

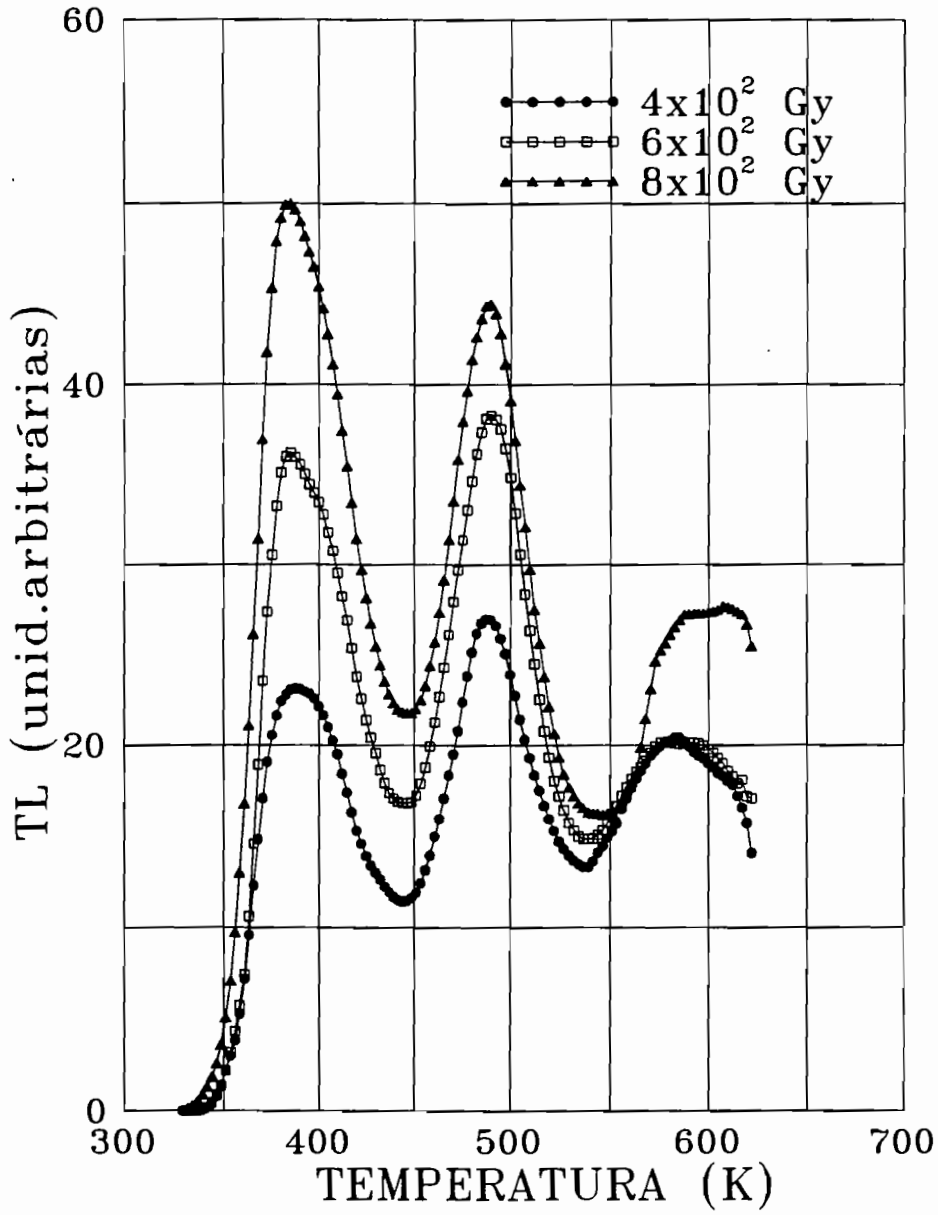


Figura 4.2: Curvas de emissão termoluminescente da aragonita (AI-ARAGONITA).

A curva de decaimento do pico de 384 K foi ajustado pela soma de duas curvas que seguem a cinética de segunda ordem:

$$n(t) = \frac{n_o \Gamma}{\Gamma + n_o(t - t_o)} \tag{75}$$

a equação acima é a solução da equação (15), onde Γ é o tempo de vida encontrado, para os picos de 380 e 415K (tabela 4.3), pelo método do aquecimento linear, convertido em segundos ($5x10^5$ e $2x10^8$ seg) e os valores de n_0 foram 40 e 4,5, respectivamente. Novas evidências de que este pico é composto serão vistas nas seções seguintes.

O segundo pico de 489 K decaiu mais lentamente tornando-se quase constante após 200 horas aproximadamente. O último pico de 591 K atingiu a constância a partir de 300 horas.

Apesar das diferenças encontradas nos decaimentos dos picos podemos observar que aproximadamente 600 horas após a irradiação as taxas de decaimento dos mesmos tornaram-se pequenas o suficiente para obtermos medidas reprodutíveis, portanto todas as medidas demonstradas a seguir neste trabalho foram efetuadas levando em conta este resultado.

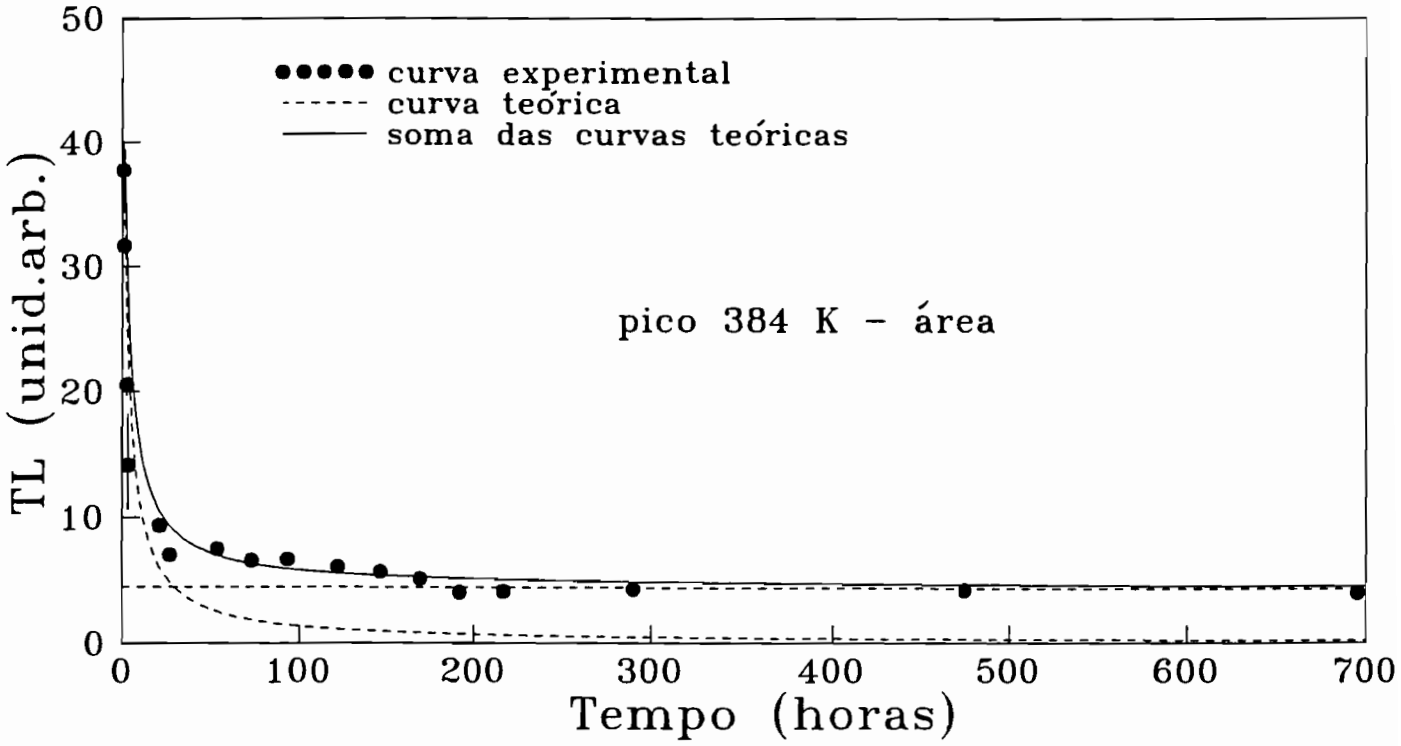


Figura 4.3: (a) Curva de decaimento espontâneo a temperatura ambiente do pico 384 K da Al-ARAGONITA, ajuste segundo as equações:
$n(t) = 40 \times 5 \times 10^5 / (5 \times 10^5 + 40\, t)$ e
$n(t) = 4{,}5 \times 2 \times 10^8 / (2 \times 10^8 + 4{,}5\, t)$

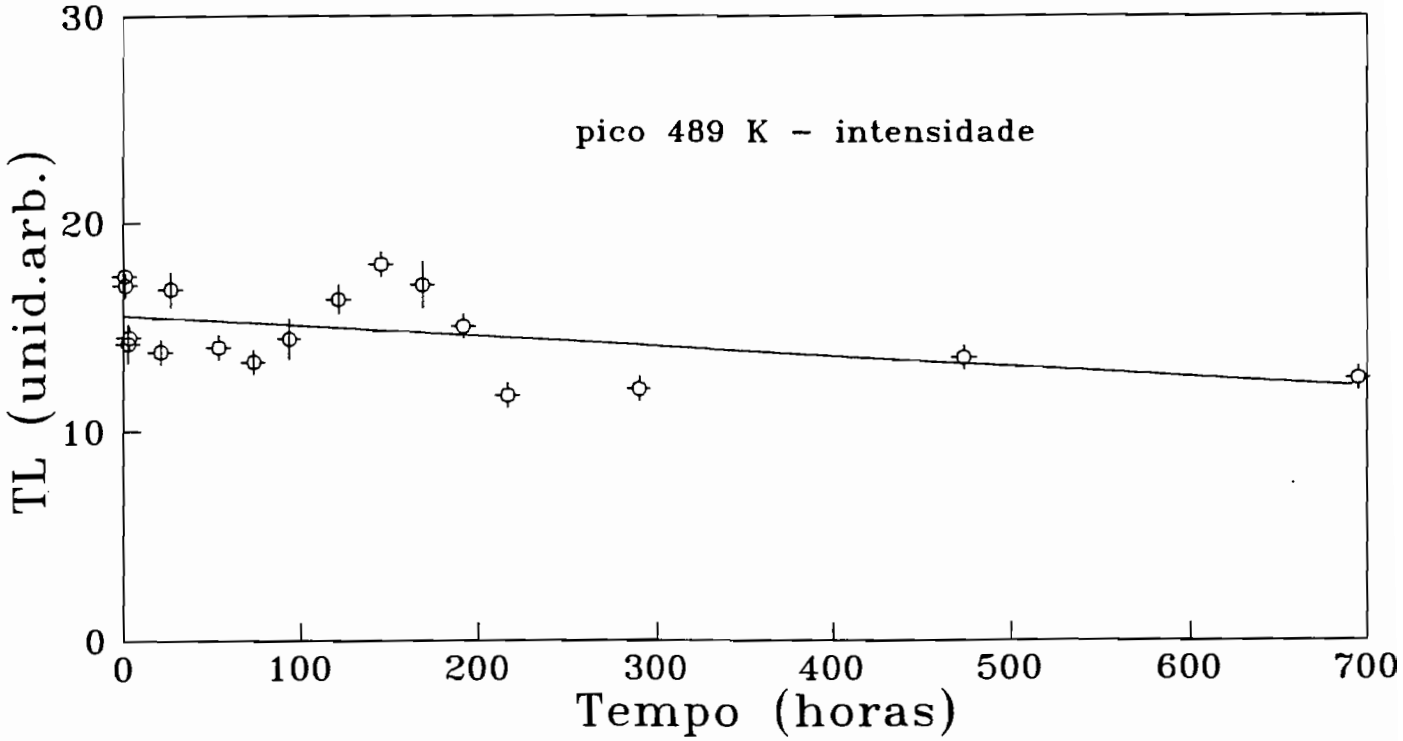


Figura 4.3 (b): Curva de decaimento espontâneo a temperatura ambiente dos pico 489 K da Al-ARGONITA.

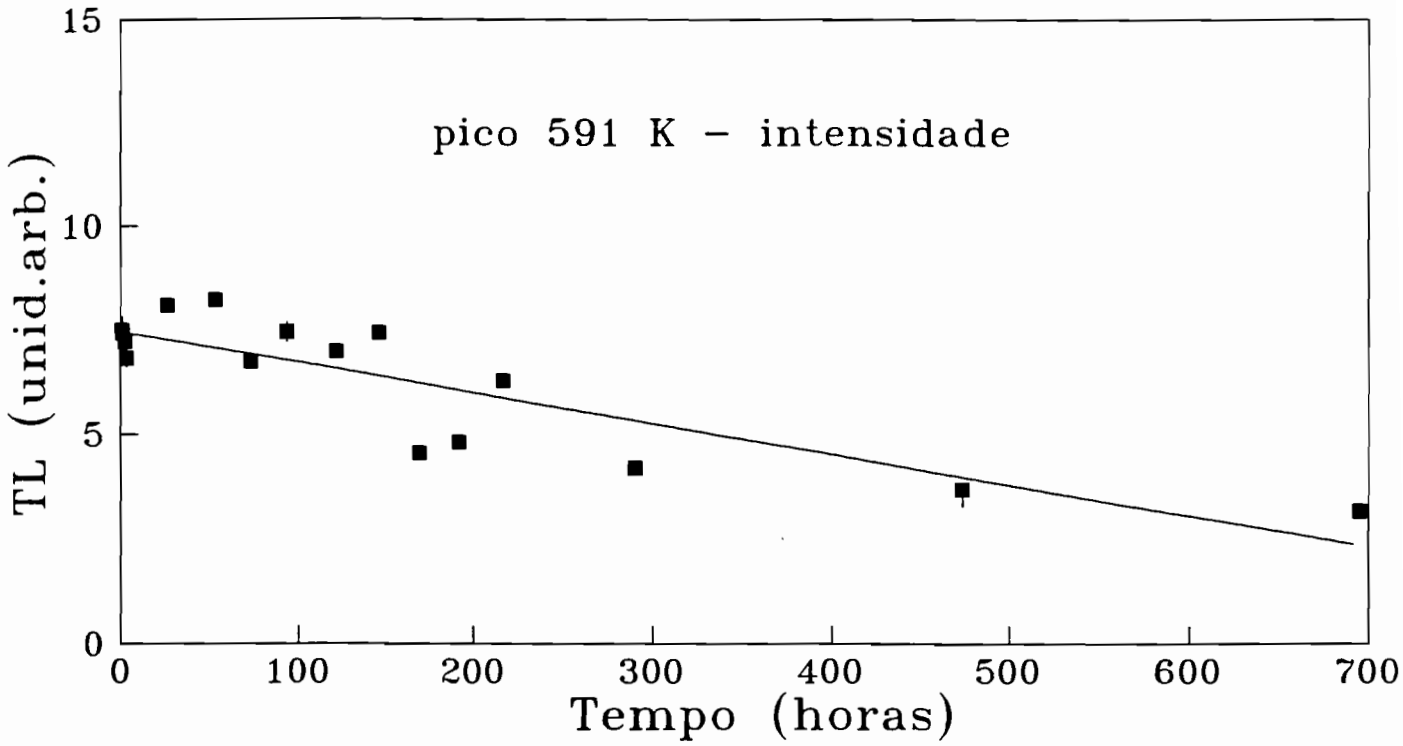


Figura 4.3 (c): Curva de decaimento espontâneo a temperatura ambiente do pico 591 K da Al-ARAGONITA.

4.1.3 - ANÁLISE DA CINÉTICA ENVOLVIDA NO PROCESSO TL.

Inicialmente a cinética dos picos foi determinada através dos valores do fator de simetria μ_g de cada pico, que estão listados na tabela 4.1, abaixo.

Tabela 4.1: Valores de μ_g encontrados para os picos TL da aragonita.

amostra	pico (K)	μ_g
N-ARAGONITA	588 ± 3	0,49 0,02
I-ARAGONITA	406 2	0,49 0,04
I-ARAGONITA	590 2	0,48 0,03
AI-ARAGONITA	384 3	0,69 0,02
AI-ARAGONITA	489 2	0,51 0,02
AI-ARAGONITA	591 3	0,52 0,04

Os valores de μ_g encontrados para todos os picos sugerem que os mesmos s,o de cinética de segunda ordem, exceto o pico de 384 K, que forneceu um valor de μ_g que não pode ser explicado nem pela cinética de primeira nem pela segunda ordem, este fato será explicado nas seções seguintes.

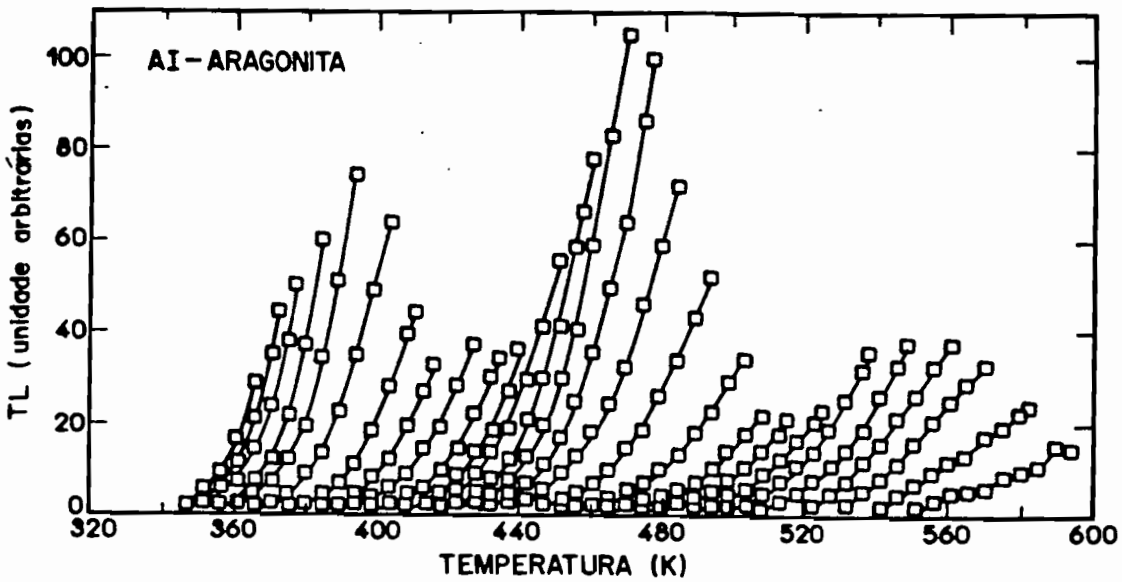
Os parâmetros das armadilhas *E* e *s* responsáveis pela emissão da TL foram determinados através dos três métodos mencionados na seção 2.1.8.

No método da Forma do Pico os parâmetros foram encontrados através da equação (30) e da tabela 2.1; todos os valores estão listados na tabela 4.2.

A figura 4.4(a) mostra a variação da intensidade TL da amostra AI-ARAGONITA obtida por vários ciclos de aquecimento e resfriamento contínuo exigido pelo método do "Fractional Glow Technique"; desta figura obtivemos a figura 4.4(b) onde registramos as retas *ln (I)* x *1/T* de cada ciclo e através dos coeficientes angulares das retas calculamos os valores de *E* em função da temperatura, mostrados na figura 4.4(c). O mesmo procedimento foi adotado para a amostra I-ARAGONITA.

Observando a figura 4.4(c)podemos notar que a AI-ARAGONITA tem níveis de energias com valores superiores aos da I-ARAGONITA.

No método do Aquecimento Hiperbólico as equações usadas foram (33) e (34) para a cinética de primeira ordem, (35) e (36) para a cinética de segunda ordem, todos os valores estão listados na tabela 4.2.



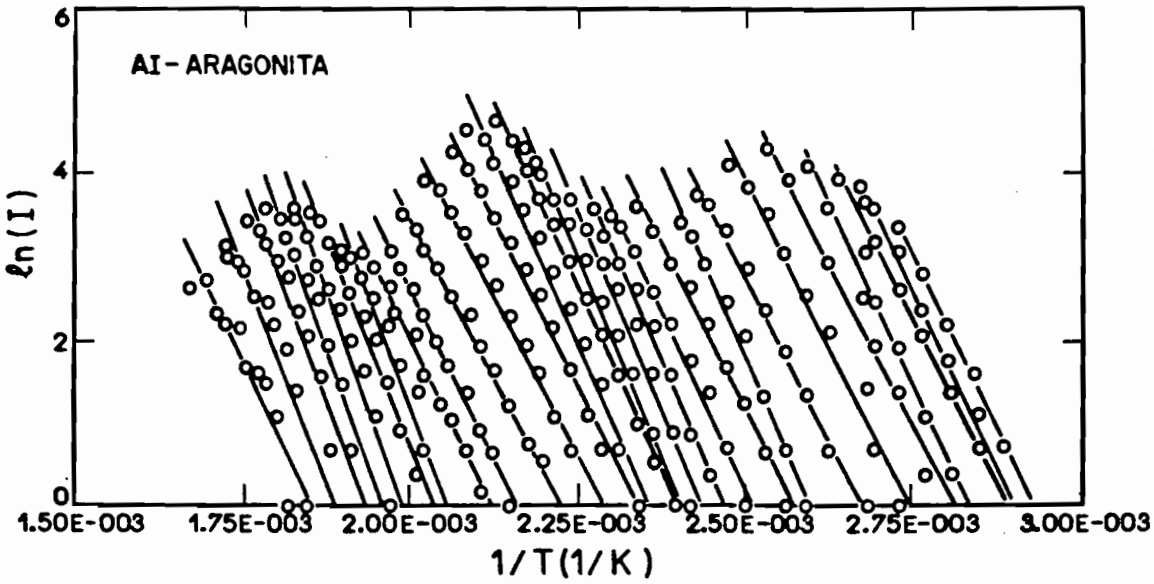


Figura 4.4: (a) A variação da intensidade TL da AI-ARAGONITA obtidapor um ciclo de vários aquecimentos e resfriamentos intercalados continuamente; (b) curva do ln I versus 1/T dos pontos obtidos a partir da curva (a).

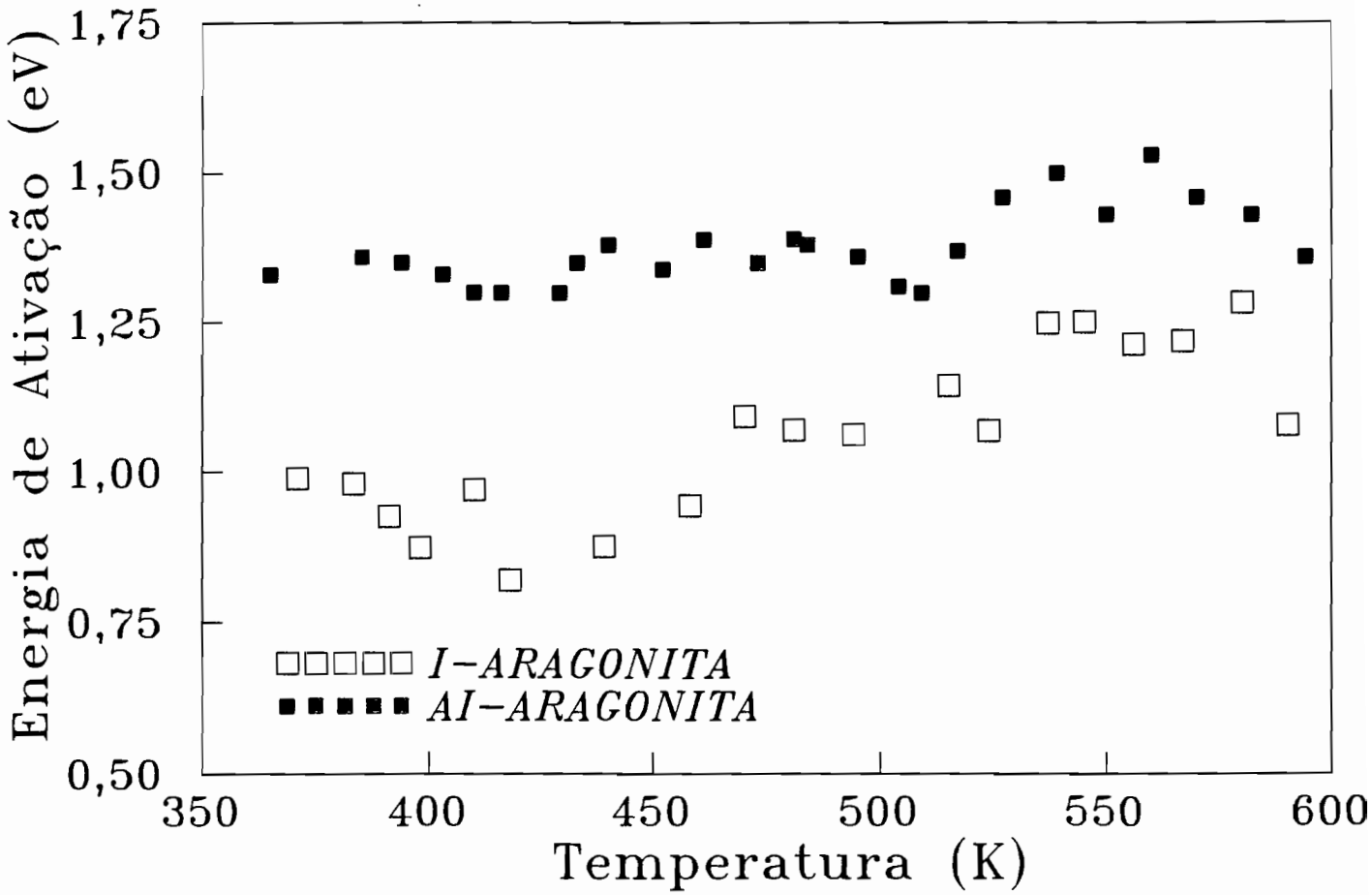


Figura 4.4 (c): Valores de energia de ativação, em função da temperatura, encontrados pelo método "Fractional Glow Technique".

Tabela 4.2: Parâmetros E e s encontrados para aragonita, onde P = método da Forma do Pico, F = método "Fractional Glow Technique" e H = método do Aquecimento Hiperbólico.

Amostra	Método	Cinética	T_m (K)	E (eV)	s (s^{-1})
I-ARAGONITA	P	primeira	406	0,88 ±0,03	$7x10^{10}$
			590	1,19 ±0,03	$6x10^{9}$
		segunda	406	0,99 ±0,03	
			590	1,42 ±0,03	
	F		406	1,10 ±0,04	
			590	1,22 ± 0,04	
	H	primeira	406	0,86 ±0,05	$4x10^{8}$
			590	0,88 ±0,02	$1x10^{6}$
		segunda	406	1,25 ±0,06	$3x10^{13}$
			590	1,55 ±0,04	$1x10^{7}$
AI-ARAGONITA	P	primeira	384	0,87 ±0,03	$2x10^{11}$
			489	1,01 ±0,03	$1x10^{10}$
			591	1,19 ±0,03	$6x10^{9}$
		segunda	384	1,03 ±0,04	
			489	1,36 ±0,03	
			591	1,42 ±0,04	
	F		384	1,28±0,04	
			489	1,34±0,04	
			591	1,46 ±0,05	
	H	primeira	384	0,71 ±0,03	$4x10^{7}$
			489	0,77 ±0,07	$8x10^{7}$
			591	0,93 ±0,04	$1x10^{7}$
		segunda	384	1,28 ±0,04	$8x10^{14}$
			489	1,32 ±0,03	$5x10^{13}$
			591	1,48 ±0,06	$1x10^{12}$

A figura 4.5 mostra as energias de ativação dos picos em função das temperaturas dos picos, encontrados pelos métodos citados anteriormente. Observando esta figura notamos que a maioria dos valores encontrados com a hipótese da cinética de segunda ordem estão próximos, inclusive os encontrados através do método "Fractional Glow Technique", que não depende da cinética do pico.

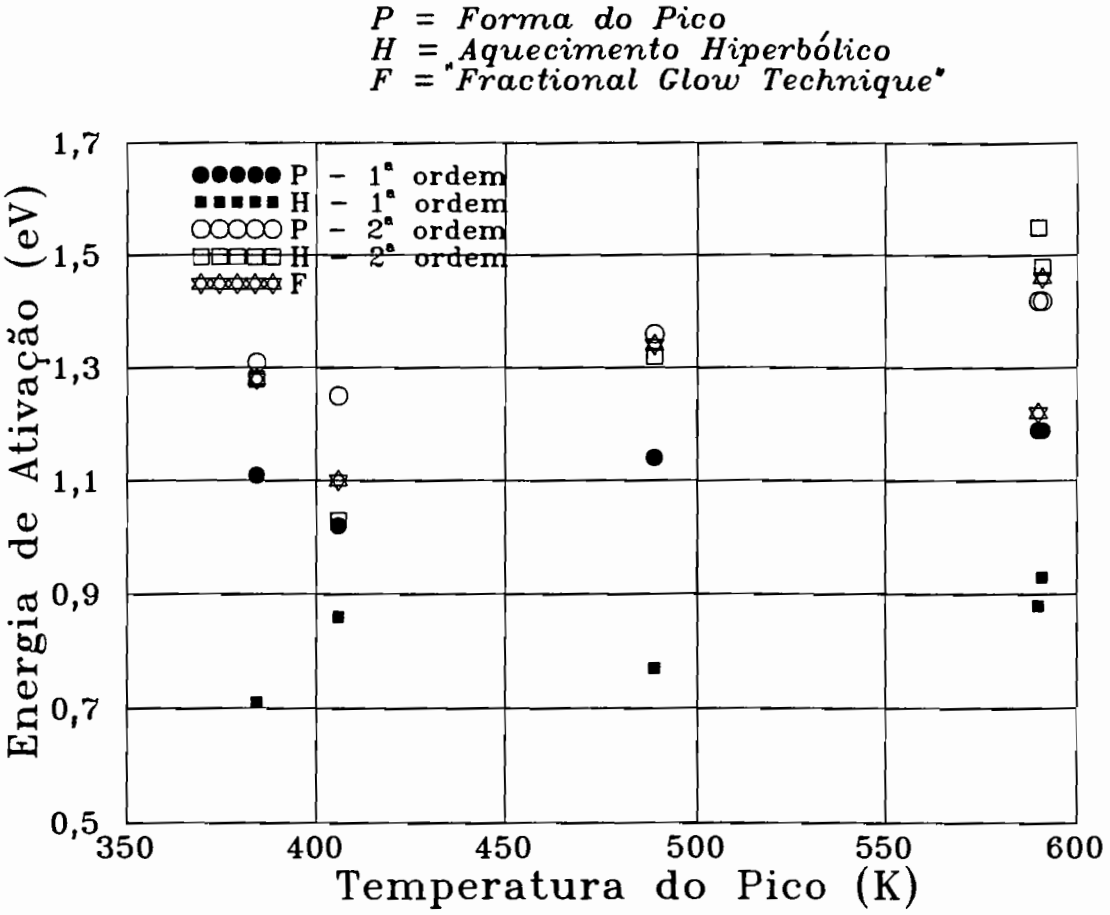


Figura 4.5: Energias de ativação em função da temperatura dos picos TL da aragonita, encontradas pelos métodos da Forma do Pico, Aquecimento Hiperbólico e "Fractional Glow Technique".

4.1.4 - AJUSTE TEÓRICO DAS CURVAS DE EMISSÃO TL.

As curvas de emissão TL obtidas tanto pelo aquecimento linear como pelo hiperbólico foram ajustadas teoricamente. Os melhores ajustes foram obtidos através da hipótese da cinética de segunda ordem para todos os picos. Os programas utilizados nestes ajustes estão descritos no apêndice $\mathcal{A}$.

O procedimento adotado nos ajustes seguiu a seguinte seqüência: inicialmente foram obtidas curvas teóricas de cada pico através da equação (16) para o ajuste com aquecimento linear (figura 4.6, curvas pontilhadas) e a equação (35) para o ajuste com aquecimento hiperbólico (figura 4.7, curvas pontilhadas). A seguir subtraímos as curvas teóricas individuais da curva experimental (figura 4.6 e 4.7, curvas com símbolo • - • - •) e obtivemos uma curva residual que foi analisada e ajustada teoricamente. Dessa maneira a propriedade composta de alguns picos inicialmente considerados simples foi descoberta. As curvas teóricas individuais foram somadas fornecendo assim a curva teórica total (figuras 4.6 e 4.7, curvas sólidas).

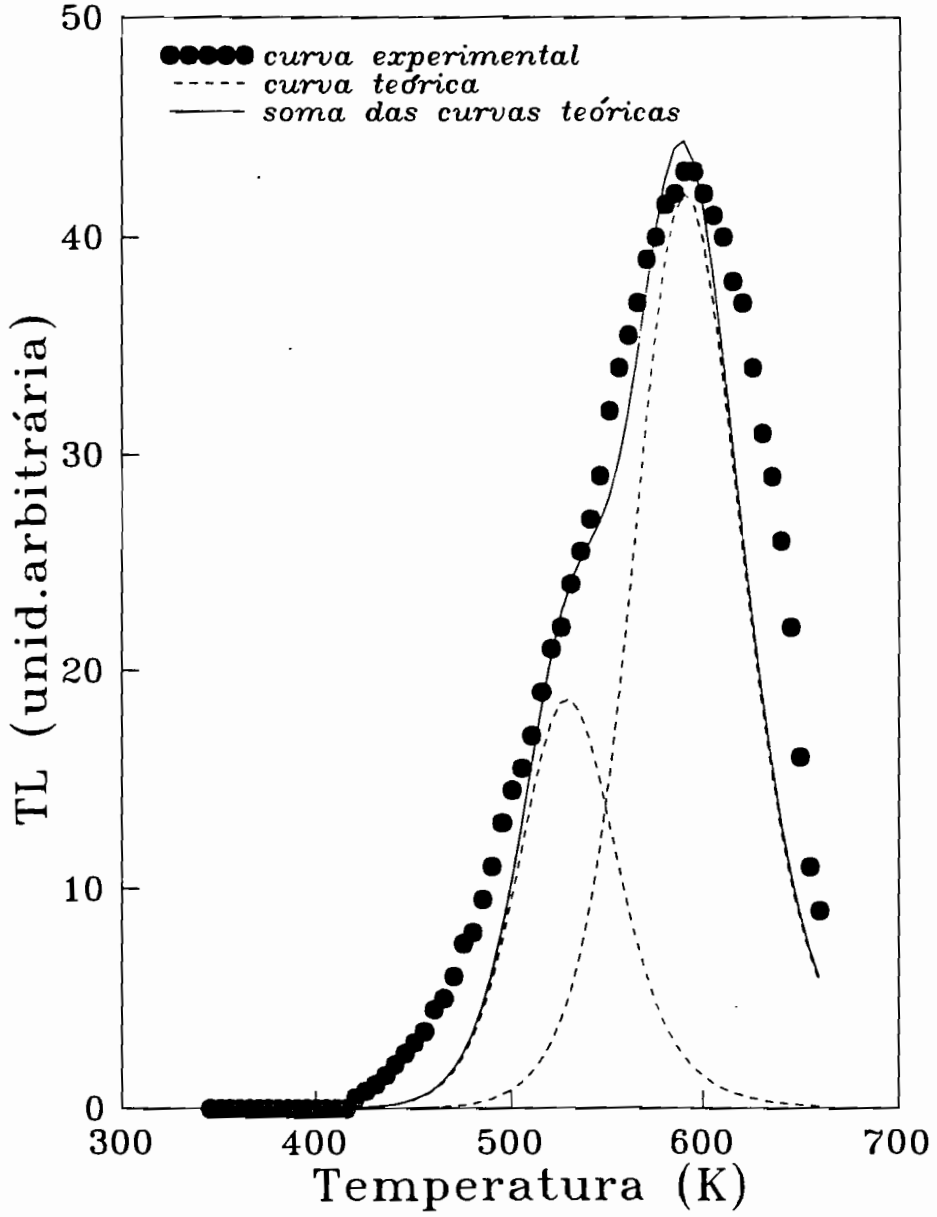


Figura 4.6 (a) : Curva de emissão (TL) experimental (aquecimento linear) ajustada pelo Garlick e Gibson, 1948, amostra N-ARAGONITA

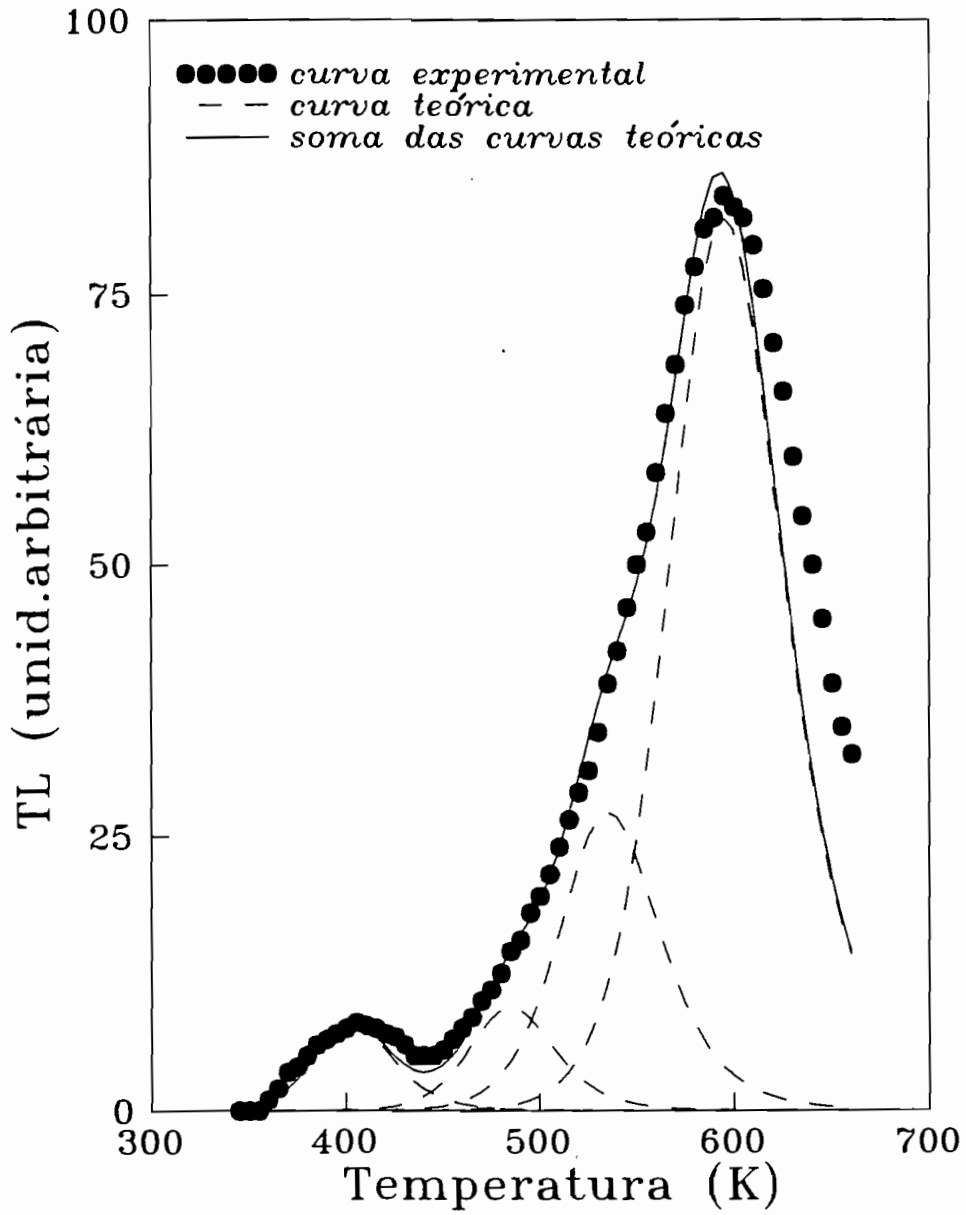


Figura 4.6 (b): Curva de emissão TL experimental (aquecimento linear) ajustada pelo modelo de Garlick e Gibson, 1948, amostra I-ARAGONITA.

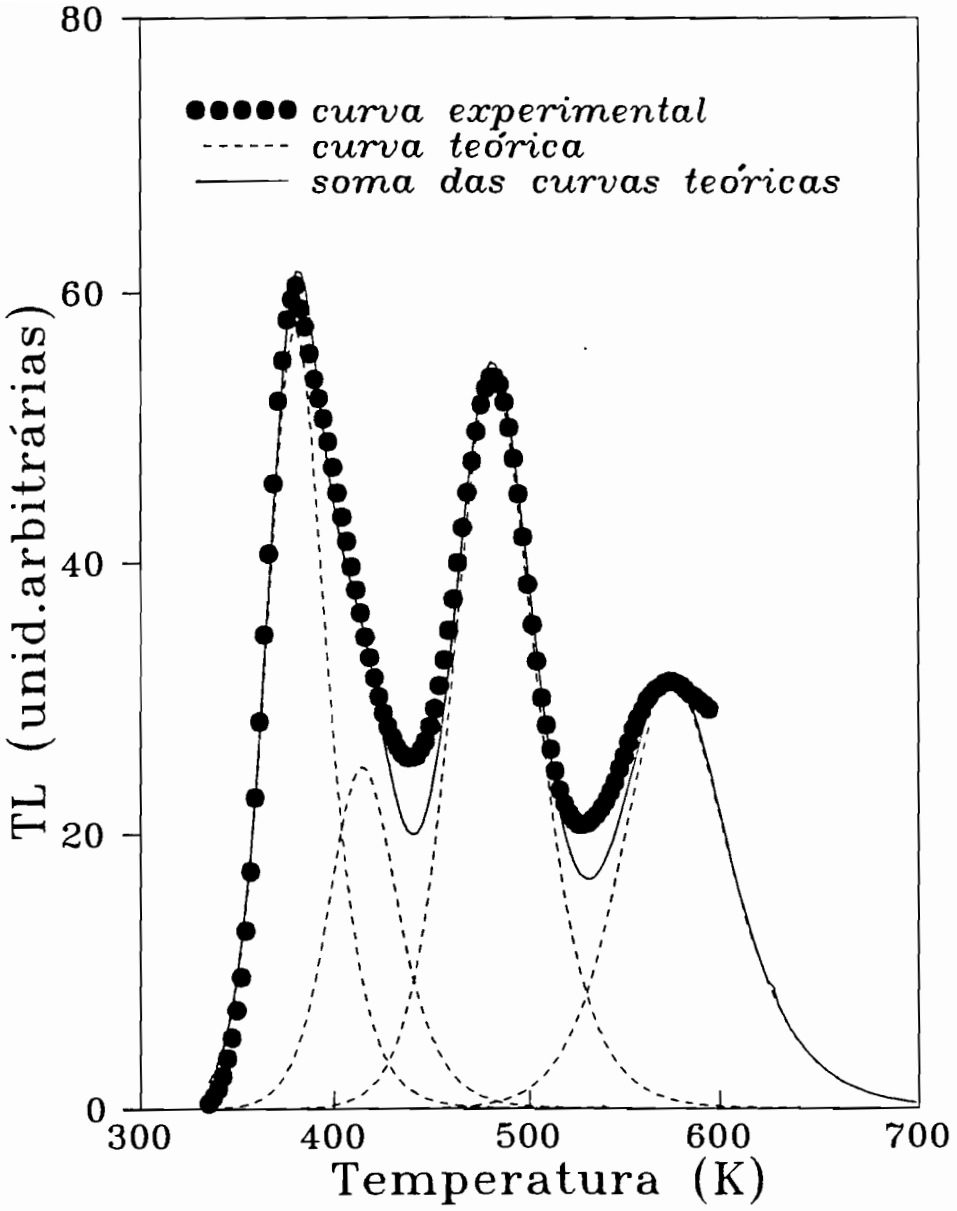


Figura 4.6 (c): Curva de emissão TL experimental (aquecimento linear) ajustada pelo modelo de Garlick e Gibson, 1948, amostra AI-ARAGONITA.

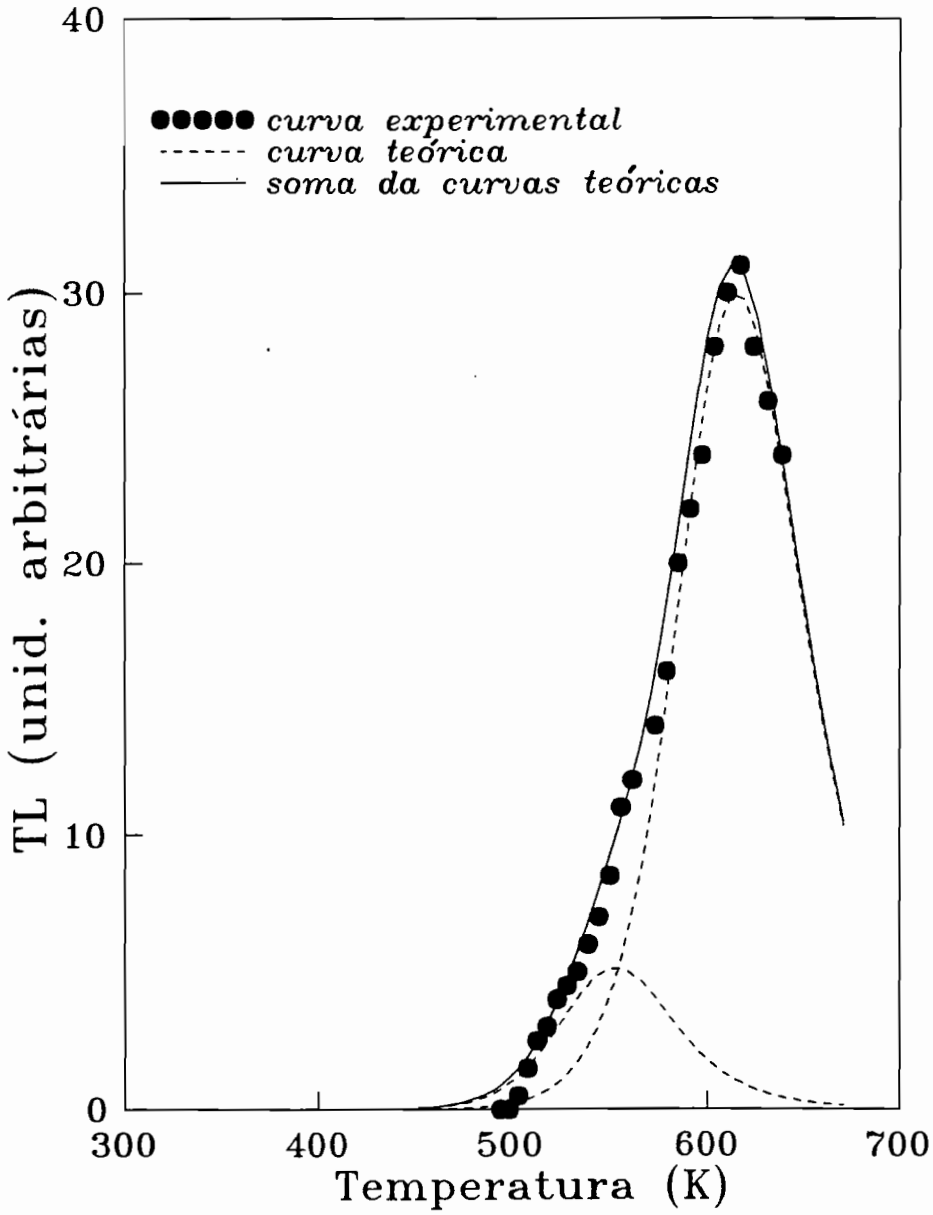


Figura 4.7 (a): Curva de emissão TL experimental (aquecimento hiperbólico) ajustada pelo modelo de Garlick e Gibson, 1948, amostra N-ARAGONITA.

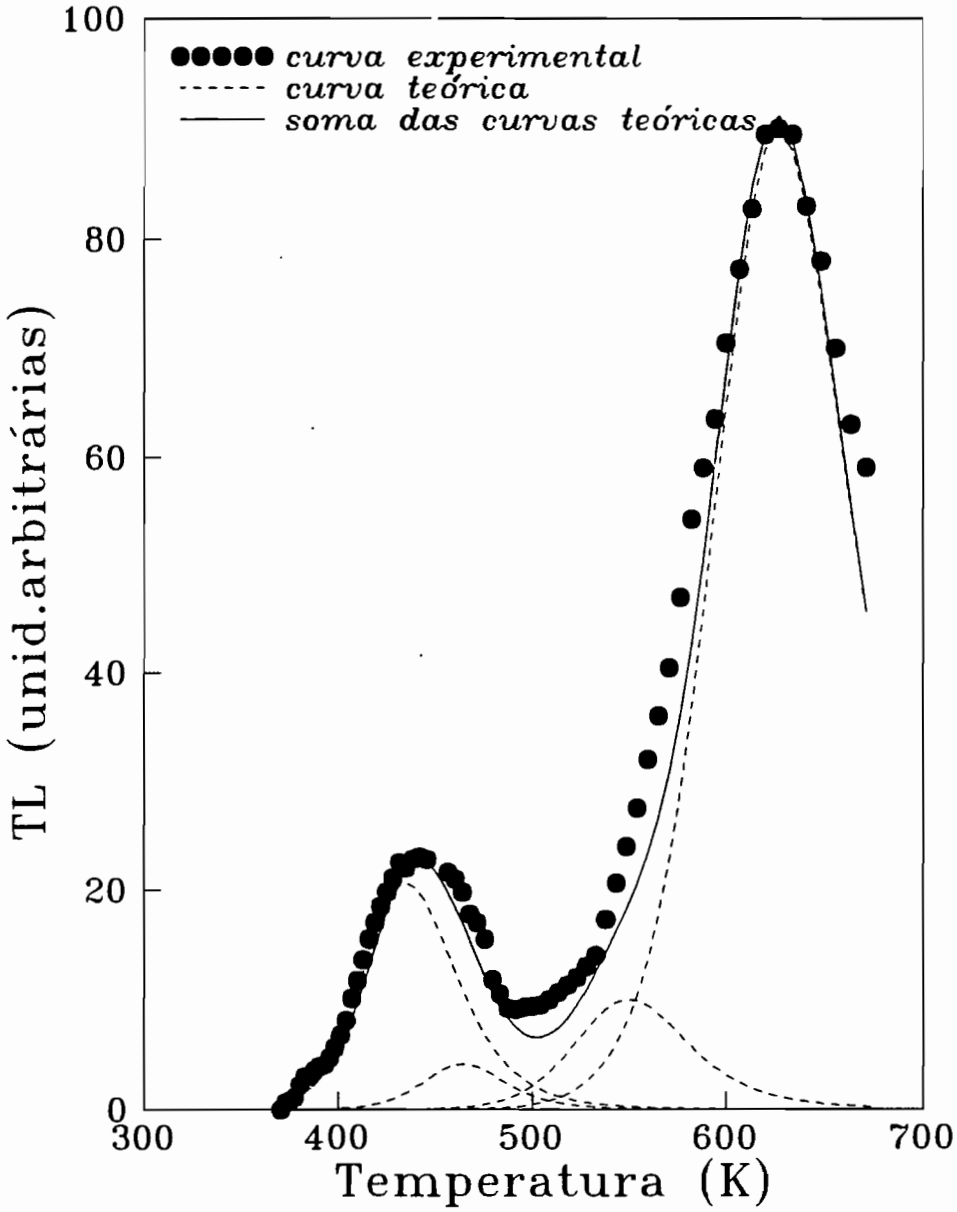


Figura 4.7 (a): Curva de emissão TL experimental (aquecimento hiperbólico) ajustada pelo modelo de Garlick e Gibson, 1948, amostra I-ARAGONITA.

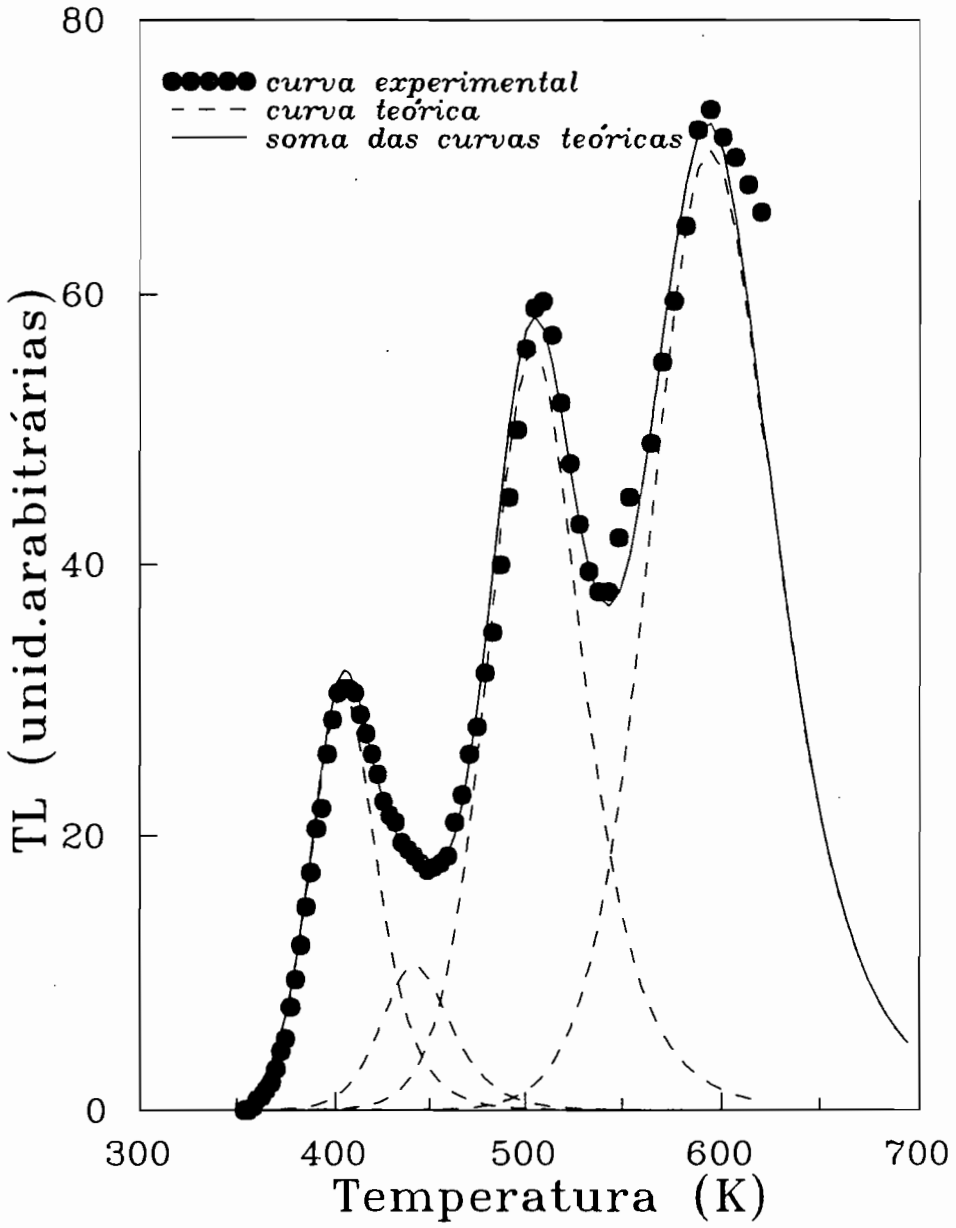


Figura 4.7 (c): Curva de emissão TL esperimental (aquecimento hiperbólico) ajustada pelo modelo de Garlick e Gibson, 1948, amostra AI-ARAGONITA.

A tabela 4.3 mostra as T_m e os respectivos parâmetros das armadilhas utilizadas nos ajustes referidos acima, estes parâmetros foram selecionados tomando como base os valores mostrados na tabela 4.2, incluindo também os parâmetros dos novos picos determinados pelas interpolações.

A figura 4.8 mostra as energias de ativação em função da temperatura dos picos utilizados nos ajustes citados acima.

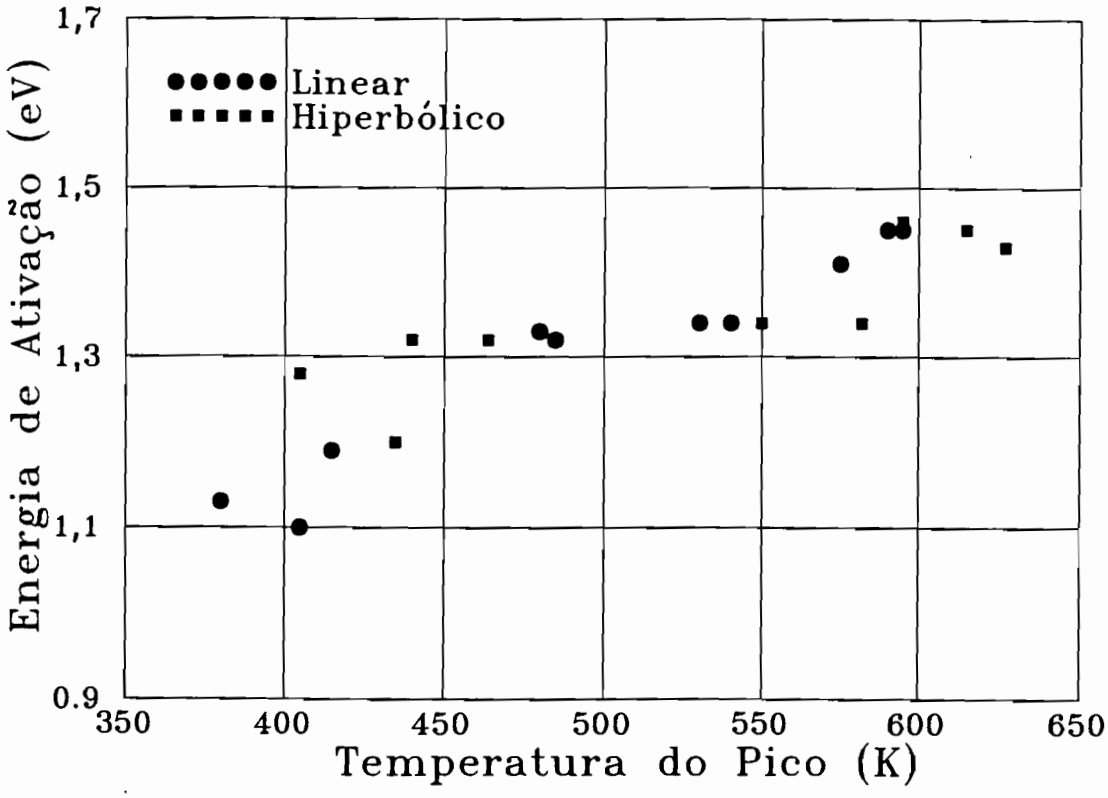


Figura 4.8: Energias de ativação em função da temperatura dos picos TL obtidos através dos ajustes teóricos com aquecimento linear e hiperbólico.

Tabela 4.3: Parâmetros E, s e T utilizados no ajuste teórico das curvas de emissão TL da aragonita, com aquecimento linear (L) e hiperbólico (H). O tempo de vida Γ foi calculado para uma temperatura ambiente de 290 K.

Método	Amostra	T_m (K)	E (eV)	s(s^{-1})	Γ(anos)
L	N-ARAGONITA	530	1,34	$3x10^{12}$	$2x10^{3}$
		590	1,45	$1x10^{11}$	$5x10^{6}$
	I-ARAGONITA	405	1,10	$2x10^{12}$	$3x10^{-3}$
		485	1,32	$3x10^{13}$	$9x10^{1}$
		540	1,34	$1x10^{12}$	$6x10^{3}$
		595	1,45	$1x10^{11}$	$5x10^{6}$
	AI-ARAGONITA	380	1,13	$8x10^{13}$	$2x10^{-2}$
		415	1,19	$2x10^{12}$	$7x10^{0}$
		480	1,33	$5x10^{12}$	$8x10^{2}$
		575	1,41	$1x10^{11}$	$1x10^{6}$
H	N-ARAGONITA	550	1,34	$5x10^{12}$	$1x10^{3}$
		615	1,45	$1x10^{11}$	$5x10^{6}$
	I-ARAGONITA	435	1,03	$3x10^{13}$	$8x10^{-4}$
		464	1,32	$5x10^{13}$	$5x10^{1}$
		550	1,34	$2x10^{12}$	$3x10^{3}$
		627	1,43	$1x10^{11}$	$2x10^{6}$
	AI-ARAGONITA	405	1,28	$9x10^{14}$	$6x10^{-1}$
		440	1,32	$2x10^{13}$	$1x10^{2}$
		505	1,34	$5x10^{12}$	$1x10^{3}$
		595	1,46	$1x10^{11}$	$7x10^{6}$

Segundo estes ajustes o pico de 588 K da N-ARAGONITA é um pico composto por um outro em 530 K de menor intensidade e o mesmo aparece na amostra I-ARAGONITA. O primeiro pico que aparece na I-ARAGONITA também é constituído de mais um pico em 485 K. Na AI-ARAGONITA observamos que a temperatura de cada pico mudou rearranjando-se em valores menores, mas podemos identificar um número de picos igual ao encontrado na I-ARAGONITA. Sendo o pico de 384 K composto, podemos explicar o porquê, da curva do decaimento espontâneo (seção 4.1 2) deste pico ser a soma de duas componentes e também o valor de μ_g = 0,69, sem significado físico que foi encontrado na seção 4.1 3).

4.1.5 - CURVAS DE CRESCIMENTO TL EM FUNÇÃO DA DOSE ABSORVIDA.

As figuras 4.9 (a), (b) e (c) mostram os comportamentos das intensidades dos três picos principais (384, 489, 591 K) da AI-ARAGONITA quando irradiados. O crescimento das intensidades foi distinto, o primeiro pico cresceu segundo a equação $I(D) = -0.44 + 1{,}04 \times 10^{-1} D - 3{,}72 \times 10^{-5} D^2$.

O crescimento do segundo pico pode ser ajustado pela equação (65): $I(D) = 63\ [1 - \exp(-5{,}9 \times 10^{-3}\ D)]$. E o terceiro pela equação (69) obtida pelo modelo de Competição de Armadilhas,
$I(D) = 26\ \{1 - \exp(-2{,}6 \times 10^{2} D) - 0{,}2\ [1 - \exp(-2{,}0 \times 10^{2} D)]\}$.

O comportamento do pico de 595 K da I-ARAGONITA com a dose de radiação pode ser ajustado pela equação (65):
$I(D) = 89{,}1\ [1 - \exp(-1{,}32 \times 10^{-3}\ (D + 634)]$, fornecendo assim uma dose acumulada de $DA = 6 \times 10$ **Gy**, aproximadamente. A figura 4.10 mostra esta extrapolação. Os programas utilizados estão no apêndice $\mathcal{A}$.

É interessante observar que: (a) não há supralinearidade, (b) a dose de saturação decresce com o aumento da temperatura do pico, poi, o pico de 384 K não apresenta saturação em 1000 Gy, o de 489 K satura na região de 300 Gy, enquanto que o de 591 K satura em dose tornando-se constante para doses superiores.

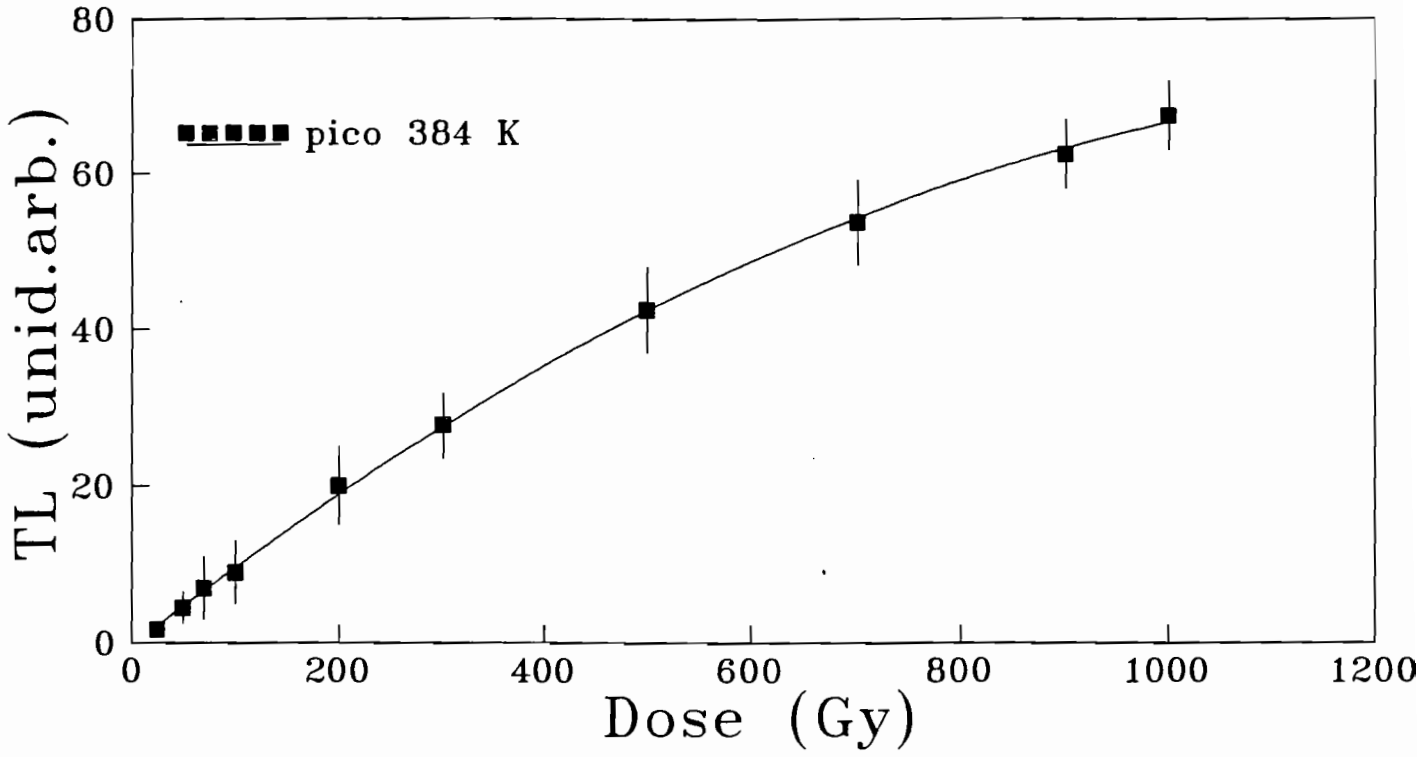


Figura 4.9 (a): Curva da intensidade do pico 384 K em função de crescentes doses de radiação - γ, ajuste polinomial $I(D) = -0,44 + 1,04 \times 10^{-1} D - 3,72 \times 10^{-5} D^2$.

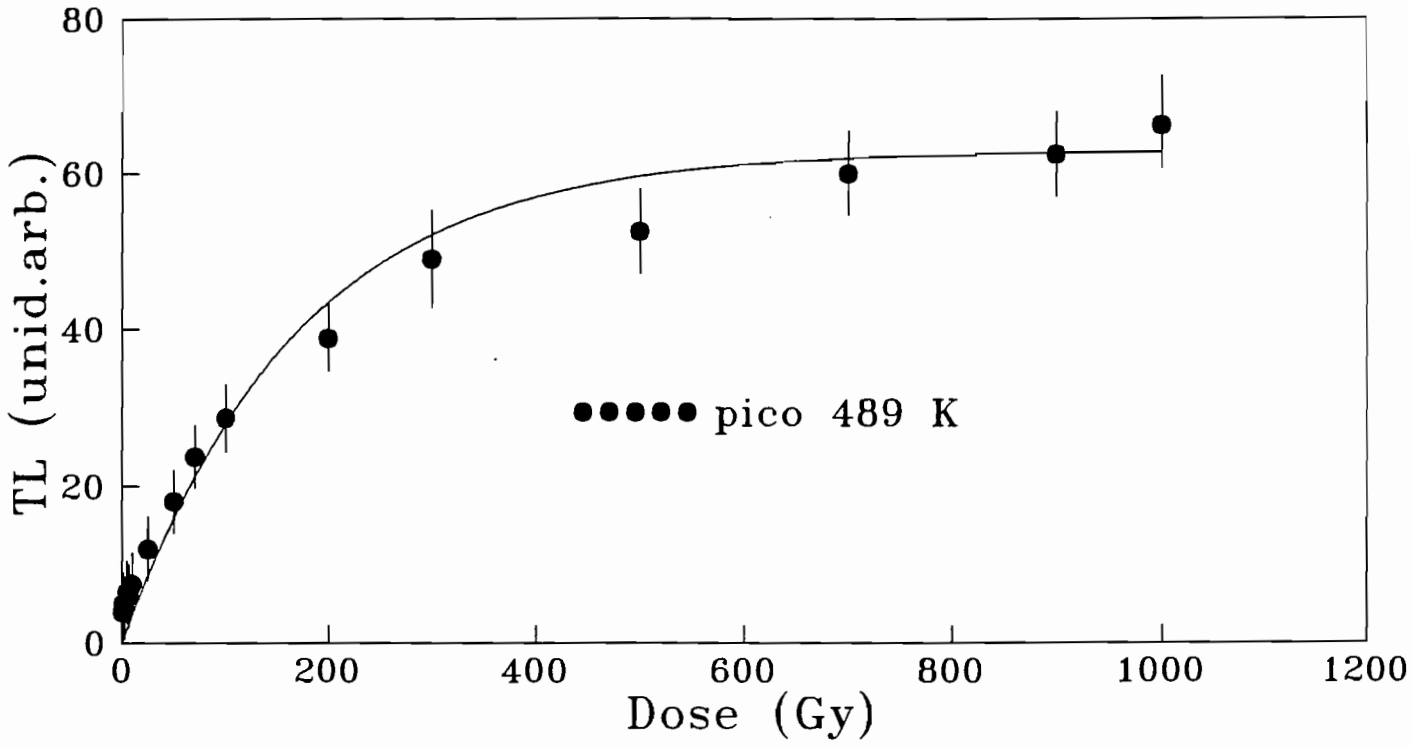


Figura 4.9 (b): Curva da intensidade do pico 489 K em função de crescentes doses de radiação - γ, ajustado por I(D)= 63 [1 - exp (-5,9 x 10^{-3} D)].

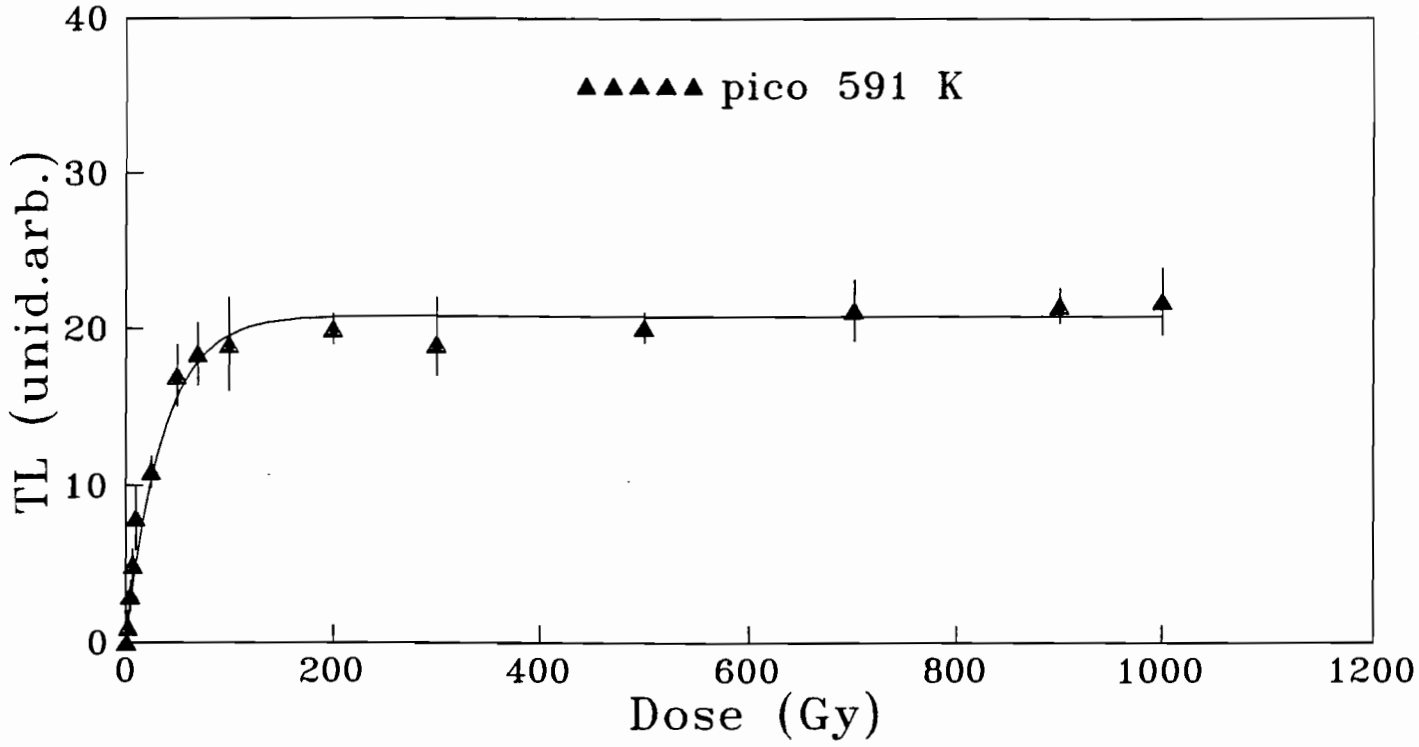


Figura 4.9 (c): Intensidade do pico de 591 K em função de crescentes doses de radiação-γ, ajustado pelo Modelo de Competição de Armadilhas,
$I(D) = 26 \{ 1 - exp(-2,6x10^{-2}D) - 0,2[1 - exp(-2,0x10^{-2} D)]\}$.

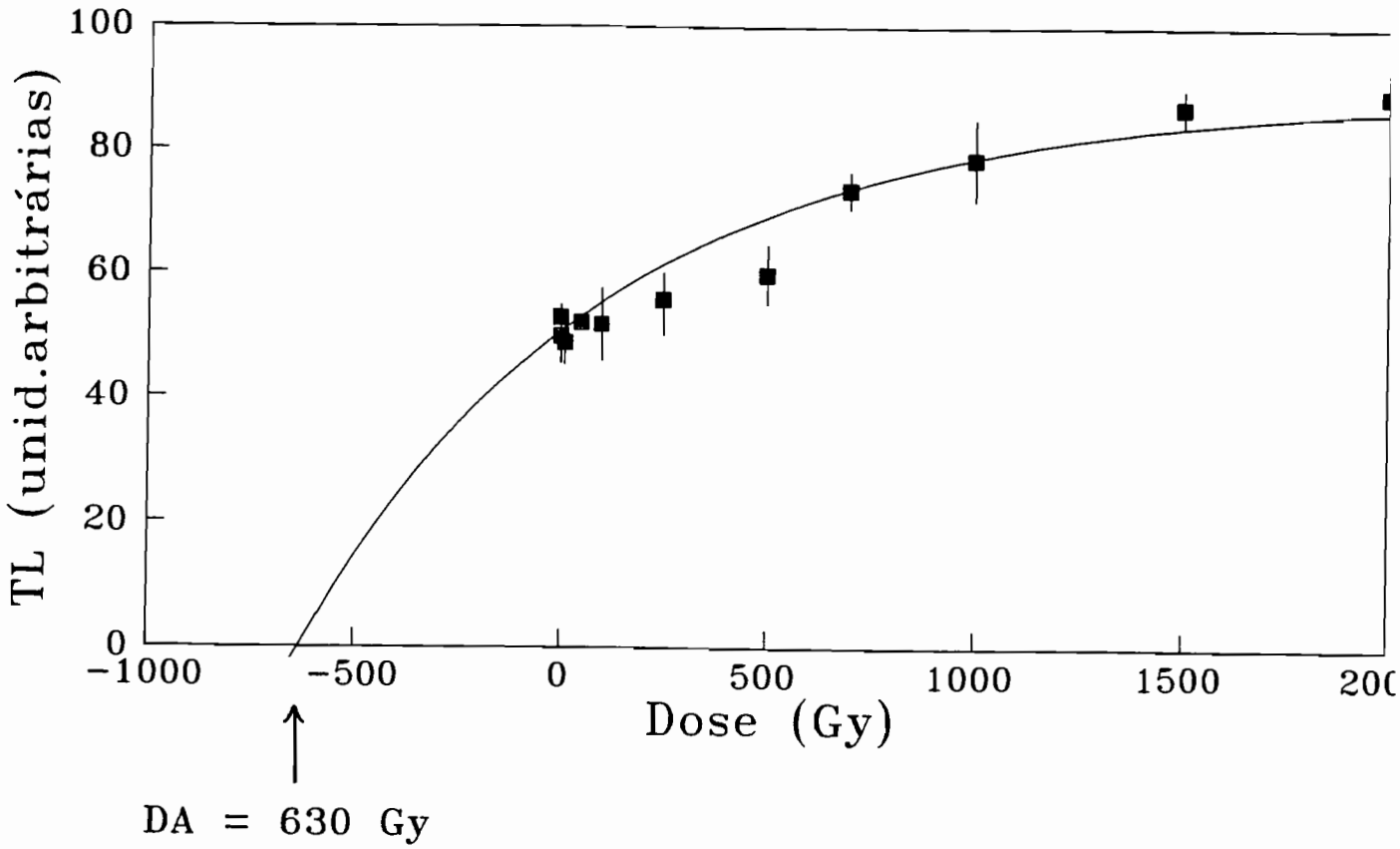


Figura 4.10: Ajuste teórico das intensidade do pico 595 K da I-ARAGONITA em função de crescentes doses de radiação -γ,
$I(D) = 89,1\ [1 - exp\ (-1,32 \times 10^{-3}(D + 634)]$.

4.2 - RESSONÂNCIA DO SPIN ELETRÔNICO

4.2.1 - O ESPECTRO DE RSE.

O espectro de RSE da aragonita consiste de vários sinais inseridos no intervalo do campo magnético de 3355 a 3400 G, como mostra a figura 4.11. Com o intuito de separar os sinais foi observado o comportamento dos mesmos variando a largura da modulação do campo magnético. A figura 4.11 mostra que para pequenos valores os sinais começam a se separar, assim o valor de 0.2mT foi escolhido para ser utilizado em todas as medidas subsequentes. A potência da microonda foi fixada em 0,1 mW, após ser comprovado que os sinais ainda não estavam saturados.

Comparando os espectros da I-ARAGONITA com a AI-ARAGONITA na figura 4.12(a), podemos concluir que os sinais que aparecem na AI-ARAGONITA estão melhor definidos, com valores de *g* iguais a 2,016, 2,007, 2,005, 2,003 e 1,998; enquanto que na I-ARAGONITA encontramos os valores 2,007, 2,002 e 1,998.

A tabela 4.4 mostra uma lista dos principais centros de RSE encontrados na calcita (Serway e Marshall, 1967 (a), 1967(b), Marshall e McMillan, 1968, Marshall *et al*, 1968, Cass *et al*, 1974, seus respectivos valores de *g*, comparando esses valores com os encontrados neste trabalho, nós concluimos que, provavelmente, os centros responsáveis pelos sinais de RSE da calcita também dão origem aos sinais de RSE da aragonita.

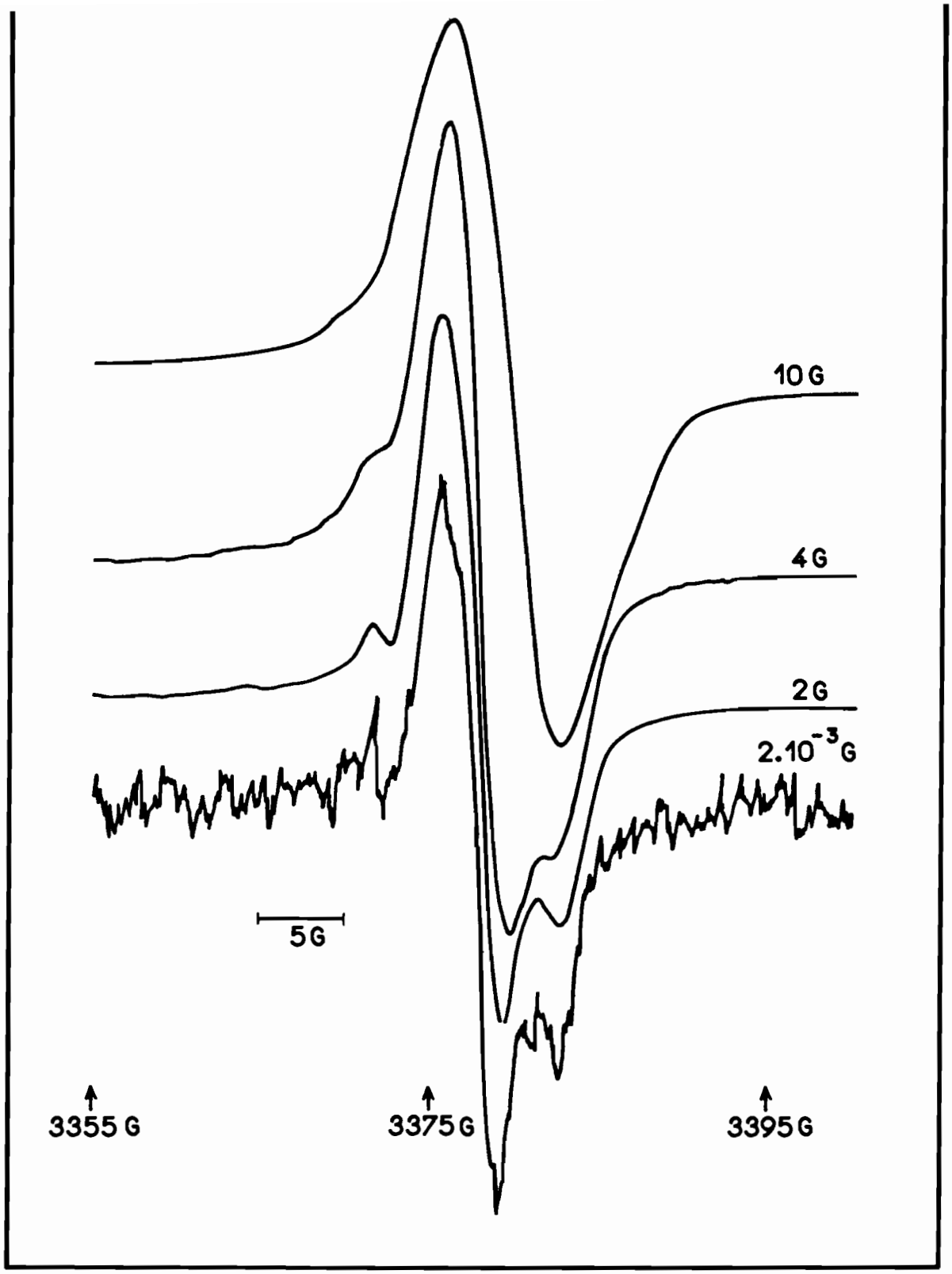


Figura 4.11: Espectro de RSE da Al-ARAGONITA medidos com diferentes valores de largura da modulação do campo magnético.

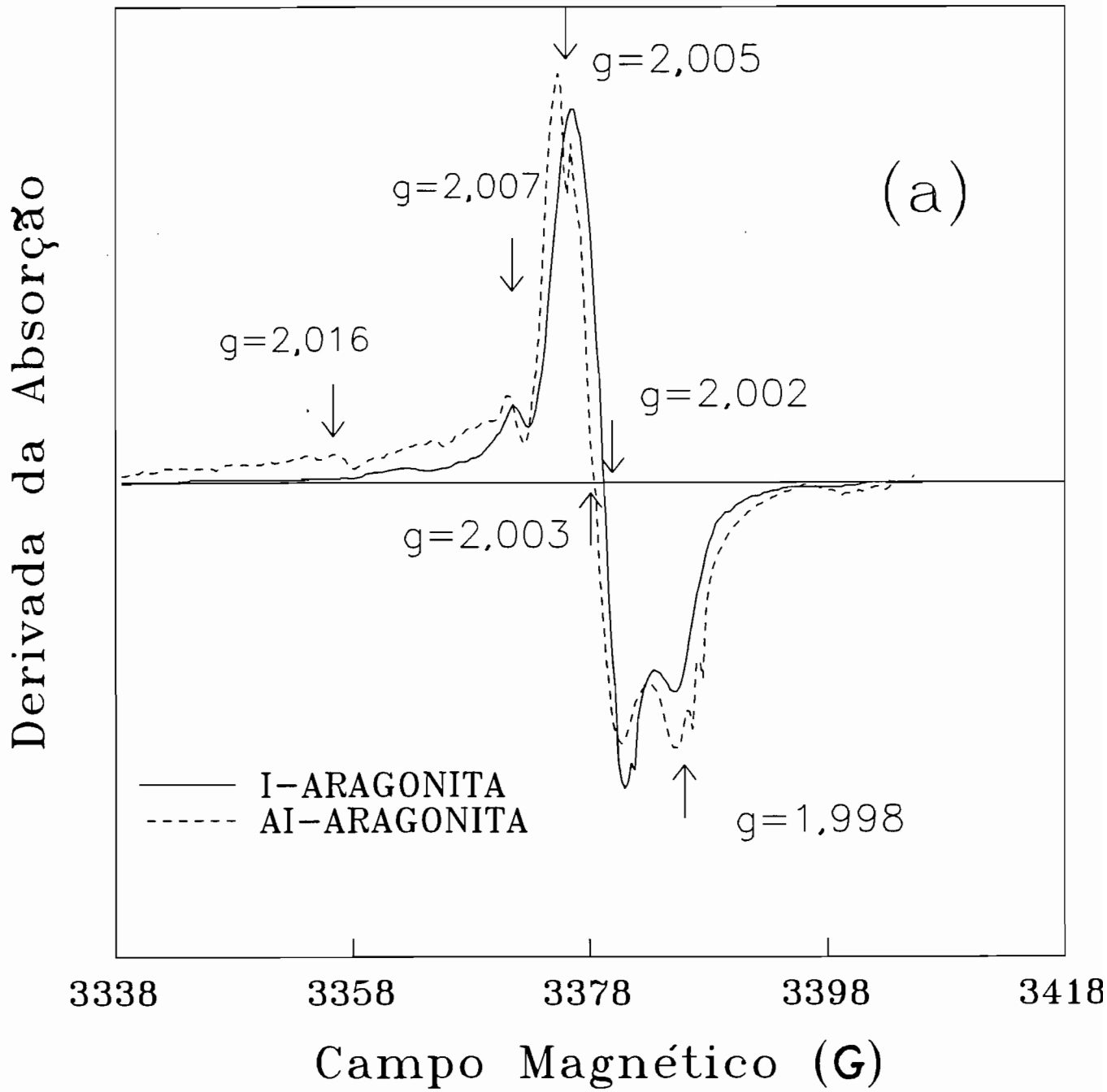


Figura 4.12(a): Espectros de RSE da aragonita

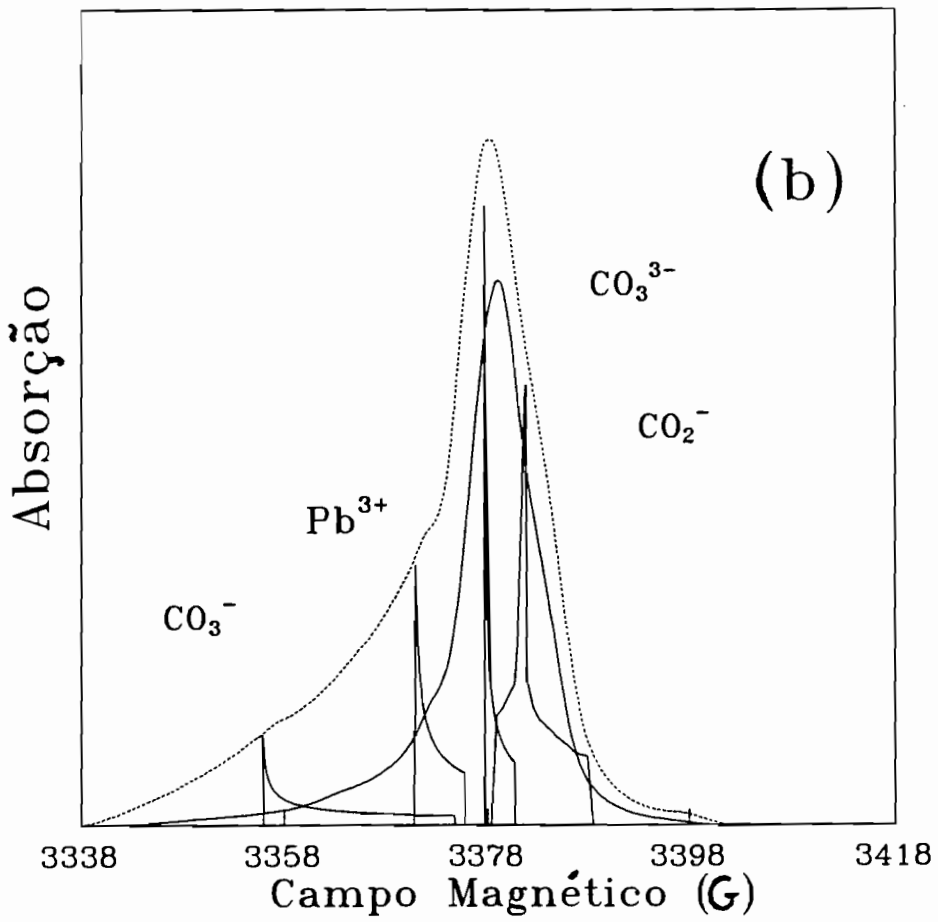


Figura 4.12 (b): Integrais dos espectros de RSE da figura 4.12(a) e formas de linhas dos centros CO_3^-, Pb^{3+}, CO_3^{3-}, CO_2^-.

Tabela 4.4 : Os principais centros paramagnéticos encontrados em monocristais de calcita (Serway e Marshall, 1967(a), 1967(b), Marshall e McMillan, 1968, Marshall et al, 1968, Marfunin, 1979, Cass et al, 1974).

centro	g_{xx}	g_{yy}	g_{zz}
CO_2^-	2,0032	1,9973	2,0016
CO_3^-	2,0132	2,0194	2,0055
CO_3^{3-}	2,0031	2,0031	2,0013
Pb^{3+}	2,0075	2,0045	

4.2.2. - FORMAS DE LINHA.

As integrais dos espectros representados nas figuras 4.12(a) foram calculadas e ambas apresentaram simetria axial como mostra a figura 4.12(b). As formas de linha dos centros citados na tabela 4.2 foram calculadas através das equações (54), (54a) e (54b) para centros com simetria axial , e as equações (61a), (61b) e (61c) para o caso anisotrópico, essas também estão incluídas na figura 4.12(b). .

Comparando as formas de linha das duas amostras na figura 4.12(b) podemos observar que as concentrações dos centros de buraco CO_3^-e Pb^{3+} aumentaram em AI-ARAGONITA.

4.2.3 - DECAIMENTO TÉRMICO DOS SINAIS.

Com o intuito de observar a estabilidade térmica dos centros, amostras da AI-ARAGONITA foram irradiadas a uma dose de 1 x 10^3 Gy, posteriormente divididas em 6 grupos, cada grupo foi submetido a diferentes temperaturas (453, 483, 523, 603, 653 e 743K por 10 minutos). Devemos lembrar o fato de que a estabilidade térmica desses centros é um fator muito importante para a datação .

A figura 4.13(a) mostra os espectos de RSE fornecidos pelas amostras que passaram pelo tratamento descrito acima e a figura 4.13(b) suas correspondentes integrais. A seguir analisamos os decaimentos das intensidades de cinco sinais (g = 1,997, g = 2,002, g = 2,003, g = 2,007 e g = 2,013), que foram escolhidos de maneira que toda a extensão do espectro fosse analisada.

Os decaimentos desses sinais em função da temperatura de tratamento estão registrados na figura 4.14, a maioria das intensidades dos sinais decairam de forma similar, permanecendo praticamente constante até a temperatura de 480 K, após esta temperatura os centros CO_3^{3-} (g = 2,002), CO_2^- (g = 1,997) e CO_3^- (g = 2,013) decaíram rapidamente. O centro Pb^{3+} (g = 2,007) mostrou um decaimento distinto dos demais, apresentando uma queda desde o início do tratamento, um máximo em 480 K, a seguir um patamar no intervalo de 603 a 653 K e decaindo logo após. A figura mostra também picos TL teóricos determinados pelo ajuste da curva de emissão TL da Al-ARAGONITA, esta inclus,o foi efetuada para facilitar o estudo da correlação entre os sinais de RSE e os picos TL que será abordada no capítulo 5.

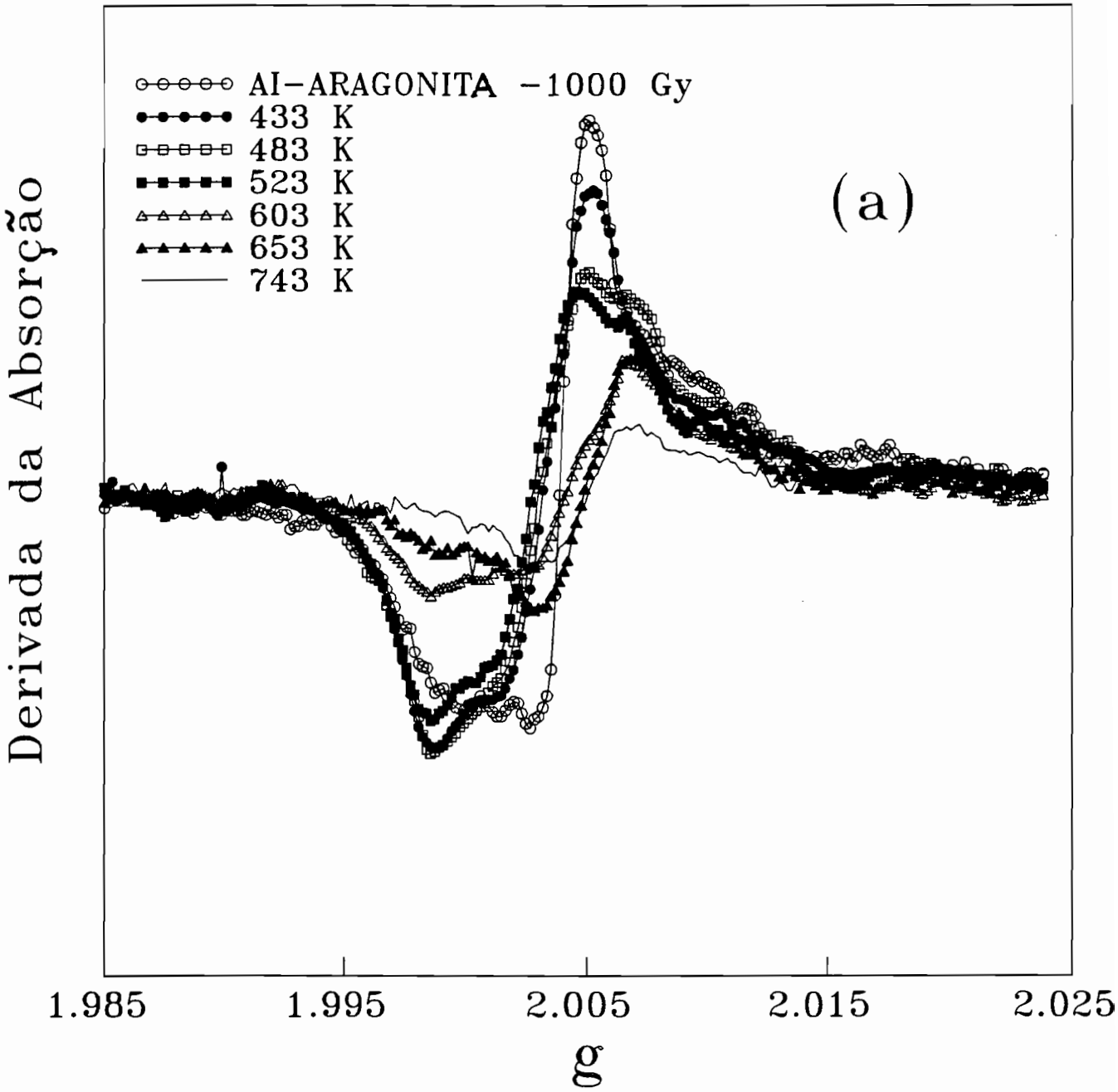


Figura 4.13 (a): Espectros de RSE da AI-ARAGONITA obtidas após prévio tratamento térmico a diferentes temperaturas.

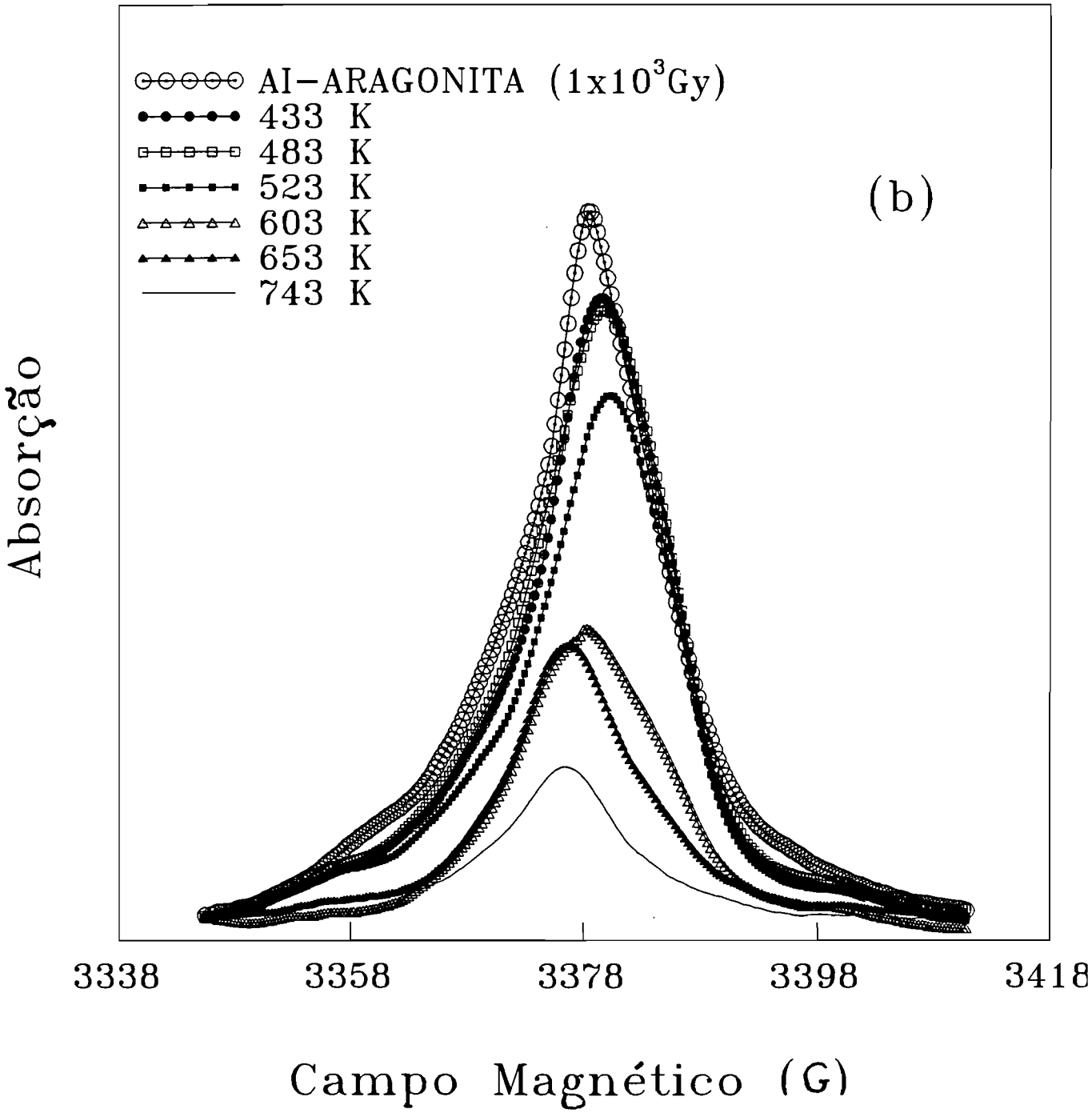


Figura 4.13 (b): Integrais dos espectros de RSE da figura 4.13(a).

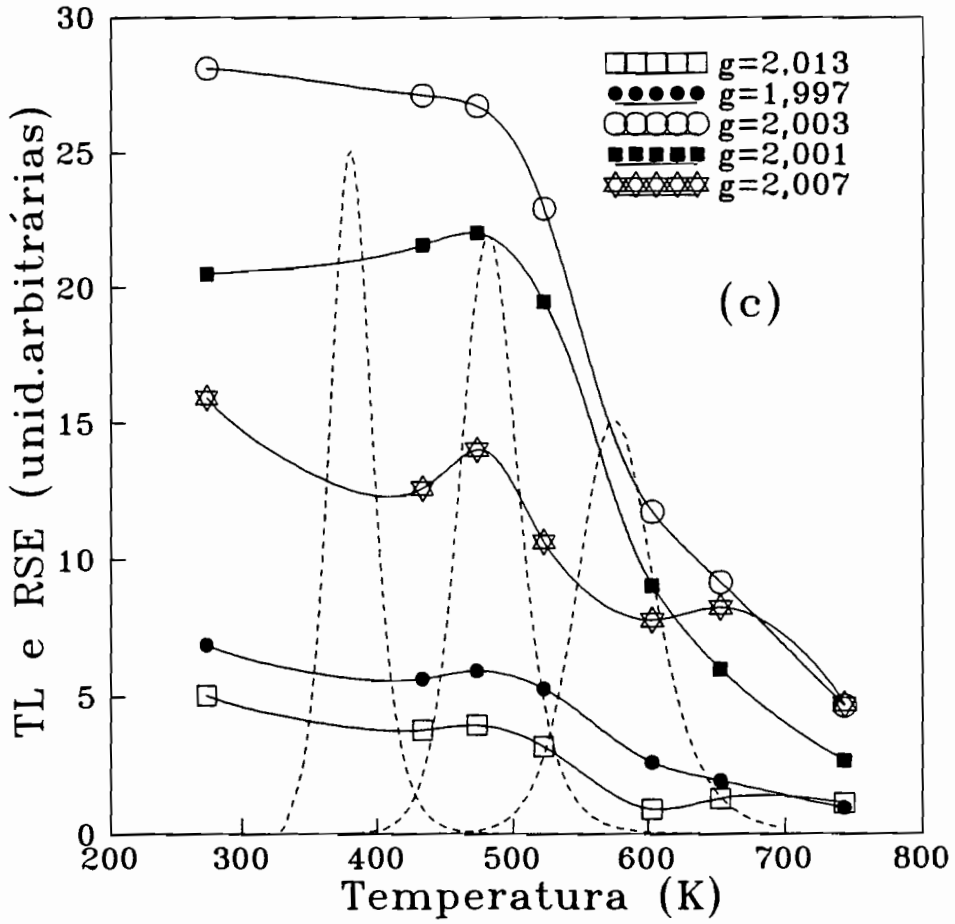


Figura 4.14(c):Decaimento térmico dos sinais de RSE da AI-ARAGONITA e curva de emissão teórica (modelo da cinética de segunda ordem) da AI-ARAGONITA.

4.2.4 -ANÁLISE DO COMPORTAMENTO DOS SINAIS QUANTO A IRRADIAÇÕES COM RADIAÇÃO -γ.

A figura 4.15 mostra o crescimento das formas de linha da I-ARAGONITA em função da irradiação; o comportamento dos cincos sinais escolhidos na seção anterior foram analisados; a partir dessa análise obtivemos as figuras 4.16(a) e (b).

A equação (65) foi utilizada para ajustar as curvas da figura 4.16(a). Para o sinal g = 2,007 a equação que melhor interpolou a curva foi:

$I(D) = 3300\,[1 - \exp(-2{,}24 \times 10^{-3}\,(D + 110)]$ e

para g = 2,013 encontramos:

$I(D) = 600\,[1 - \exp(1{,}97\ 10^{-3}\,(D + 140)]$; assim encontramos um valor aproximado de $DA = (1{,}25 - 0{,}20) \times 10^2$ **Gy**.

A figura 4.16(b) mostra o crescimento dos demais sinais, que não pode ser ajustado por nenhuma equação "conhecida". Até a dose de 250 Gy, aproximadamente, eles tiveram uma queda no seu crescimento aumentando a seguir para doses mais altas, este estranho comportamento talvez seja devido à presença constante do centro CO_2^- nesses sinais, visto que este não se encontra nos dois sinais citados no parágrafo acima.

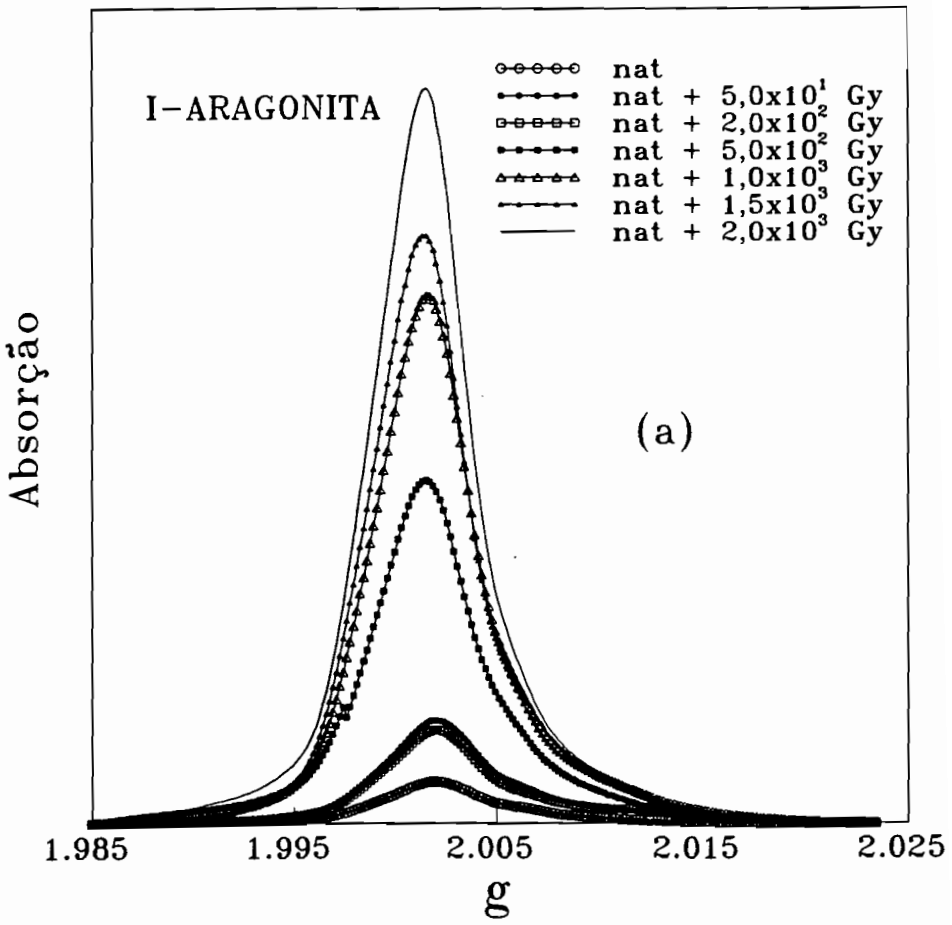


Figura 4.15: Integrais dos espectros de RSE da I-ARAGONITA irradiadas com crescentes doses de radiação -γ.

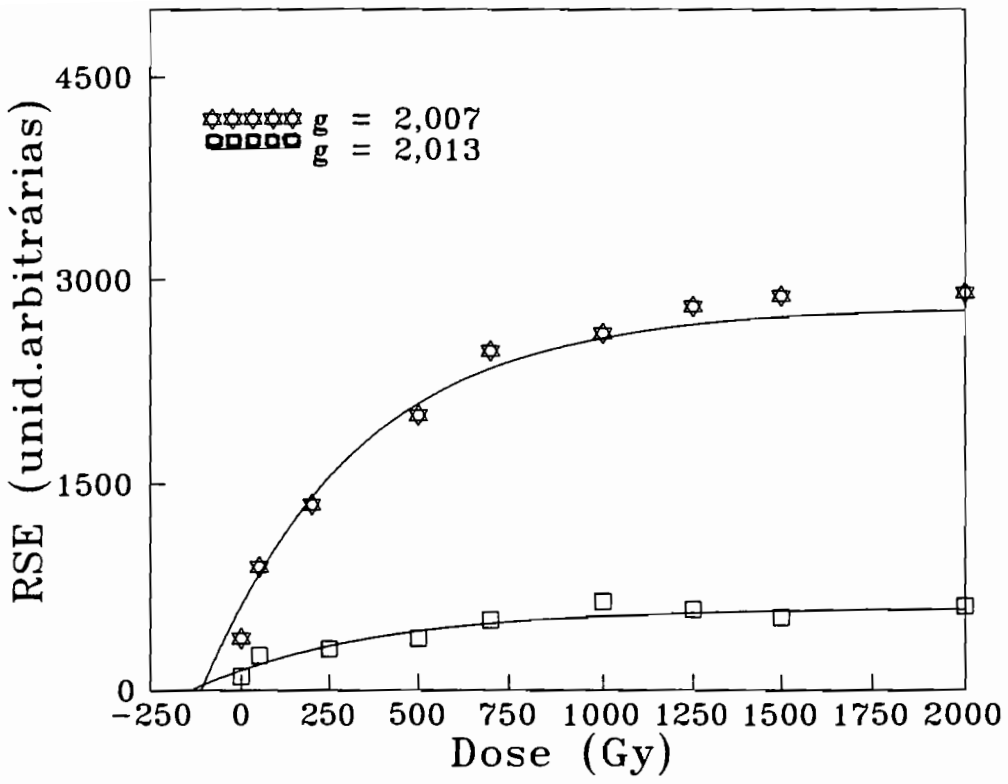


Figura 4.16: (a) ajuste teórico das intensidades dos sinais de RSE da I-ARAGONITA em função de crescentes doses de radiação - γ, g = 2,007 ajustado por
$I(D) = 2800\ [1 - \exp(-2{,}24 \times 10^{-3}\ (D + 110)]$ e g= 2,013 por
$I(D) = 600\ [1 \exp(-1{,}97 \times 10^{-3}\ (D + 140)]$.

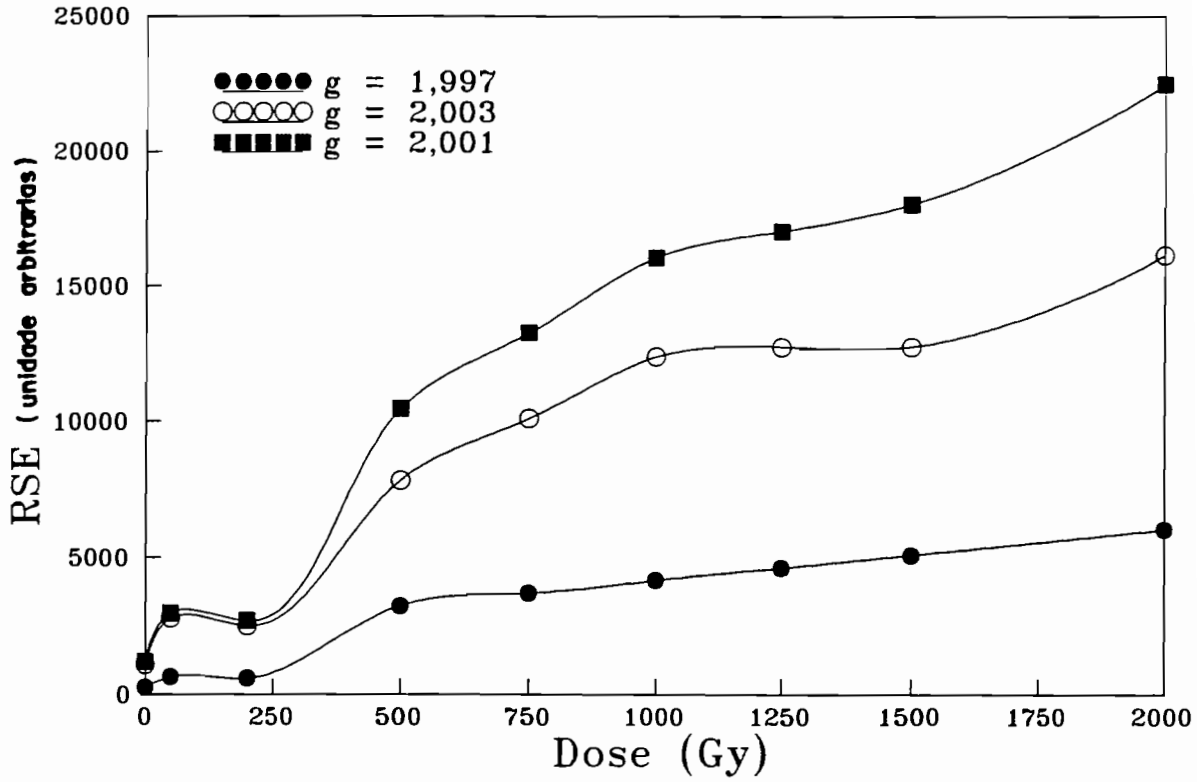


Figura 4.16 (b): Intensidade dos sinais de RSE da I-ARAGONITA (g=1,997, 2,003, 2,001) em função de crescentes doses de radiação - γ.

CAPÍTULO 5. CONCLUSÃO

5.1 - TERMOLUMINESCÊNCIA.

As curvas de emissão de N-ARAGONITA e de I-ARAGONITA são distintas das AI-ARAGONITA, no que se refere ao pico de 489 K, que aparece nas amostras de AI-ARAGONITA e não nas de N- e I-ARAGONITA. O recozimento em 653 K parece recuperar as armadilhas que dão origem ao pico de 489 K, armadilhas estas que foram identificadas como centros de buracos Pb^{3+} e CO_2^-; se esses centros são de recombinação ou armadilhas de cargas antes do aquecimento não pode ser verificado. A análise dos espectrosde emissão da luz TL poderia esclarecer esse ponto.

Sabe-se, por outro lado, que aquecimento da aragonita em 673 K induz uma mudança de fase na $CaCO_3$, passando da estrutura de aragonita para a da calcita. O aquecimento em 653 K pode provocar alguma mudança que dê origem à recuperação das armadilhas responsáveis pelo pico de 489 K.

Há indicação de que a estalagmite/estalactite se cristaliza em aragonita, mas, no decorrer de centenas de milhares de anos geológicos, muda para calcita, sem elevação de temperatura, mas possívelmente sob prerssão ou algum outro fator não esclarecido. De qualquer modo, as condiçmes vizinhas dessa mudança de fase (como aquecimento em 653K) podem influir, a ponto de o pico observado em AI-ARAGONITA não ser detectado em N- ou I-ARAGONITA.

E quanto ao pico de 406 K encontrado em I-ARAGONITA e o de 384 K em AI-ARAGONITA? Pensou-se, inicialmente, tratar-se de um mesmo centro. A análise teórica da curva de emissão experimental de amostras de AI-ARAGONITA, usando o modelo de Garlick e Gibson, figura 4.6 (c) e figura 4.7(c), mostra que o pico em 384 K é composto de dois, um em 380 K e outro em 415 K. Este segundo de altura muito pequena. A existência deste pico é que dá o valor irreal de μ_g do "pico de 384 K" (tabela 4.1). Isto parece indicar que as armadilhas que dão origem ao pico de 384 K só aparecem após recozimento das amostras em 380 C, como o pico de 489 K. Além disso, o resultado mostra que o pico de 380 K cresce mais rapidamente com a dose de radiação , do que o pico de 415 K. A análise desse crescimento com a dose não foi feita para os dois picos separadamente.

O decaimento isotérmico de um cristal termoluminescente pode ser descrito, convenientemente, por uma "meia-vida", se o processo obedece à

cinética de primeira ordem. O conceito de meia-vida não pode ser aplicado à cinética de ordem diferente da primeira (cf. McKeever, 1985. pg 103), pois ele requer um decaimento exponencial. A meia-vida $\tau_{1/2}$, dada por:

$$\tau_{1/2} = \frac{\ln(2)}{s \exp\left(-E / kT\right)},$$

depende não só de E e T, mas, criticamente de s. Assim, se houver uma superposição de dois picos de primeira ordem, com os parâmetros (E_1, s_1) e (E_2, s_2), respectivamente. Se por exemplo: $E_1 = 0{,}80$ eV, $s_1 = 10$ s, $E_2 = 0{,}979$ eV e $s_2 = 10$ s ,é possível mostrar que em 150K de temperatura de decaimento isotérmico, o pico 2 decai mais rápido; em 300 K, os dois picos têm a mesma meia-vida, mas, em 350 K, o pico 1 decai mais radpidamente (McKeever, 1985). Essa inversão ocorre devido aos valores de s.

McKeever afirma, ainda, que efeitos mais estranhos ocorrem quando a cinética é de ordem diferente de primeira, pois o processo depende agora, não só de E e s, mas também da população inicial de n das armadilhas. A tabela 4.1 mostra que todos os picos, exceto o de 384 K, obedecem a cinética de segunda ordem. A separação desse pico em um pico de 380 K, propriamente dito, e um outro de 415 K, permite afirmar que esses dois picos obedecem, também, à cinética de segunda ordem. Voltamos, por isso, à equação (15), cuja solução é a equação (75), que foi utilizada para ajustar os dados experimentais de decaimento à temperatura ambiente dos picos 380 e 415 K, figura 4.3.

O inesperado aconteceu com os picos de 489 K (216 C) e 591 K (318 C), supostos bastante estáveis em temperatura de 20-30^{0}C. Eles apresentaram um decaimento espontâneo ("fading") considerável, dentro de 700 horas. Essas medidas devem ser completadas, estendendo-as a um tempo muito mais longo, se for necessário até 180 dias. Espera-se então que o decaimento espontâneo cesse, do contrário, nenhum desses picos poderá ser usado nem para a datação e nem na dosimetria de rotina.

Esse "fading", chamado anômalo, foi observado por Wintle, 1973 na lava vulcânica, na fluorapatita, zircônio e outros minerais, por Schulman et al, 1969 em CaF_2 :Mn, por Visocekas et al, 1976 em calcita (de modo moderado), etc. Mikhailov, 1971 propôs um modelo de tunelamento, segundo o qual, um elétron, numa armadilha de profundidade E_0 e separado de um centro de

carga positiva (buraco, p.ex.), por uma distância r, se recombina por tunelamento através da barreira de potencial, emitindo luz TL, cuja intensidade é, em geral, dada por

$$I(t) = t^{-1}$$

O decaimento linear com t dos picos de 384 K e de 591 K, pelo menos até 700 horas, indica que o "fading" não é devido ao efeito túnel. Nenhum outro cristal tem apresentado um comportamento similar e, não sabemos, ainda, o mecanismo desse "fading".

A tabela 4.2 de valores de *E* e *s* para diferentes picos TL, bem como a figura 4.5 mostram que, exceto para o pico de 384 K, para o qual, o método da Forma de Pico dá um valor baixo de *E*, há uma razoável concordância, admitindo uma cinética de segunda ordem. Se a cinética for de primeira ordem, sistematicamente os valores de *E* são baixos.

A tabela 4.3 mostra um tempo de vida da ordem de 10 anos para o pico de 480 K, indicando que este pico não pode ser usado para datação da estalactite/estalagmite. O pico de 590 K, por outro lado, tem um tempo de vida superior a 10^6 anos, portanto utilizável na datação geológica.

Takatohi, 1988, não encontrou na calcita a supralinearidade observada na maioria dos cristais termoluminescentes. Além disso seus resultados mostraram que a resposta TL entra em saturação na região de $5x10^4$ Gy e mesmo para uma dose de 10^6 Gy, a resposta TL não decresce, como acontece em muitos dos cristais.

Semelhante comportamento foi observado nas amostras de AI-aragonita. Entretanto quanto mais alta a temperatura do pico, mais baixa é a dose de saturação: para o pico de 591 K, em torno de 100 Gy, para o pico de 489 K, 300 Gy e para o pico de 384 K, em 1000 Gy aparentemente ainda não começou a saturação. Este fato é inconveniente para a datação geológica, pois, 100 Gy limita a datação a 10 anos, por outro lado observamos que o pico de 595 K da I-ARAGONITA (figura 4.10) cresce com uma taxa lenta no começo até 600 Gy, e aumenta sua intensidade logo após saturando a uma dose de 1500Gy aproximadamente, entendemos por estes dados que o pico de 590/595K cresce em etapas, com intervalo de doses no qual não apresenta crescimento do sinal. Kristianpoller e Aitken, 1982 observou um pico de 580 K em amostras de conchas de aragonita e concluiu que este pico tinha a mesma intensidade tanto em amostras novas como em amostras antigas, por nossos dados podemos concluir que eles observaram amostras com doses dentro do intervalo em que

este pico permanece constante. Este tipo de comportamento ainda não foi observado na literatura.

Em uma primeira tentativa o crescimento do pico de 595K em função da dose foi ajustado pela equação (65) e a partir deste ajuste obtivemos uma $DA=6x10^{2}$ Gy, assim a primeira estimativa do valor da idade da amostra foi de ***I=4x10^6anos***, usando a taxa de dose anual de radiação natural $D = 1,6 \times 10^{-4}$ Gy.

5.2 - RESSONÂNCIA DO SPIN ELETRÔNICO

Os sinais identificados nesta amostra foram g = 1,998, 2,002, 2,003, 2,005, 2,007, 2,016, que podem ser atribuídos aos centros CO_3^-, CO_3^{3-}, CO_2^- e Pb^{3+}. O tratamento térmico descrito anteriormente e subsequente irradiação induziu o crescimento dos centros de buraco CO_3^- e Pb^{3+}.

As curvas de crescimento dos sinais com g = 2,007 e 2,013 quanto à irradiação foram ajustadas segundo a equação (65) e forneceram uma dose acumulada de 2×10^2 Gy, aproximadamente. Assim o valor da idade é de ***I=1x10^6anos.***

A análise do decaimento térmico dos sinais demonstrou que o centro Pb^{3+} é o menos estável ao aumento da temperatura.

5.3 - CORRELAÇÃO ENTRE TL E RSE.

Comparando as curvas de emissão TL e os espectros de RSE das amostras I-ARAGONITA e AI-ARAGONITA, concluímos que o pico 493 K da AI-ARAGONITA poderá estar relacionado com os centros CO_3^- e Pb^{3+}, visto que o tratamento térmico e subsequente irradiação induziu o crescimento dos mesmos.

Um modelo teórico qualitativo que explica o mecanismo da TL em calcitas irradiadas com raios - X foi proposto por Calderón et al, 1984, este aplicado ao caso da aragonita poderá esclarecer alguns fatos. Neste modelo os centros CO_3^{3-} e o Mn^{3+} seriam os responsáveis pela TL, o elétron capturado no centro CO_3^{3-} se moveria com o aumento da temperatura, podendo ser capturado novamente em CO_3^{2-} e a seguir recombinando-se com um centro no caso Mn^{3+}.

$$CO_3^{3-} + Mn^{3+} \Rightarrow \left(CO_3^{2-}\right)^* + \left(Mn^{3+} + e^-\right) \Rightarrow CO_3^{2-} + h\nu_{in} + Mn^{2+} + h\nu_{imp}$$

Aplicado à aragonita temos que o centro de buraco (ou centro de recombinação) seria o Pb^{3+} ou o CO_2^-. Quando a temperatura aumenta o elétron oriundo de um centro de elétron (ou centro TL) (CO_2^- , CO_3^{3-}) se moveria sendo recapturado por um íon CO_3^{2-} vizinho, podendo sair novamente e ser recapturado pelo próximo CO_3^{2-} ou se recombinar com um centro de recombinação (Pb^{3+},CO_3^-). Como verificamos que o mecanismo da TL da aragonita segue a cinética da segunda ordem, concluimos que a probabilidade do elétron de ser recapturado por um CO_3^{2-} ou de se recombinar com um centro de recombinação (Pb^{3+}, CO_3^-) é a mesma.

A partir da figura 4.11(c) e levando em conta as curvas de emissão da N-ARAGONITA e I-ARAGONITA, relacionamos os picos TL com os possíveis centros de RSE. Os centros que decairam na região dos picos de temperatura mais baixa (380, 450 e 415 K) foram os centros Pb^{3+}, CO_2^- e CO_3^-. No intervalo de temperatura do pico de 480 K todos os centros decairam, assim todos podem ser responsáveis pelo aparecimento deste pico. Na região de temperatura do último pico de 595 K foram os centros CO_3^{3-}, CO_2^-.

Apenas o último pico não está relacionado com o centro Pb^{3+}, neste caso o centro de CO_3^- faria o papel do centro de recombinação TL. Este fato talvez explique o porquê da diferença encontrada no valor da idade determinada por TL e RSE. Pois na determinação da *DA* por TL utilizamos o pico de 595 K (figura 4.6), que não está relacionado com os centros Pb^{3+} e CO_3^- utilizados na determinação da *DA* por RSE (figura 4.12(b)). Como os centros Pb^{3+} e CO_3^- estão relacionados com picos de mais baixa temperatura a idade fornecida por eles talvez deva sofrer alguma correção, que não será abordada aqui e fará parte de um projeto futuro.

O uso da aragonita para a datação por RSE já está sendo amplamente utilizado, como foi dito no capítulo 1. Por outro lado na datação por TL ela ainda não é utilizada pelos pesquisadores da área, através de nossos resultados experimentais ela poderá ser utilizada sem restriçmes, se um modelo quantitativo sobre a TL da aragonita for elaborado.

UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO
SERVIÇO DE BIBLIOTECA E INFORMAÇÃO
2116 e.1
INSTITUTO DE FÍSICA

PROJETOS FUTUROS

Pretendemos elaborar o seguinte estudo complementar:

- determinar os valores de g monocristais de aragonita e comparar com os encontrados em policristais de aragonita;
- estudo sistemático da mudança de fase aragonita-calcita com medidas de TL e RSE;
- elaboração de um modelo quantitativo para o mecanismo de emissão da TL da aragonita;
- estudo comparativo da TL e RSE de amostras de fósseis de conchas marinhas de aragonita, dependência com a concentração de Sb;
- medidas de TL e RSE com amostras irradiadas com césio. dependência energética;
- medidas de TL e RSE com amostras irradiadas à baixas doses.

APÊNDICE A

```
10 CLS
20 PRINT "EMISSAO TL"
30 PRINT "AQUECIMENTO HIPERBOLICO"
40 DIM I2(500):DIM X(500):DIM T(500):DIM Q(500):DIM I(500)
50 INPUT "E="; E
60 INPUT "TM ( C)="; TM
70 TMM=TM+273
80 K=.0000863
90 INPUT "IM="; IM
100 INPUT "CINETICA DE 1A OU 2A ORDEM (1 ou 2)="; S$
110 IF S$="2" THEN 200
120    FOR N=1 TO 69
130    Q(N)=(1/353.96)-7.32E-06*2.4*N
140    T(N)=1/Q(N):PRINT"T("N")=";T(N)
150    X(N)=(E/K)*(1/TMM-1/T(N))
160    IF X(N)<0 THEN X(N)=-X(N):PRINT"X("T(N)")=";X(N)
170    I(N)=IM*EXP(1+X(N)-EXP(X(N)))
180    PRINT "I("T(N)")="; I(N)   "T="; T(N)
190    NEXT N:GOTO 280
200      FOR N=1 TO 69
210      Q(N)=(1/370.12)-7.32E-06*2.4*N
220      T(N)=1/Q(N):'PRINT"T("N")=";T(N)
230      X(N)=(E/K)*(1/TMM-1/T(N))
240      IF X(N)<0 THEN X(N)=-X(N):'pRINT"X("T(N)")=";X(N)
250      I2(N)=IM*4*EXP(X(N))/((1+EXP(X(N)))*(1+EXP(X(N))))
260      PRINT "I2("N")="; I2(N)   "T="; T(N)
270      NEXT N:GOTO 390
280 INPUT "NOME DO ARQUIVO CINETICA DE PRIMEIRA ORDEM="; F$
290 INPUT "COMENTARIO="; M$
300 FF$="a:"+F$+".DAT"
310 OPEN "O",#1,FF$
320 PRINT #1,F$;",";M$
330    FOR N=1 TO 100
340    Q(N)=(1/353.96)-7.32E-06*2.4*N
350    T(N)=1/Q(N)
360    PRINT #1,T(N);I(N)
370    NEXT N
380 CLOSE #1 :GOTO 500
390 INPUT "NOME DO ARQUIVO CINETICA DE SEGUNDA ORDEM="; F$
400 INPUT "COMENTARIO="; M$
410 FF$="a:"+F$+".DAT"
420 OPEN "O",#1,FF$
430 PRINT #1,F$;",";M$
440   FOR N=1 TO 100
450   Q(N)=(1/370.12)-7.32E-06*2.4*N
460   T(N)=1/Q(N)
470   PRINT #1,T(N);I2(N)
480   NEXT N
490 CLOSE #1
500 END
```

```
5 DIM I(1000)
10 CLS
20 PRINT "CURVA DE EMISSAO TL - 2@ CINETICA"
30 PRINT " AQUECIMENTO LINEAR"
50 INPUT"E=";E
60 INPUT"s=";S
70 INPUT"TAXA DE AQUECIMENTO=";B
80 K=.0000863
90    FOR T=335.05 TO 700! STEP 2.39
100   F=1:G=0
110    FOR N=1 TO 30
120    F=F*N
130    M=(((K*T)/E)^N)*((-1)^(N-1))
140    G=G+(F*M)
150    NEXT N
160  A=E/(K*T)
170  I(T)= (S*EXP(-A))*(1+((S/B)*T*EXP(-A)*G))^(-2)
180  PRINT "I("T")=";I(T)
190  NEXT T
200 INPUT"voce quer salvar os dados =";G$
210 IF G$="N" OR G$="n" THEN 310
212 '
215 REM SALVA ARQUIVO DE DADOS
220   INPUT"NOME DO ARQUIVO=";F$
230   INPUT"OBSERVACAO=";M$
240   FF$="B:"+F$+".DAT"
250   OPEN "O",#1,FF$
260   PRINT #1,F$;",";M$
270    FOR T=335.05 TO 700! STEP 2.39
275  ' R=T-273
280    PRINT #1,T;I(T)
285    NEXT T
286 '
300 CLOSE #1
310 INPUT"VOCE QUER FAZER DE NOVO=";L$
320 IF L$="S" OR L$="s" THEN 10
330 END
```

```
10 CLS
20 PRINT "*********************************************"
30 PRINT "***********METODO ADICIONAL******************"
40 PRINT "********COMPORTAMENTO EXPONENCIAL*************"
50 PRINT "*********************************************"
60 PRINT : PRINT
70 DIM I(500): DIM D(500): DIM E(500): DIM W(500): DIM WW(500)
80 INPUT "NUMERO DE PONTO="; N
90    FOR J = 1 TO N
100 READ D(J): PRINT "D("; J; ")="; D(J)
110 NEXT J
120 PRINT : PRINT
130 FOR J = 1 TO N
140 READ E(J): PRINT "E("; J; ")="; E(J)
150 NEXT J
160 INPUT "INTENSIDADE DE SATURACAO="; A
170 INPUT "TAXA DE CRESCIMENTO="; B
180 INPUT "DOSE ACUMULADA="; C
190 INPUT "EPS (LIMIAR DE AJUSTE)="; EPS
200 PRINT : PRINT
205 IF C = 0 THEN GOTO 501
210 IO = 0
220 FOR BB = B TO (B + 100000) STEP .0000005
230      FOR CC = C TO C + 3000 STEP 10
240        FOR J = 1 TO N
250        I(J) = A * (1 - EXP(-BB * (D(J) + CC)))
260    REM    PRINT "I("; J; ")="; I(J)
270        W(J) = I(J) - E(J): IF W(J) < 0 THEN W(J) = -W(J)
275        IO = IO + W(J)
          IF J = N THEN PRINT "IO="; IO
          IF J = N AND IO < EPS THEN 500
          IF J = N AND IO > EPS THEN IO = 0
300      NEXT J
400     NEXT CC
410 NEXT BB: GOTO 700
500 PRINT USING "B=####.###E^^^"; BB
     PRINT "C="; CC: PRINT "EPS="; IO: GOTO 510
501 IO = 0
502 FOR BB = B TO (B + 100000) STEP .0000005#
         FOR J = 1 TO N
503 I(J) = A * (1 - EXP(-BB * D(J)))
504 W(J) = I(J) - E(J): IF W(J) < 0 THEN W(J) = -W(J)
505 IO = IO + W(J)
    IF J = N THEN PRINT "IO="; IO
    IF J = N AND IO < EPS THEN 500
    IF J = N AND IO > EPS THEN IO = 0
         NEXT J
508 NEXT BB: GOTO 700
```

```
510 INPUT "VOCE QUER SALVAR OS DADOS="; G$
520 IF G$ = "N" OR G$ = "n" THEN 620
530 INPUT "NOME DO ARQUIVO="; F$
540 INPUT "OBSERVACAO="; M$
550 FF$ = "A:" + F$ + ".DAT"
560 OPEN "o", #1, FF$
570 PRINT #1, F$; ","; M$
580 FOR J = 1 TO N
590 PRINT #1, D(J); I(J)
600 NEXT J
610 CLOSE #1
620 INPUT "VOCE QUER REFAZER="; R$
630 IF R$ = "S" OR R$ = "s" THEN 80
640 GOTO 800
700 PRINT "PROBLEMA SEM SOLUCAO TENTE OUTRA ALTERNATIVA": GOTO 620
800 END
900 DATA
910 DATA
```

```
10 CLS
20 PRINT "*****************************************************"
30 PRINT "*******************COMPETICAO DE ARMADILHAS*********"
40 PRINT " ****************************************************"
50 PRINT : PRINT
60 DIM J(500): DIM D(500): DIM E(50): DIM I(500)
65 DIM W(500): DIM WW(500): DIM Z(500): DIM X(500)
70 INPUT "QUANTIDADE DE PONTOS="; N
80  FOR J = 1 TO N
90 READ D(J): PRINT "D("; J; ")="; D(J)
100 NEXT J
110 PRINT : PRINT
120 FOR J = 1 TO N
130 READ E(J): PRINT "E("; J; ")="; E(J)
140 NEXT J
145 INPUT "CONCE.DE ARMAD. G="; G
150 INPUT "PROB.ARMAD. A="; A
160 INPUT "CONCE.DE ARMAD.COMPETI. F="; F
170 INPUT " PROB.ARMAD.COMPETI. B="; B
180 INPUT " DOSE ACUMULDA="; C
190 INPUT "LIMIAR DE AJUSTE EPS="; EPS
200 IF C = 0 THEN 400

IO = 0
    FOR CC = C TO (C + 2 * C) STEP C / 10
205 FOR GG = G TO (G + 2 * G) STEP G / 10
210  FOR AA = A TO (A + 2 * A) STEP A / 10
220   FOR BB = B TO (B + 2 * B) STEP B / 10
230    FOR FF = F TO (F + 2 * F) STEP F / 10
250      FOR J = 1 TO N
         X(J) = 1 - EXP(-AA * (CC + D(J)))

         Z(J) = 1 - EXP(-BB * (CC + D(J)))
         I(J) = GG * (X(J) - FF * Z(J))
270      W(J) = I(J) - E(J): IF W(J) < 0 THEN W(J) = -W(J)
280      IO = IO + W(J)
290      IF J = N THEN PRINT "IO="; IO
300      IF J = N AND IO < EPS THEN 510
         IF J = N THEN IO = 0
310      NEXT J
330    NEXT FF
340   NEXT BB
350  NEXT AA
360 NEXT GG
365 NEXT CC: GOTO 1000
400 REM ****************************************************
```

```
    IO = 0
410 FOR GG = G TO (G + 2 * G) STEP G / 10
420  FOR AA = A TO (A + 2 * A) STEP A / 10
430   FOR BB = B TO (B + 2 * B) STEP B / 10
440    FOR FF = F TO (F + 2 * F) STEP F / 10
450     FOR J = 1 TO N
460     X(J) = 1 - EXP(-AA * D(J))
        Z(J) = 1 - EXP(-BB * D(J))
        I(J) = GG * (X(J) - FF * Z(J))
470     W(J) = I(J) - E(J): IF W(J) < 0 THEN W(J) = -W(J)
480     IO = IO + W(J)
        IF J = N THEN PRINT "IO="; IO
      IF J = N THEN PRINT : PRINT
        IF J = N AND IO < EPS THEN 510
        IF J = N THEN IO = 0
        NEXT J
      NEXT FF
    NEXT BB
   NEXT AA
  NEXT GG: GOTO 1000
500 REM*****************************************************
510 PRINT USING " G=###.######"; GG
520 PRINT USING " A=###.######"; AA
530 PRINT USING " F=###.######"; FF
540 PRINT USING " B=###.######"; BB
550 PRINT "C="; CC
560 PRINT "EPS="; IO
570 PRINT : PRINT
580 INPUT "VOCE QUER SALVAR OS DADOS="; S$
590 IF S$ = "n" OR S$ = "N" THEN 1100
    INPUT "NOME DO ARQUIVO="; F$
    INPUT "OBSERVACAO="; M$
    FF$ = "A:" + F$ + ".DAT"
    OPEN "O", #1, FF$
    PRINT #1, F$; ","; M$
       FOR J = 1 TO N
       PRINT #1, D(J); I(J)
       NEXT J
    CLOSE #1
600 GOTO 1100
1000 PRINT "PROBLEMA SEM SOLUCAO TENTE OUTRA ALTERNATIVA"
1100 PRINT "VOCE QUER REFAZER USANDO OS MESMOS DADOS="; V$
1101 IF V$ = "S" OR V$ = "s" THEN 145
1102 END
2000 DATA

2200 DATA
```

BIBLIOGRAFIA

AITKEN M J, TITE M S and REID J, 1964 *Thermoluminescent dating of acient ceramics* Nature 202 1032-3.

AITKEN M J, 1968 *TL dating in archaeology, in Thermoluminescence of geological materials.* ed. D J McDougall Acad. Press N Y 369

AITKEN M J, 1974 *physics and archaeology* 2nd edition Claredon Press, Oxford.

AITKEN M J, 1985(a) *Thermoluminescence dating past progress and future trends* Nucl.Tracks 10 3-6.

AITKEN M J, 1985(b) *Thermoluminescence dating* Academic Press (London).

ARENAS J S A e MATSUOKA M, 1993 *Datação de sedimentos da Ilha de Cananéia, SP e da duna de Pilão Arcado, Bahia, pelo método da Termoluminescência.* Tese de Mestrado em andamento (IFUSP).

BAILIFF I K, 1976 *Use of phototransfer for the anomalous fading of thermoluminescence* Nature 264 531-33.

BARABAS M, 1992 *The nature of the paramagnetic centres at g = 2.0057 and g = 2,0031 in marine carbonates* Nuclear Tracks Radiat Meas *20* 3 453-64.

BERGER G W and MARSHALL H, 1984 *TL behaviour of some limestone rocks.* Ancient TL 2 1-6

BRÄUNLICH P and SCHARMANN A, 1966 *Approximate solution of Schön's equations for the TL and TSC of inorganic photoconducting crystals* Phys Stat Sol 18 307.

CALDERÓN T, AGUILLAR M, JAQUE F and COY-YLL R, 1984 *Thermoluminescence from natural calcite* J Phys C: Solid State Phys 17 2027-38.

CAMERON J R, SUNTHARALINGAM N, WILSON C R and WATANABE

S, 1968 *Supralinearity of thermoluminescent phosphors Proc 2nd Conf. on Luminescence Dosimetry*, USAEC CONF - 680920, (U S Department of Commerce, Springfield) 332-40.

CASS J, KENT R S, MARSHALL S A AND ZAGER S A, 1974 *Electron spin resonance absorption spectrum of HCO_3^{2-} molecule - ions in irradiate single* - crystal calcite Journal of Magnetic Resonance 14 170-81.

CHEN R, 1969 *On the calculation of activation energies and frequency factors from glow curves* Journal of Apllied Physics 40 (2) 570-85.

CHEN R & KIRSH Y, 1981 *Analysis of thermally stimulated process* Pergamon Press (Oxford).

CHEN R, McKEEVER S W S and DURRANI S A, 1981 *Solution of the kinetic equations governing trap filling. Consequences concerning dose dependence and dose-rate effetcs* Phy Rev B24, 4931.

CHEN R, HUNTLEY D J and BERGER G W, 1983 *Analysis of thermoluminescence data dominated by second-order kinetics* Phys. Stat. Sol.(a) 79 251-61.

CHEN R, 1984 *Thermoluminescence and thermoluminescent dosimetry* ed. Yigal S. Horowitz

CHEN Y, GAO J and FENG J, 1993 *ESR dating of geyserites from intermittent geyser sites on the Tibetan plateau* Applied Radiation and Isotopes 44 (1/2) 207-13.

COY - YLL R, CALDERÓN T and AGUILLAR M, 1988 *Thermoluminescence and radioluminescence in aragonite* Mineralogy and Petrology 39 39-53.

DANIELS F, BOYD C A and SAUNDERS D F,1953 *TL as a research tool science* 117 343.

DEBENHAM N C, 1983 *Reliability of thermoluminescence dating of stalagmitic calcite* Nature 304 154-6.

DEBENHAM N C and AITKEN M J, 1984 *Thermoluminescence dating of stalagmitic calcite* Archaeometry 26 155-70.

DEBENHAM N C, 1985 *Thermoluminescence dating of loess deposition in Normandy* Ancient TL 3 9-10.

DEBENHAM N C, 1985 *Comments on extrapolation methods of dating sediments by TL* Ancient TL 3 17-20.

DEER W A, HOWIE R A and ZUSSMAN J, 1966 *An introduction to the rock - forming minerals* (Longman - London).

DESHENG L, XINGTIAN Z, ZHAOZHONG D, BIMING Y and HONG G, 1993 *A study of the clock zero of sedimentary loess for ESR dating* Applied Radiation and Isotopes 44 (1/2) 203-206.

DOWN J S, FLOWER R, STRAIN J A and TOWNSEND PD, 1985 *Thermoluminescence emission spectra of calcite and iceland spar.* Nucl. Tracks 10 581- 9.

FURUSAWA M, KASUYA M, IKEDA S and IKEYA M, 1991 *ESR imaging of minerals and its application to dating* Nucl Tracks Radiat Meas 18 (1/2) 185-8

GARLICK G F J and GIBSON A F, 1948 *The electron trap mechanism of luminescence in sulphide and silicate phosphors* Proc. R. Soc.(London) A60 574-90.

GOBRECHT H and HOFMANN D, 1966, *Spectroscopy of traps by fractional glow technique* J. Phys. Chem. Solids 27 509-22.

GROGLER N, HOUTERMANS F G and STAUFFER H, 1960 *Ueber die Datierung von keramik und ziegel durch thermolumineszenz* Helvetica Physica Acta 33 595-6.

GROSSWEINER L I, 1953 *A note of the analysis of first order glow curves* J Appl Phys 24 1306.

GRÜN R, 1989 *Present status of ESR - dating* Appl. Radiat. Isot. 10 1045-55.

HALPERIN A and BRANER A A, 1960 *Evaluation of thermal activation*

energies from glow curves Physical Review 117 (3) 408-15.

HENNING G J, HERR W, WEBER E and XIROTIRIS N I, 1981 *ESR - dating of the fossil hominid cranium from Petralona cave,* Greece Nature 292 533-6.

HENNING G J, HERR W, WEBER E and XIROTIRIS N I, 1982 *Petralona cave dating controversy* Nature 299 281-2.

HENNING G J, GEYH M A and GRÜN R, 1985 *The first inter - laboratory ESR comparison project phase II: evaluation of equivalent doses (ED) of calcite* Nucl. Tracks 10 945-52.

IBERS J A & SWALEN J D, 1962 *Paramagnetic resonance line shapes and magnetic parameters of polycrystalline substances* Physical Review 127 (6) 1914- 17.

ICHIKAWA Y, 1965 *Dating of ancient ceramics by thermoluminescence* Bulletin of the Institute of Chemical Research, Kyoto University 43 1-6.

ICHIKAWA Y, HAGIHARA N, NAGATOMO T, 1982 *Dating of pyroclastic flow deposits by means of quartz inclusion method* PACT 6 409-16.

IKEYA M, 1975 *Dating a stalactite by eletron paramagnetic resonance* Nature 255, 48-50.

IKEYA M, 1976 *Natural radiation dose in Akiyoshi cavern and on Karst plateau* Helaty Physics 31 76-8.

IKEYA M, 1977 *Electron spin resonance dating and fission track detection of petralona stalagmite* Anthropos. 4 152-68.

IKEYA M & MIKI T, 1978 *Thermoluminescence and ESR dating of Akiyoshi stalactite* Japan J Appl phys 17 1703-04.

IKEYA M & MIKI T,1979 *Accumulation of atmospheric radon in calcite caves* Healty Physics 39 351-4.

IKEYA M, 1980 *ESR dating carbonates at Petralona cave* Anthropos. 7, 143-51.

IKEYA M & OHMURA K, 1981 *Dating of fossil shells with electron spin resonance* J Geol 89 247-51.

IKEYA M, MIKI T and TANAKA K, 1982 *Dating of fault by electron spin resonance on intrafault materials* Science 215 1392-93.

IKEYA M, MIKI T, TANAKA K, SAKURAMOTO Y and OHMURA K, 1983 *ESR dating of faults at Rokko and Atotsugawa* PACT 9 411-9.

IKEYA M, 1983(a) *Progress in ESR dating of fossil* PACT 9 421-31.

IKEYA M, FILHO B O and MASCARENHAS S, 1984 *ESR dating of cave deposits from Akiyoshi - dô cave in Japan and Diabo cavern in Brazil* J Speleol Soc Japan 9 58-67.

JOHNSON N M, 1939 *Thermoluminescence in contact metamorphosed limestone* J Geol. 71 596.

JONES A T, BLACKWELL and SCHWARCZ P, 1993 *Annealing and etching of coral for ESR dating* Applied Radiation and Isotopes 41 (1/2) 153-6.

KANAORI Y, TANAKA K and MIYAKOSHI K, 1985 *Further studies on the use of quartz grains from fault gouges to establish the age of faulting* Eng Geol 21 175-94.

KATZENBERGER O & WILLEMS N, 1988 *Interferences encountered in the determination of AD of mollusc samples* Quaternary Science Reviews 7 485-9.

KATZENBERGER O, DEBUYST R, CANNIRRE P, DEJEHET F, APERS D and BARABAS M, 1989 *Temperature experiments on mollusc samples an approach to ESR signal identification* Applied Radiation and Isotopes 40 1113-8.

KELLY P J & LAUBITZ, 1967 *On analysis of glow curves* Canadian Journal of Physics 45 311-21.

KELLY P, LAUBITZ M J and BRÄUNLICH P, 1971 *Exact solutions of the kinetic equations governing thermally stimulated luminescence and conductivity* Phys Rev B4 6, 1960-8.

KNEUBÜHL F K, 1960 *Line shapes for electron paramagnetic resonance signals produced by powders, glasses, and viscous liquids* The Journal of Chemical Physics 33 (4) 1074-78.

KRISTIANPOLLER N and Aitken M J, 1982 *Low temperature phototranfer studies* PACT 6 473-84.

KRONBORG C, 1983 *Preliminary results of age determination by TL of interglacial and interstadual sediments* PACT 9, 595-606.

LECH J, SLEZAK A and BPJKO I, 1984 *EPR powder spectra of low-symmetric Mn complex in aragonita lattice* Phys. Sat. sol. 126 371-80.

LEE H K and SCHWARCZ, 1993 *An experimental study of shear -induced zeroing of ESR signals in quartz* Applied Radiation and Isotopes 44 (1/2) 191-5.

LI S H and WINTLE A G, 1992 *Luminescence sensitivity change due to bleaching of sediments* Nucl Tracks Radiat Meas 20 4 567-73.

LINO C F & ALLIEVI J, 1980 *Cavernas Brasileiras*, ed. Melhoramentos.

LUSHCHIK C B, 1956 *The investigation of trapping centres in crystals by the method of thermal bleaching* Soviet Physics JETP 3 390.

MARFUNIN A S, 1979 *Spectroscopy, luminescence and radiation centers in mineral* Springer (Berlin).

MARSHALL S A and McMILLAN J A, 1968(a) *Electron spin resonance absorption spectrum of CO molecule ions associated with F ions in single - crystal calcite* The Journal of Chemical Physics 49 4887-90.

MARSHALL S A, McMILLAN J A and SERWAY R A, 1968(b) *Electron spin resonance absorption spectrum of Y - stabilized CO molecule - ion in single - crystal calcite* The Journal of Chemical Physics 48(11) 5131-7.

MARSHALL S A, MARSHALL T ,ZAGER S A and ZIMMERMAN D N, 1979 *Electron spin resonance absorption spectrum of divalent manganese in single crystal calcite* Phys Stat Sol (b) 91 275-82.

MATSUOKA M, TAKATOHI U E and WATANABE S, 1984 *TL dating of fish fossil from Brazil* Radiation Protection Dosimetry 6 185-8.

MATSUOKA M, TAKATOHI U E, TATUMI S H and WATANABE S, 1985 *ESR dating of Brazilian Fish Fossil,* Bulletin of Magnetic Resonance 9 (3) 95.

MATSUOKA M, TATUMI S H, WATANABE W. INABE K and NAKAJIMA T, 1993 *ESR and TL in quartz from a brazilian sediment* Applied Radiation and Isotopes 44 (1/2) 185-9.

MAY C E and PATRIDGE J A, 1964 *TL kinetics of alpha irradiated alkali halides* J Chem Phys 40 1401.

McKEEVER S W S, 1985 *Thermoluminescence of solids,* Cambridge University press.

McMILLAN J A, 1975 *Paramagnetismo electronico* The General Secretary of the Organization of American States (Washington).

MAZESS R B & ZIMMERMAN D W, 1966 *Pottery dating from thermoluminescence* Science 152 347-8.

MEDLIN W L, 1959 *Thermoluminescent Properties of calcite* The Journal of Chemical Physics 30 451-8.

MEDLIN W L, 1963 *Emission centers in thermoluminescent calcite, dolomite, magnesite, aragonite and anhydrite* Journal of the Optical Society of America 53 (11) 1276-85.

MEDLIN W L, 1964 *Trapping centers in thermoluminescent calcite* Physical Review 135 1771-9.

MEDLIN W L, 1967 *Color center growth curves in calcite* J Phys Chem Solids 28 1725-33.

MEJDAHL V, 1969 *Thermoluminescence dating of ancient danish ceramics* Archaeometry 11 99-104.

MEJDAHL V and WINTLER-NIELSEN M, 1982 TL dating based on feldspar inclusions PACT 6 426-37.

MEJDAHL V, 1983 *Feldspar inclusion dating of ceramics and burnt stones* PACT 9 351-64.

MEJDAHL V, 1985 *Thermoluminescence dating of loess deposition in Normandy* Ancient TL 3 14-6.

MIKI T and KAI A, 1990 *Rotating CO_2^- centers in coral and related materials* Jpn J Appl Phys 29 2191-92.

MIKI Tand KAI A, 1991 *Thermal annealing of radiacals in aragonitic $CaCO_3$ and $CaHPO_4 \cdot 2H_2O$* Jpn J Appl Phys 30 404-10.

MIKI T, KAI A and MURATA T, 1993 *Radiatio-induced in Sulfite-Doped $CaCO_3$* Applied Radiation and Isotopes 44 (1/2) 315-19.

MIYAMOTO M e WATANABE S, 1975 *Datação de peças arqueológicas pelo método da TL* Anais da Academia Bras. Ciências 47(2) 197.

MOLODKOV A, 1988 ESR *dating of quaternary shells: recent advances* Quaternary Science Reviews 7 477-84.

MOLODKOV A, 1993 *ESR-Dating of non-marine mollusc shells* Applied Radiation Isotopes 44 (1/2) 145-8.

MOTT N F and GURNEY R W, 1940 *Ionic crytals* Oxford at the Claredon Press.

MURATA T, KAI A and MIKI T, 1993 *Hydration Effects on CO_2^- radicals in calcium carbonates and hydroxyapatite* Applied Radiation and Isotopes 44 (1/2) 305-9.

NAGATOMO T, ICHIKAWA and HOSHII M, 1991 *Thermoluminescence dosimetry of gamma rays using ceramic samples from Hiroshima and Nagasaki: a comparison with DS86 estimates* J Radiat Res Supplement 48-57.

NAKAZATO H, SHIMOKAWA K and IMAI N, 1993 *ESR dating for pleistocene shell fossils and value of annual dose* Applied Radiation and Isotopes 44 (1/2) 167-73.

NAMBI K S V, 1985(a) *Comments on TL age underestimates of stalagmitic calcite* Ancient TL 3 5-8.

NAMBI K S V, 1985(b)*Scope of electron spin resonance in thermally stimulated luminescence studies and in chronological applications* Nucl Tracks 10 113-31.

NINAGAWA K, 1987 *Thermoluminescence dating of fossil calcite shells*, Japanese Journal of Applied Physics 26 n- 12 2127-33.

NINAGAWA K, YAMAMOTO I, YAMASHITA Y, WADA T, SAKAI H and FUJI S, 1985 *Comparison of ESR with TL for fossil calcite shells* ESR Dating Dosimetry (IONICS, Tokyo) 105-14.

PAKE G E, 1948 *Nuclear resonance absorption in hydrated crystal fine struture of the proton line* 16 (4) 327-36.

PRESCOTT JR and STEPHAN L G,1982 *The contribution of cosmic radiation to the environmental dose for thermoluminescent dating latitude, altitude and depth dependences* PACT 6 17-25.

PRETTI W L and WATANABE S, 1984 *Estudo das propriedades da termoluminescência da calcita natural e suas aplicações em geocronologia*, Dissertação de Mestrado IFUSP.

RADTKE U, MANGINI A and GRÜN R, 1985 *ESR dating of marine fossil shells* Nucl. Tracks 10 (4-6) 879-84.

RALPH E K & HAN M C, 1966 *Dating of pottery by thermoluminescence* Nature 210 245-7.

RANDALL J T and WILKINS M H F, 1945 *The phosphorescence of various solids* Proc Roy Soc (London) A184 347.

RENDELL H M, STEER D C, TOWSEND P D and WINTLE A G, 1985 *The emission spectra of TL from obsidian* Nucl Tracks 10 591-600.

SCHULMAN J H, GINTHER R J, GORBICS S G, NASH A E, WEST E J and ATTIX F H, 1969 *Anomalous fading of CaF_2:Mn TL dosimeters* J Appl Rad and Isotopes 20 523.

SERWAY R A and MARSHALL S A, 1967(a) *Electron spin resonance absorption spectrum of orthorhombic CO_3^- molecule - ions in irradiated single crystal calcite* J Chem Phys 47 868-9.

SERWAY R A and MARSHALL S A, 1967(b), *Electron spin resonance absorption spectra of CO and CO molecule - ions in irradiated single - crystal calcite* The journal of Chem Phys 46 (5) 1949-52.

SKINNER A F, 1983 *Overestimate of stalagmitic calcite ESR dates due to laboratory heating* Nature 304 152-4.

SKINNER A F, 1985 *Comparison of ESR and Th / U ages in fossil aragonitic corals* ESR Dating and Dosimetry (Ed. IONICS, Tokyo) 135-8.

SKINNER A F, 1989 *ESR dosimetry and dating in aragonitic mollusks* Applied Radiation and Isopes 40 (10-12) 1081-85.

SKINNER A F and MIRECKI J, 1993 *ESR dating of molluscs - is it only a "shell game"?* Applied Radiation Isopes 40 (1/2) 139-43.

SL'EZAK A, LECH J and BÓJKO I, 1979 *Electron paramagnetic resonance of Mn ions in aragonite single crystals* Phys Stat Sol (a) 54 7559.

STAMMERS K, 1979 *An electronic temperature controller for hyperbolic glow curves* J Phys E: Sci Instrum 12 637-9.

SUNTA C M, 1984 *A review of thermoluminescence of calcium carbonate Radiation* Protection Dosimetry 8 25-44.

SZMUK P E & WATANABE S 1971 *Dating of brazilian indian pottery by TLD* Publ. IEA n- 231.

TAKATOHI U E, 1988 *Propriedades termoluminescentes da calcita de fóssil de peixe da Bacia de Araripe CE,* Dissertação de Mestrado. Orientador: Prof. Dr. S. Watanabe (IFUSP).

TAYLOR P C, BAUGHER F J and KRIZ H M, 1975 *Magnetic resonance spectra in polycrystalline solids* Chemical Reviews 75 (2) 203-39.

TALE I, KORTOV V and POPOV V,1982 *Trap spectroscopy in alkali halides at synchronous measurements of exoelectron emission and luminescence by fractional glow technique,* Phys Stat Solid (a) 74 395- 401.

TATUMI S H, 1987 *Datação de estalagmites e estalactites da caverna do Diabo - SP, pelos metodos da dosimetria termoluminescente (DTL) e ESR* Dissertação de Mestrado. Orientador: Prof.Dr. M Matsoka (IFUSP).

TATUMI S H, BATISTA L R, WATANABE S and MATSUOKA S, 1989 *Thermoluminescence dating of calcite deposits in a brazilian cave* Nuclear Instruments and Methods in Physics Research A280 510-3.

TATUMI S H, MATSUOKA M and WATANABE S, 1992 *Parameter evaluation of thermoluminescence glow peaks in a natural dolomite* Phys Stat Sol (a) 129 k57- k60.

TATUMI S H, NAGATOMO T, MATSUOKA M and WATANABE S, 1993 *Thermoluminescence and ESR in an aragonite spleothem* J Phys D: Appl Phys 26 1-5.

TÜRETKEN N, OZER A M, KOLAT A and GÖKSU Y, 1978 *Thermoluminescence and electron spin resonance of stalactite from a cave in the southern part of Turkey* PACT 2 266-79.

VISOCEKAS R, CEVA T, MARTI C, LEFAUCHEUX F and ROBERT M C 1976 *Tunnelling processes in afterglow of calcite* Phys Stat Sol(a) 35 315.

WINTLE A G and OAKLEY K P , 1972 *Thermoluminescent dating of fired rock-crystal from Bellan Bandi Palassa Ceylon* Achaeometry 14 277- 9.

WINTLE A G, 1973 *Anomalous fading of thermoluminescence in mineral samples* Nature 245 143-4.

WINTLE A G, 1985 *Thermoluminescence dating of loess deposition in Normandy* Ancient TL 3 11-13.

WEIL J A, 1984 *A review of electron spin spectroscopy and its application to the study of paramagnetic defets in crystalline quartz* Phys Chem Minerals 10 149-65.

YOKOYAMA Y, BIRBRON R and LEGER C, 1985 *ESR dating of paleolithic calcite: fundamental studies* Nucl Tracks 10 929-36.

YUKIMITSU K & WATANABE S, 1985 *Efeito da pré - dose no quartzo e seu uso na datação arqueológica* Dissertação de Mestrado IFUSP.

ZELLER E J, 1968 *Use of electron spin resonance for measurement of natural radiation damage, in thermoluminescence of geological materials* ed McDougall D J (Academic Press, London).

ZIMMERMAN M R & ANGEL J L, 1986 *Dating and age determination of biological materials* Croom Helm Ltd (USA).

□