

UNIVERSIDADE FEDERAL DE PERNAMBUCO
CENTRO DE TECNOLOGIA E GEOCIÊNCIAS
DEPARTAMENTO DE ENERGIA NUCLEAR

PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM TECNOLOGIAS
ENERGÉTICAS E NUCLEARES (PROTEN)

**CARACTERIZAÇÃO DE FELDSPATOS PARA APLICAÇÃO
NA DATAÇÃO POR TÉCNICAS LUMINESCENTES**

SÉRGIO TORRES DE SANTANA

RECIFE – PERNAMBUCO – BRASIL

Novembro – 2011

**CARACTERIZAÇÃO DE FELDSPATOS PARA APLICAÇÃO
NA DATAÇÃO POR TÉCNICAS LUMINESCENTES**

SÉRGIO TORRES DE SANTANA

**CARACTERIZAÇÃO DE FELDSPATOS PARA APLICAÇÃO
NA DATAÇÃO POR TÉCNICAS LUMINESCENTES**

Tese submetida ao Programa de Pós-Graduação em Tecnologias Energéticas e Nucleares, do Departamento de Energia Nuclear, da Universidade Federal de Pernambuco, como parte dos requisitos para a obtenção do título de Doutor em Ciências Nucleares, área de concentração Dosimetria e Instrumentação.

Orientadora: Prof^a. Dr^a. Helen Jamil Khoury

Co-orientador: Prof. Dr. Henry Sócrates Lavalle Sullasi

RECIFE – PERNAMBUCO – BRASIL

Novembro – 2011

Catálogo na fonte
Bibliotecário: Carlos Moura, CRB4-1502 (BDEN/UFPE)

S232c Santana, Sérgio Torres de.

Caracterização de feldspatos para aplicação na datação por técnicas luminescentes. / Sérgio Torres de Santana. - Recife: O Autor, 2011.

101 f. : il., gráf. , tab.

Orientador: Prof.^a Dr.^a Helen Jamil Khoury.

Tese (Doutorado) – Universidade Federal de Pernambuco. CTG. Programa de Pós-Graduação em Tecnologias Energéticas e Nucleares, 2011.

Inclui Referências Bibliográficas.

**1. Feldspato. 2. Datação. 3. Termoluminescência.
4. LOE. I. Khoury, Helen Jamil. (orientadora). II. Título.**

539.2 CDD (21. ed.)

UFPE/BDEN/2012-002

CARACTERIZAÇÃO DE FELDSPATOS PARA APLICAÇÃO NA DATAÇÃO POR TÉCNICAS LUMINESCENTES

Sérgio Torres de Santana

APROVADO EM: 11.11.2011

ORIENTADORA: Profa. Dra. Helen Jamil Khoury

CO-ORIENTADOR: Dr. Prof. Henry Sócrates Lavalle Sullasi

COMISSÃO EXAMINADORA:

Prof. Dr. Pedro Luiz Guzzo – DEMIN/UFPE

Prof. Dr. Vinicius Saito Monteiro de Barros – DEN/UFPE

Profa. Dra. Sonia Hatsue Tatumi – FATEC/SP

Profa. Dra. Anne-Marie – Depto. Arqueologia/UFPE

Profa. Dra. Helen Jamil Khoury – DEN/UFPE

Visto e permitida a impressão

Coordenador do PROTEN/UFPE-CRCN-NE/CNEN

*Dedico este trabalho a minha querida filha Leticia, que
Deus sempre a proteja e guie o seu caminho.*

AGRADECIMENTOS

À Deus, por sempre ter iluminado minha vida.

À minha família, pelo amor, dedicação, apoio, compreensão e incentivo.

À professora Helen Khoury e ao professor Henry Lavalley, pela dedicada orientação e conselhos, que alavancaram meu crescimento pessoal e profissional.

Aos professores Anne-Marie Pessis, Clovis Hazin, Pedro Guzzo, Sandra Brito, Shigueo Watanabe, Sônia Tatumi, Vinicius Saito pelas discussões e sugestões que muito contribuíram para esse trabalho.

Aos professores Carlos Brayner, Carlos Dantas, Cari Borrás, Elmo Araújo, Francisco Brandão, Francisco Melo, Iran Silva, João Filho, Rajendra Narain, Sueldo Vita, pela amizade e atenção dispensada sempre que precisei.

Aos amigos e funcionários do Grupo de Dosimetria e Instrumentação Nuclear (DOIN) pelo apoio, paciência, por viabilizar as irradiações e medidas, dentre outras ajudas que foram indispensáveis para a realização deste trabalho.

Ao CNPq pela concessão da bolsa.

E a todos que direta ou indiretamente estiveram presentes no processo de elaboração deste trabalho.

*“A alegria não chega apenas no encontro do achado,
mas faz parte do processo da busca. E ensinar e aprender não
pode dar-se fora da procura, fora da boniteza e da alegria.”*

Paulo Freire

CARACTERIZAÇÃO DE FELDSPATOS PARA APLICAÇÃO NA DATAÇÃO POR TÉCNICAS LUMINESCENTES

Autor: Sérgio Torres de Santana

Orientadora: Prof^a. Dr^a. Helen Jamil Khoury

Co-orientador: Prof. Dr. Henry Sócrates Lavalle Sullasi

RESUMO

Nas últimas décadas, os métodos de datação por Termoluminescência (TL) e Luminescência Opticamente Estimulada (LOE) vêm se destacando como alternativas ao método do carbono-14, apresentando uma série de vantagens sobre este. Dentre os materiais que se pode utilizar nesses métodos, destaca-se o feldspato, por fazer parte da matéria prima de vários utensílios dos homens antigos e por ser o mineral mais abundante na crosta terrestre. Entretanto, a grande variedade e complexidade do sinal luminescente desse mineral fazem com que sejam necessários diversos cuidados na sua utilização em datação. O objetivo deste trabalho é estudar as características da resposta LOE, visando à sua aplicação na datação. Foram analisados três tipos de feldspatos de diferentes procedências, sendo um do tipo sódico e um potássico, oriundos de Parelhas (RN), e outro potássico, de Solonópole (CE). A caracterização mineralógica dessas amostras foi por meio de análise por DRX e FRX para identificação mineral e da composição, respectivamente. Também foi estudado o comprimento de onda de emissão luminescente, o desvanecimento do sinal luminescente quando as amostras são irradiadas em laboratório, o efeito do pré-aquecimento após essa irradiação, a sensibilização pela temperatura de zeramento e os efeitos de tratamentos térmicos consecutivos. Os resultados obtidos com essas amostras de feldspato permitiram concluir que um pré-aquecimento de 200 °C por 10 minutos permite comparar o sinal TL da amostra natural com o sinal da amostra irradiada em laboratório. A partir dos resultados foi estabelecido um protocolo para a datação com feldspato e foi realizado o estudo de caso utilizando o sedimento de uma fogueira, proveniente do sítio arqueológico na região do Seridó. A técnica utilizada foi da dose regenerativa utilizando múltiplas alíquotas. Os resultados obtidos pela técnica LOE e TL foram similares, fornecendo as datações de 3640 ± 710 e 3706 ± 724 anos, respectivamente, constatando a viabilidade e a aplicabilidade dessas técnicas utilizando o feldspato.

Palavras - chave: feldspato, datação, termoluminescência, LOE.

CHARACTERIZATION OF FELDSPARS FOR THE USE IN DATING BY LUMINESCENCE TECHNIQUES

Author: Sérgio Torres de Santana

Advisors: Dr^a. Helen Jamil Khoury

Dr. Henry Sócrates Lavalle Sullasi

ABSTRACT

In recent decades, dating methods using Thermoluminescence (TL) and Optically Stimulated Luminescence (OSL) have been emerging as alternatives against carbon-14 method, by offering several advantages. Among the materials that can be used in these methods, feldspar is particularly interesting due to the fact that it is used to make various tools, and it is also the most abundant constituents of igneous rocks on Earth. However, the luminescence signal's variety and complexity of this mineral require several care in its use for dating. The aim of this work was to study the OSL response characteristics to dating applications. In this work, two types of feldspar from Parelhas (RN) were studied, being one potassium and one sodium type, and one potassium from Solonópole (CE). The mineralogical characterizations of these samples were performed by XRD and XRF to mineral and composition definition, respectively. Also were studied the emission wavelength, the laboratory irradiated luminescence signal fading, the preheating effect, the sensitivity change due successive annealing temperature and the heat treatments effect. The results with these feldspar samples showed that a preheat at 200 °C for 10 minutes permits the comparison between the natural and laboratory irradiated TL signal. A protocol for feldspar dating was established and a case study was performed with sediment taken from a fire place, located in an archaeological site in the Seridó region. The technique used was the regenerative dose with multiple aliquots. The results obtained for both OSL and TL techniques were similar, providing the dating of 3640 ± 710 and 3706 ± 724 years, respectively. This confirms the feasibility and applicability of these techniques using the feldspar.

Key words: feldspar, dating, thermoluminescence, OSL.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 – Diagrama esquemático da excitação (i) e da estimulação (ii) em um semiconductor (adaptado de MAHESH et al., 1989).....	20
Figura 2 - Modelo de banda de energia para representação dos processos TL e LOE (adaptado de BØTTER-JENSEN; MACKEEVER, 1996).....	21
Figura 3 - Curva de intensidade TL típica do quartzo irradiado em laboratório e aquecido a uma taxa de 5°C/s (SULLASI et al., 2004).	22
Figura 4 - Diagrama de um sistema de leitura do sinal LOE (adaptado de BØTTER-JENSEN, 2000).	24
Figura 5 – Curva típica da luminescência estimulada opticamente no modo contínuo, formado pelo somatório de três decaimentos com velocidades e intensidades diferentes (FEATHERS, 2003).	25
Figura 6 - Espectro de um sedimento medido por um detector GeHP, mostrando os picos 295, 352, 609 e 1120 keV para determinar o teor de ²³⁸ U; 238, 338, 911 e 969 keV para o ²³² Th e 1460 keV para determinação do ⁴⁰ K, mostrado no detalhe.....	29
Figura 7 - Variação das constantes F, J e H com a latitude geomagnética (Adaptado de PRESCOTT; STEPHAN, 1982).	30
Figura 8 – Método da dose aditiva onde IN é a intensidade do sinal luminescente natural (o), irradiação em laboratório com doses conhecidas D ₁ , D ₂ e D ₃ (•) e DN é a dose natural acumulada na amostra devido à radiação ambiental, também denominada dose equivalente.	31
Figura 9 – Método da dose regenerativa onde IN é a intensidade do sinal luminescente natural (o), irradiação em laboratório com doses conhecidas D ₁ , D ₂ e D ₃ (•) e DN é a dose natural acumulada na amostra devido à radiação ambiental, também denominada de Paleodose.....	32
Figura 10 - Comparação entre os três protocolos na determinação da dose (a) MAR, (b) MAA, (c) SAR não corrigida e (d) SAR após a correção (HILGERS et al., 2001).	34
Figura 11 – Estrutura cristalina do feldspato (DEER et al., 2001).	37
Figura 12 - Diagrama ternário representativo dos feldspatos K-Na-Ca, onde as nomenclaturas são subdivididas de acordo com a sua composição química (KRBETSCHEK et al., 1997).	38
Figura 13 - Curvas TL para diferentes tipos de feldspatos: (a) pertita, (b) oliglocasio e (c) bytownita (BENOIT et al., 2001).	39

Figura 14 - Espectro de emissão TL para as amostras de (a) ortoclásio, (b) albita e (c) sanidina (PRESCOTT e FOX, 1993).	40
Figura 15 - Espectros de emissão sob estimulação óptica de três feldspatos alcalinos: (a) ortoclásio, (b) microclínio e (c) albita (CLARKE e RENDELL, 1997).....	42
Figura 16 - Feldspatos da região de Parelhas (a) albita AP e (b) microclínio MP, e da região de Solonópole (c) microclínio MS.	46
Figura 17 - Fluxograma da preparação dos feldspatos para os estudos por TL e por LOE, bem como para as análises DRX e FRX.	47
Figura 18 – Difratoograma dos feldspatos AP, MP e MS, mostrando a indexação dos principais picos representados pelas letras A (albita), Mi (microclínio), Q (quartzo) e Mu (muscovita).	47
Figura 19 – Diagrama ternário da composição do feldspato, mostrando a localização das três amostras estudadas.....	48
Figura 20 - Esquema do equipamento LOE para medidas de feldspatos (SANTANA, 2006).....	50
Figura 21 – Transmissão do filtro BG-39 e a emissão dos LEDs infravermelhos.	51
Figura 22 – Sinal luminescente do feldspato durante a estimulação por luz em função do tempo.	51
Figura 23 - Gráfico explicativo dos intervalos entre os procedimentos de irradiação, pré-aquecimento e leitura das amostras de feldspato.....	53
Figura 24 – Fluxograma das etapas do estudo do pré-aquecimento nas amostras de feldspato.	54
Figura 25 – Região do Seridó, de onde foram coletados os feldspatos AP e MP em Parelhas (RN), e Carnaúba dos Dantas (RN), onde se localiza o sítio arqueológico da Baixa do Umbuzeiro.	56
Figura 26 - Fogueira pré-histórica e a localização do quadrante de escavação.....	57
Figura 27 – Corte lateral da fogueira pré-histórica onde é possível identificar o sedimento queimado da metade da fogueira.	57
Figura 28 – Corte lateral da fogueira pré-histórica mostrando os cinco pontos de coleta, onde P1 foi retirado da região central da fogueira e os demais pontos foram coletados da parte interna, após a retirada de P1.....	58
Figura 29 – Difratoograma do sedimento coletado da fogueira	59
Figura 30 - Espectro de emissão TL dos feldspatos AP, MP e MS após uma irradiação de 100 kGy.	61

Figura 31 - Curvas TL dos feldspatos após irradiação no ^{60}Co , com taxa de aquecimento a 2°C/s . Os feldspatos AP e MP foram irradiados com 100Gy, e MS com 1000 Gy	62
Figura 32 - Decaimento LOE durante a estimulação dos feldspatos AP e MP irradiados com 100Gy, e MS com 1000 Gy.	63
Figura 33 - Desvanecimento do sinal TL dos feldspatos (a) AP, (b) MP e (c) MS, com 30 minutos, 1 hora, 18 horas e 30 dias após a irradiação de 100 Gy.	65
Figura 34 - Desvanecimento do sinal LOE dos feldspatos (a) AP, (b) MP e (c) MS, com 1 hora, 19 horas e 30 dias após a irradiação de 100 Gy.	67
Figura 35 – Influência da temperatura de pré-aquecimento nas curvas TL dos feldspatos (a) AP, (b) MP e (c) MS para o tempo de 10 minutos.	69
Figura 36 - Integral do sinal TL, normalizada, dos feldspatos AP, MP e MS em função da temperatura de pré-aquecimento com o tempo de tratamento de 10 minutos	70
Figura 37 – Influência da temperatura de pré-aquecimento nas curvas LOE dos feldspatos (a) AP, (b) MP e (c) MS para o tempo de 10 minutos.....	72
Figura 38 - Integral do sinal LOE, normalizada, dos feldspatos AP, MP e MS em função da temperatura de pré-aquecimento com o tempo de tratamento de 10 minutos	73
Figura 39 - Influência do pré-aquecimento a 125°C por 10 minutos no desvanecimento do sinal TL dos feldspatos (a) AP, (b) MP e (c) MS, após o armazenamento das amostras por até 30 dias em temperatura ambiente.	74
Figura 40 - Comparação entre o sinal TL da amostra com dose natural e a amostra irradiada com 50 Gy em laboratório e o efeito do pré-aquecimento (PH) de 200°C por 10 minutos antes da leitura. No detalhe, a semelhança do sinal TL natural com o da amostra irradiada em laboratório após o pré-aquecimento.	75
Figura 41 – Detalhe do segundo pico da curva TL dos feldspatos (a) AP, (b) MP e (c) MS após diferentes temperaturas de <i>annealing</i> , irradiados com ^{60}Co e com pré-aquecimento a 200°C por 10 minutos (PH).	77
Figura 42 - Curva de decaimento LOE dos feldspatos (a) AP, (b) MP e (c) MS após diferentes temperaturas de <i>annealing</i> , irradiados com ^{60}Co e com pré-aquecimento a 200°C por 10 minutos (PH).	78
Figura 43 - Curvas de resposta TL do feldspato MP mostrando a sensibilização com a temperatura de <i>annealing</i> de 400 e 600 por 1 hora.	79
Figura 44 - Inclinação da curva de resposta TL da amostra MP tratada com 400°C após 800°C , e com 600°C após 800°C	80
Figura 45 - Decaimento LOE para amostra de feldspato retirado dos sedimentos da fogueira, mostrando o sinal acumulado devido à radiação natural, com a tensão da fotomultiplicadora ajustada em 700 e 800 V.	81

Figura 46 - Comparação dos decaimentos do sinal LOE da amostra P1 com dose natural, após tratamento químico e após o peneiramento na faixa entre 75 e 150 μm	82
Figura 47 - Espectro de emissão TL do sedimento da fogueira comparado com do feldspato albita AP.	82
Figura 48 - Decaimento do sinal LOE da amostra P1 antes e depois do pré-aquecimento a 200°C por 10 minutos (PH).	83
Figura 49 - Sinal LOE do ponto P1 da fogueira com a dose natural e com doses entre 1 e 20 Gy. As leituras foram realizadas após um pré-aquecimento a 200°C por 10 minutos.	84
Figura 50 – Integral do sinal LOE do ponto P1 em função da dose. A linha tracejada horizontal mostra a integral LOE da amostra com a dose natural após o pré-aquecimento a 200 °C por 10min, e a linha vertical a dose equivalente.	85
Figura 51 - Distribuição da dose natural acumulada determinada por LOE, de acordo com o ponto de coleta.	87
Figura 52- Sinal LOE da amostra do ponto P3, mostrando uma degradação do sinal natural na componente mais rápida do decaimento.	88
Figura 53 – Sinal TL da amostra da fogueira retirada do ponto P4 com dose natural e após o “zeramento” e irradiação em laboratório com doses entre 5 e 20 Gy. As leituras foram realizadas após um pré-aquecimento a 200°C por 10 minutos.	89
Figura 54 - Variação da integral TL com a dose. A linha tracejada horizontal mostra a integral TL da amostra com a dose natural após o pré-aquecimento a 200°C por 10 minutos, e a linha vertical a dose equivalente a esta leitura.	89
Figura 55 - Distribuição da dose natural acumulada determinada por TL, de acordo com o ponto de coleta.	91
Figura 56 – Integral do sinal TL das amostras (a) AP, (b) MP e (c) MS, comparando os tempo de pré-aquecimento de 10 e de 60 minutos para diferentes temperaturas de tratamento térmico.	100
Figura 57 – Integral do sinal LOE das amostras (a) AP, (b) MP e (c) MS, comparando os tempo de pré-aquecimento de 10 e de 60 minutos para diferentes temperaturas de tratamento térmico.	101

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 – Principais métodos de datação, seus limites de detecção e os tipos de materiais utilizados (adaptado de SINGHVI, 2002)	16
Tabela 2 – Tabela da taxa de dose anual considerando a contribuição dos radionuclídeos (para 1 ppm de peso do nuclídeo pai) (IKEYA, 1993).....	29
Tabela 3 - Características geoquímicas das amostras e as respectivas emissões quando estimuladas com infravermelho (CLARKE e RENDELL, 1997)	43
Tabela 4 - As principais bandas de emissão observadas, com indicação da frequência que são citadas e do possível centro responsável (BARIL E HUNTLEY, 2003).	45
Tabela 5 - Composição química dos maiores constituintes encontrados nas amostras de feldspatos obtidos por FRX.	48
Tabela 6 - Parâmetros das curvas de decaimento das amostras de feldspato.	64
Tabela 7 – Parcela percentual do sinal TL remanescente dos feldspatos AP, MP e MS para diferentes valores de temperatura de pré-aquecimento por 10 minutos.	70
Tabela 8 - Leituras LOE devido à dose natural acumulada em cada ponto de coleta, os parâmetros da equação de aproximação (a e b) e o valor da dose (Gy) calculado pela equação $Y=a.X^b$	86
Tabela 9 - Teste de análise estatística ANOVA para verificação da igualdade dos valores de dose por LOE entre dois pontos, ordenado pela probabilidade.	86
Tabela 10 - Leituras TL devido à dose natural acumulada em cada ponto de coleta, os parâmetros da equação de aproximação (a e b) e o valor da dose (Gy) calculado pela equação $Y=a.X^b$	90
Tabela 11 - Teste de análise estatística ANOVA para verificação da igualdade dos valores de dose por TL entre dois pontos, ordenado pela probabilidade.	91
Tabela 12 - Teor dos radionuclídeos medidos na amostra de sedimento da fogueira e a respectiva taxa de dose anual.	92

LISTA DE SIGLAS

AMS = do inglês *Accelerator Mass Spectrometer*, o mesmo que EMA

CW-OSL = do inglês *Continuous Waves-OSL*

DN = Dose natural acumulada

DRX = Difração de raios-X

EMA = Espectrometria de Massa com Aceleradores

IN = Intensidade luminescente natural

IRSL = do inglês *Infrared Stimulated Luminescence*, o mesmo que LERI

ka = Quilo-anos ou 1.000 anos

LERI = Luminescência Estimulada por Raios Infravermelhos

LM-OSL = do inglês *Linear Modulation-OSL*

LOE = Luminescência Opticamente Estimulada

OSL = do inglês *Optically Stimulated Luminescence*, o mesmo que LOE

POSL = do inglês *Pulsed-OSL*, ou LOE pulsado

RPE = Ressonância Paramagnética Eletrônica

TL = Termoluminescência

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO.....	16
2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	20
2.1 LUMINESCÊNCIA	20
2.1.1 Termoluminescência.....	22
2.1.2 Luminescência Opticamente Estimulada.....	23
2.2 PROTOCOLOS DE DATAÇÃO PELOS MÉTODOS LUMINESCENTES.....	27
2.2.1 Determinação da taxa de dose anual.....	27
2.2.2 Método das doses aditivas	31
2.2.3 Método das doses regenerativas	32
2.3 PROPRIEDADES LUMINESCENTES DO FELDSPATO	36
2.3.1 Estrutura cristalina.....	36
2.3.2 Termoluminescência.....	39
2.3.3 Luminescência Opticamente Estimulada.....	42
2.3.4 Centros de emissão luminescente	43
3 MATERIAIS E MÉTODOS.....	46
3.1 CARACTERIZAÇÃO DAS AMOSTRAS DE FELDSPATO	46
3.2 PROPRIEDADES LUMINESCENTES DAS AMOSTRAS DE FELDSPATO.....	50
3.2.1 Resposta luminescente.....	50
3.2.2 Desvanecimento do sinal luminescente	53
3.2.3 Pré-aquecimento	53
3.2.4 Sensibilização pela temperatura	55
3.2.5 Efeito da queima na resposta TL	55
3.3 DATAÇÃO ARQUEOLÓGICA COM FELDSPATO	56

4 RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	61
4.1 PROPRIEDADES LUMINESCENTES DAS AMOSTRAS DE FELDSPATO.....	61
4.1.1 Resposta luminescente.....	61
4.1.2 Desvanecimento do sinal luminescente.....	64
4.1.3 Pré-aquecimento.....	68
4.1.4 Sensibilização pela temperatura.....	76
4.1.5 Efeito da queima na resposta TL.....	79
4.2 DATAÇÃO ARQUEOLÓGICA COM FELDSPATO.....	81
4.2.1 Análise preliminar.....	81
4.2.2 Análise do sinal LOE.....	84
4.2.3 Análise do sinal TL.....	88
4.2.4 Estimativa da idade.....	92
5 CONCLUSÃO.....	93
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	95
ANEXO.....	100

1 INTRODUÇÃO

Desde os primórdios da humanidade o ser humano sempre deixou marcas por onde passou, sinalizando sua presença com os mais diversos artefatos, como vasos de cerâmica, pinturas, esculturas, ferramentas, ornamentos e até mesmo estruturas como fogueiras de seixos. Esses artefatos são verdadeiros tesouros para os arqueólogos e historiadores, pois dão pistas de como viviam os nossos antepassados.

Mas tão importante quanto “como” é “quando” esses povos viveram em determinado local. Para isso, a ferramenta mais importante para esses estudos é o processo de datação, que se caracteriza pela técnica de classificação etária de objetos com base em alguma característica que varia com o passar do tempo. Existem dezenas de métodos de datação, sendo que o tipo de material e a faixa de idade são determinantes na escolha. Os principais métodos, seus limites de detecção e alguns dos materiais que podem ser utilizados estão listados na Tabela 1.

Tabela 1 – Principais métodos de datação, seus limites de detecção e os tipos de materiais utilizados (adaptado de SINGHVI, 2002)

Métodos	Limites de aplicação	Natureza das amostras
Métodos baseados na radioatividade:		
Radiocarbono	1950 – 50ka*	Conchas, ossos, corais, CaCO_3 , carvão vegetal, etc.
Série do Urânio e seus descendentes	100a – 350ka	Calcita, ossos, corais, conchas, etc.
Isótopos (Ar-Ar ou K-Ar)	1ka – >>1000ka	Material vulcânico
Datação por traços de fissão	> 50ka	Material vulcânico
Métodos baseados na deposição de energia nos sólidos:		
Luminescência (TL e LOE)	Presente – 500ka	Sedimentos, calcita, cerâmicas, etc.
Ressonância Paramagnética	1ka – 1000ka	Ossos, dentes, corais, material vulcânico, minerais, etc.
Eletrônica (RPE)		
Métodos baseados em processos rítmicos naturais		
Dendrocronologia	Presente – 13ka	Troncos de árvores
Paleomagnetismo	110ka – >>2000ka	Sedimentos

* - Para o Radiocarbono por Espectrometria de Massa com Aceleradores (AMS) o limite é de 90ka ou 90 mil anos.

Quando possível, são utilizados mais de um método de modo a comparar as idades de diversos materiais ligados temporalmente entre si, permitindo uma maior confiabilidade ao resultado de um dado evento.

Nas últimas décadas, os métodos baseados na deposição de energia nos sólidos vêm se destacando no meio científico, surgindo como alternativas aos métodos mais tradicionais, como o carbono 14. Mais especificamente, os métodos baseados na termoluminescência (TL) e Luminescência Opticamente Estimulada (LOE) apresentam diversas vantagens sobre outros métodos (MURRAY e WINTLE, 2002).

As cerâmicas moldadas pelos homens primitivos são os objetos mais frequentemente utilizados para a obtenção das datações arqueológicas. A argila com que elas foram manufaturadas contém grãos de quartzo e feldspato que apresentam propriedades luminescentes que podem ser empregadas para datação. Toda a luminescência desses cristais é zerada no momento em que a argila é queimada para a produção de cerâmica. A partir desta data, o efeito da radiação ambiental irá armazenar energia nos cristais que, quando estimulados, emitirão luz com intensidade proporcional à dose recebida, que por sua vez é proporcional a idade da amostra. A terra queimada por fogueiras primitivas também pode ser usada para datação por conter quartzo e feldspato, e esses terem sido zerados pelo aquecimento (ARENAS, 1994).

Inicialmente, a técnica de datação por TL predominou e foi evoluindo durante as décadas de 1960 e 1970. Esta evolução se deu principalmente com o refinamento do quartzo através de ataques químicos e análises granulométricas, a inclusão do feldspato, a técnica da pré-dose, dentre outras (ROBERTS, 1997). O estudo feito por Zimmerman e Huxtable (1971) em peças de barro queimado ganhou importância notável para os arqueólogos por representar um início da tentativa de estender a datação por luminescência até o período Paleolítico, que é anterior ao máximo da última era glacial. Este foi um período de tempo crucial em termos da evolução humana, com o desenvolvimento artístico e a fabricação de ferramentas de pedra. A possibilidade de datar artefatos deste período, que até então não era possível com o ^{14}C , foi o maior trunfo da datação por TL, e que motivou, na década seguinte, o desenvolvimento e a aplicação de métodos para datar outros materiais (GOKSU et al., 1974; ADAMS; MORTLOCK, 1974).

O estudo e a aplicação da termoluminescência no Brasil foram iniciados em 1968 pelo professor Shigueo Watanabe do Departamento de Física Nuclear da Universidade de São

Paulo (USP), onde implantou um grupo de pesquisa em dosimetria TL e o Laboratório de Cristais Iônicos, Filmes Finos e Datação (LACIFID). O grupo já datou urnas funerárias, vasos de cerâmicas e areia queimada de fogueiras dos índios brasileiros, um fóssil de peixe da Chapada do Araripe, estalagmites e estalactites da Caverna do Diabo (SP) e formações de cristais de calcita (MIYAMOTO et al., 1975; MATSUOKA et al., 1984; ARENAS, 1994).

A datação por LOE só começou no ano de 1980 com a datação de calcita e de sedimentos usando o quartzo (UGUMORI; IKEYA, 1980). Em 1985, Huntley et al. propuseram datar sedimentos através da técnica LOE. Nos anos seguintes, vários avanços na tecnologia dos equipamentos e nos métodos de preparação das amostras levaram esta técnica a ser a mais promissora para amostras sedimentares, permitindo datações a partir do quartzo e do feldspato encontrado nessas amostras. No Brasil, o Laboratório de Vidros e Datação, localizado na Faculdade de Tecnologia de São Paulo (LVD/FATEC-SP), foi o pioneiro em desenvolver a técnica LOE e a fazer trabalhos científicos em conjunto com instituições e pesquisadores de todo o Brasil, realizando este serviço desde 1996, principalmente com datação de fragmentos cerâmicos e de sedimentos (TATUMI et al., 2003).

As técnicas de datação por TL e LOE se complementam, e cada uma apresenta vantagens e desvantagens. A técnica luminescente a ser utilizada para datação deve ser selecionada de modo que a fonte de estimulação seja o mais próximo do processo de “apagamento natural” que a amostra sofreu no passado. Em alguns casos, é possível utilizar ambas as técnicas, como no caso das fogueiras, pois as armadilhas luminescentes sensíveis a luz também foram apagadas pela alta temperatura. Já na datação de sedimento, a técnica LOE é a mais indicada, pois, no passado, o apagamento aconteceu apenas nas armadilhas sensíveis a luz devido à incidência do sol durante o período em que o grão permaneceu exposto sobre a superfície. Assim, é possível obter a informação da idade a partir do período em que a amostra foi soterrada (BØTTER-JENSEN et al., 1999).

Um dos materiais mais utilizados para datação pelos métodos luminescentes é o feldspato que, além das suas propriedades luminescentes, apresenta uma grande facilidade na obtenção devido a sua abundância, já que está presente em cerca de 60% da crosta terrestre sob forma de sedimentos e de rochas. Também faz parte da matéria prima de diversos objetos criados pelo homem, permitindo a dosimetria e datação de materiais como cerâmicas, porcelanas, tijolos, telhas, vidros, etc. (DEER et al., 2001).

Feldspato é um termo que descreve um grupo de minerais que apresentam uma estrutura tetraédrica (Si, Al)O₄, onde a substituição do átomo de alumínio pelo de silício permite a inclusão de cátions na rede, principalmente potássio, sódio e cálcio. Sua composição influencia diretamente a resposta luminescente, mas não é o único fator. Estudos mostram que sua estrutura cristalina, tratamentos térmicos antes ou após a irradiação, tratamento químico utilizado na purificação do mineral, sua granulometria, dentre outros fatores, podem influenciar a resposta luminescente do feldspato (CORRECHER et al., 2000).

Por outro lado, outros estudos mostram que os feldspatos possuem diversas propriedades comuns, independente do tipo, como a sensibilidade ao infravermelho e a emissão luminescente no ultravioleta próximo, que aparecem como vantagens na construção dos equipamentos de leitura (KRBETSCHEK et al., 1997). Alguns efeitos indesejados também são comuns como o desvanecimento do sinal luminescente em temperatura ambiente (*fading*) e a proximidade entre os níveis de energia (armadilhas de elétrons), que dificultam a leitura e a interpretação do sinal (THOMSEN et al., 2008). Assim, existe a necessidade de se estudar o feldspato e os fatores que afetam o processo de datação, bem como os meios de minimizar os efeitos indesejados.

Os objetivos desse trabalho são: avaliar os fatores que influenciam a resposta luminescente do feldspato presente em sedimentos de sítios arqueológicos e de depósitos minerais da região Nordeste do Brasil; estabelecer condições de adequação desses feldspatos para datação bem como elaborar um protocolo de datação de fogueira. A partir dos resultados deste trabalho, será implantado no DEN/UFPE o procedimento de datação por TL e LOE de feldspatos. Como aplicação dos procedimentos implantados será efetuada a datação de sedimentos coletados de uma fogueira pré-histórica, do sítio Da Baixa do Umbuzeiro, localizado na cidade de Carnaúba dos Dantas (RN).

2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1 LUMINESCÊNCIA

A luminescência, em geral, é um fenômeno de emissão de luz que ocorre ao se excitar um material previamente irradiado. Os materiais luminescentes geralmente possuem uma estrutura cristalina capaz de absorver energia, armazenar e, ao ser estimulada, emitir esta energia armazenada na forma de fótons. Quando a estimulação é por aquecimento o fenômeno passa a ser denominado de Termoluminescência (TL) e quando é estimulado por luz, de Luminescência Opticamente Estimulada (LOE).

Para compreender os fenômenos TL e LOE é preciso mencionar que os materiais luminescentes são, em geral, cristais que, no estado fundamental, possuem a banda de valência repleta de elétrons e a banda de condução vazia, ambas separadas por uma faixa de estados energéticos não permitidos, denominada de região proibida ou *gap*. Como os cristais naturais possuem impurezas, essa região irá conter alguns subníveis energéticos, denominados de armadilhas. A Figura 1 mostra o diagrama simplificado dos estados energéticos do cristal.

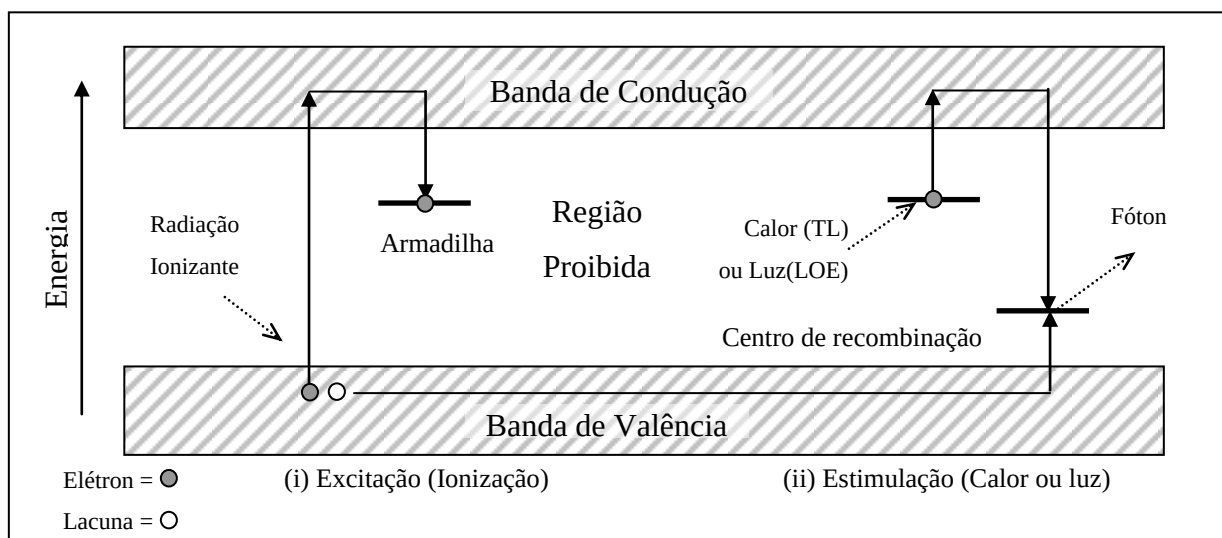


Figura 1 – Diagrama esquemático da excitação (i) e da estimulação (ii) em um semicondutor (adaptado de MAHESH et al., 1989).

A radiação ionizante ao incidir no cristal cede energia aos elétrons, permitindo que estes migrem da banda de valência para a banda de condução, processo este conhecido como ionização. Ao migrar, o elétron deixa uma lacuna (ou buraco) na banda de valência. Ambos, elétron e lacuna são livres para vagarem, independentes um do outro, através da rede cristalina, e qualquer um, ou ambos, podem contribuir para a condutividade elétrica no cristal. Ao passar próximo a um centro de armadilha, tanto o elétron quanto a lacuna podem ser capturados permanecendo em um estado de energia metaestável por um período de tempo que vai desde alguns segundos até milhões de anos, dependendo da profundidade da armadilha, ou até que sejam estimulados.

A Figura 2 ilustra os processos TL e LOE, explicados com base no modelo genérico do diagrama de bandas de energia. Os elétrons que foram armadilhados (nível 2) quando estimulados são levados novamente à banda de condução podendo vir a se recombinar com as lacunas que migraram para o centro de recombinação (nível 4), emitindo assim a luminescência. A intensidade da luminescência é proporcional à quantidade de recombinações, ou seja, é proporcional à quantidade de elétrons capturados nas armadilhas, que por sua vez é proporcional à dose acumulada no cristal. Os níveis de energia mais rasos (nível 1) ou mais profundos (nível 3) podem coexistir dentro da estrutura do cristal, influenciando no sinal luminescente através de atrasos e perdas nas recombinações, respectivamente (BØTTER-JENSEN, 1997).

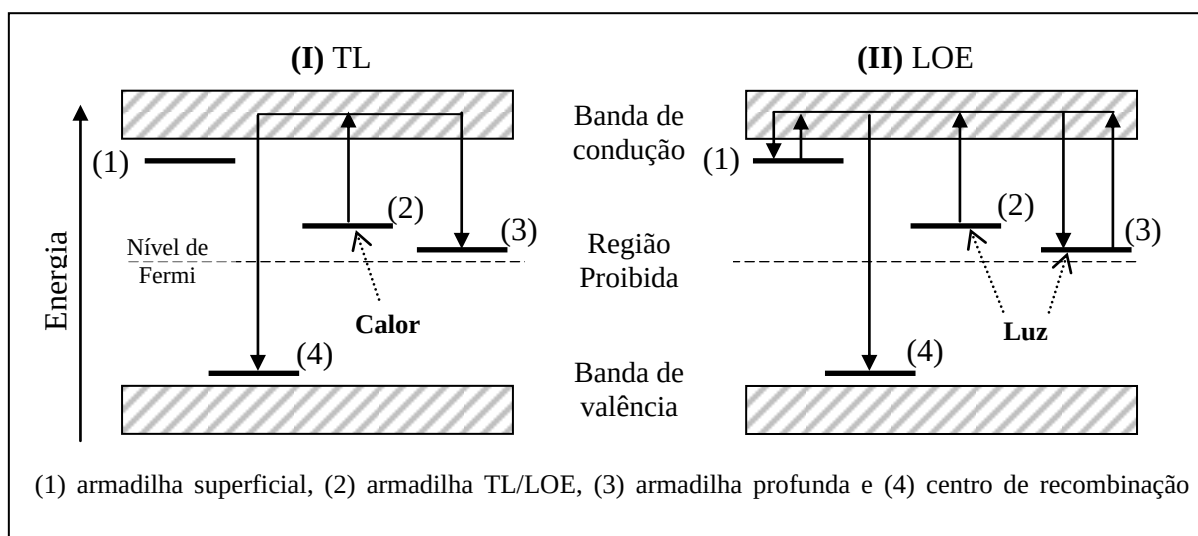


Figura 2 - Modelo de banda de energia para representação dos processos TL e LOE (adaptado de BØTTER-JENSEN; MACKEEVER, 1996).

2.1.1 TERMOLUMINESCÊNCIA

Na termoluminescência, a intensidade de emissão TL dependerá da temperatura de aquecimento da amostra. Medindo a intensidade luminosa e traçando um gráfico em função da temperatura de aquecimento obtém-se uma curva chamada de curva de intensidade TL, ou simplesmente curva TL (ou *glow curve*), ilustrada na Figura 3.

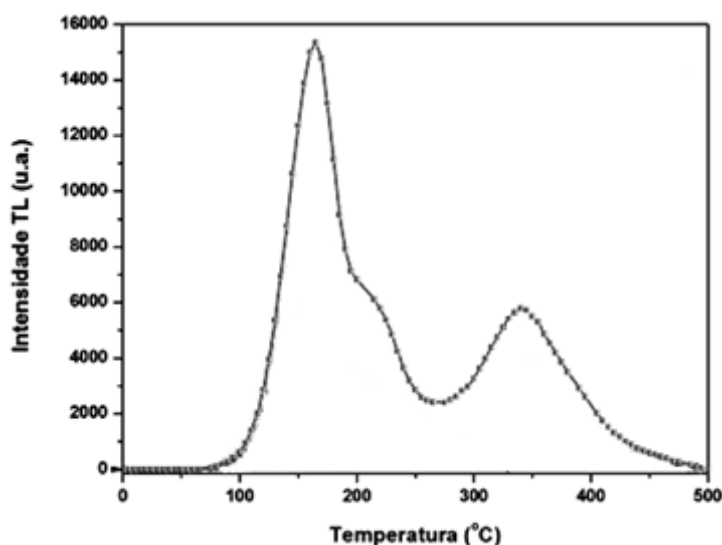


Figura 3 - Curva de intensidade TL típica do quartzo irradiado em laboratório e aquecido a uma taxa de 5°C/s (SULLASI et al., 2004).

A formação de um pico TL está relacionada com a probabilidade de escape de elétrons, ou lacunas, das suas respectivas armadilhas. Cada um destes picos está associado a uma determinada armadilha de profundidade E_i (onde i representa o nível de energia), sendo caracterizados pela temperatura onde ocorre o máximo de intensidade TL. Quando a temperatura de aquecimento do material é menor do que a do pico considerado, poucos portadores de carga (elétrons ou lacunas) são liberados e tem-se, portanto, uma emissão TL de baixa intensidade. Aumentando a temperatura de aquecimento, a probabilidade de escape aumenta, causando o aumento da intensidade TL, sendo que esta é máxima na temperatura do pico. Em seguida, a intensidade decresce refletindo a redução do número de portadores de carga armadilhados (MCKEEVER, 1985).

A forma da curva TL depende principalmente dos tipos de armadilhas eletrônicas e dos centros de luminescência (recombinação) existentes no cristal, da taxa de aquecimento e do aparelho detector utilizado. A presença de mais de um pico nesta curva revela a existência de mais de um tipo de armadilha (MCKEEVER, 1985).

A intensidade de cada pico indica aproximadamente a população relativa dos elétrons ou lacunas capturados na armadilha correspondente. Tanto a área como a altura do pico podem servir como medida para determinar a dose absorvida pelo cristal. A taxa de aquecimento deve ser uniforme durante a obtenção da curva de emissão para evitar flutuações nas medidas. Após as armadilhas serem esvaziadas pelo aquecimento a uma temperatura suficientemente alta por um período de tempo adequado, o cristal normalmente retorna para sua condição original e está pronto para registrar outra exposição à radiação. Este procedimento é chamado de “zeramento” (ou *annealing*) (MCKEEVER, 1985).

2.1.2 LUMINESCÊNCIA OPTICAMENTE ESTIMULADA

A base do processo da LOE é a medida da luminescência emitida por uma amostra irradiada, a partir da estimulação com um feixe de luz com determinado comprimento de onda. Neste processo, a transição dos elétrons armadilhados para a banda de condução é efetuada pela incidência de luz. Alguns elétrons poderão decair para os centros de recombinação liberando luz, cuja intensidade é proporcional à quantidade de recombinações. Estas armadilhas podem ser iguais ou não às armadilhas associadas aos picos TL. Como a população de elétrons nas armadilhas é o resultado da irradiação do material, medindo-se a intensidade LOE de uma amostra depois da irradiação pode-se relacioná-la com a dose de radiação absorvida (MCKEEVER, 2001).

Há diferentes modos de estimulação e coleta da luz. Os principais modos de operação são o modo contínuo (CW-OSL), onde a amostra é estimulada com uma fonte de luz constante e simultaneamente é efetuada a medida da luminescência, e o modo pulsado (POSL), em que a amostra é estimulada durante um breve intervalo de tempo e a leitura é realizada após esse pulso de estimulação (AKSELROD et al., 1999). Há também a estimulação por modulação linear (LM-OSL), onde a fonte de luz tem sua intensidade aumentada linearmente com o tempo. A escolha do modo mais adequado vai depender do

material e da aplicação, o que requer um estudo comparativo entre esses três modos (BØTTER-JENSEN et al., 1999a).

No caso do modo contínuo, a luz utilizada para a estimulação da amostra tem comprimento de onda diferente da luz de emissão e filtros são utilizados para a discriminação entre essas duas luzes, evitando assim a interferência da luz de estimulação na resposta do detector. No início, muitos dos equipamentos para medidas LOE foram desenvolvidos a partir de adaptações nos equipamentos para dosimetria TL (BØTTER-JENSEN et al., 1991). Entretanto, com a crescente aplicação de dosimetria por LOE, os esforços foram efetuados no sentido de desenvolver equipamentos dedicados para medidas LOE, viabilizando assim a melhoria do sistema e a redução dos custos adicionais necessários para se ter o sistema TL (BØTTER-JENSEN, 1997).

O equipamento utilizado para medidas da LOE consiste basicamente de uma fonte luminosa utilizada para a estimulação óptica da amostra, um sistema eletrônico para captação da luminescência emitida e conversão em sinal elétrico e um sistema eletrônico para registro dos sinais elétricos. A Figura 4 mostra um diagrama simplificado do sistema de leitura LOE.

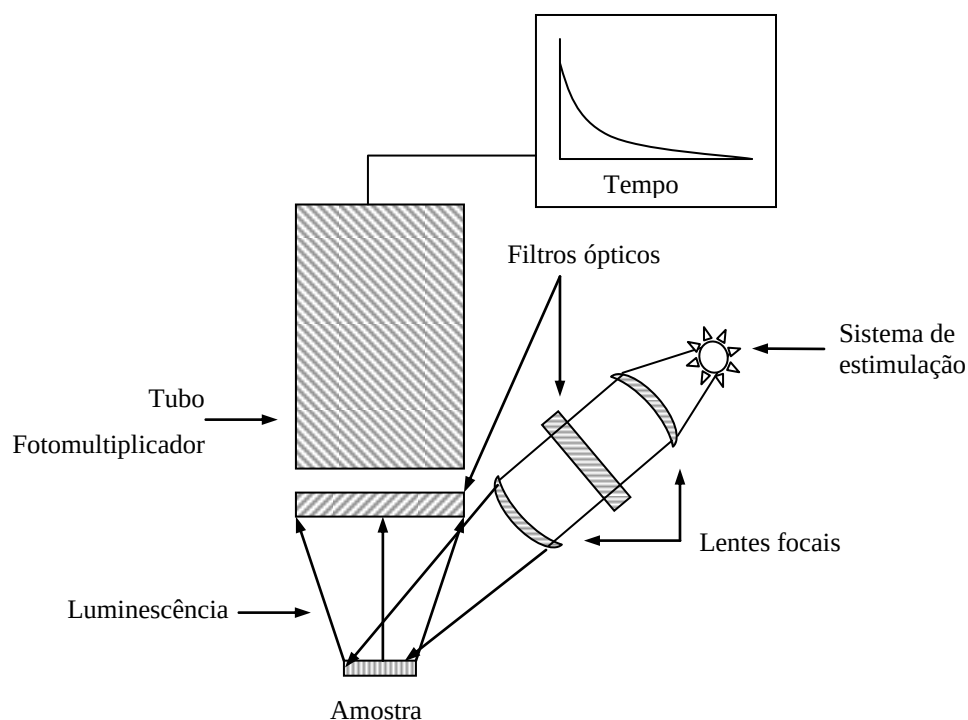


Figura 4 - Diagrama de um sistema de leitura do sinal LOE (adaptado de BØTTER-JENSEN, 2000).

Com esse equipamento, é possível observar a diminuição exponencial do sinal LOE na medida em que as armadilhas são esvaziadas, formando a curva que consiste de um gráfico da intensidade luminescente em função do tempo de estimulação. Em vários casos, a curva LOE pode ter o comportamento de uma exponencial ou pode ser a soma de várias exponenciais, que decaem com intensidades iniciais e tempos de decaimento diferentes, como mostrado na Figura 5, onde é possível identificar três decaimentos exponenciais. Esta grande variedade de formatos sugere uma multiplicidade de possíveis caminhos de recombinação e de processos da LOE, resultando em uma curva formada por um somatório de decaimentos exponenciais (MCKEEVER, 2001).

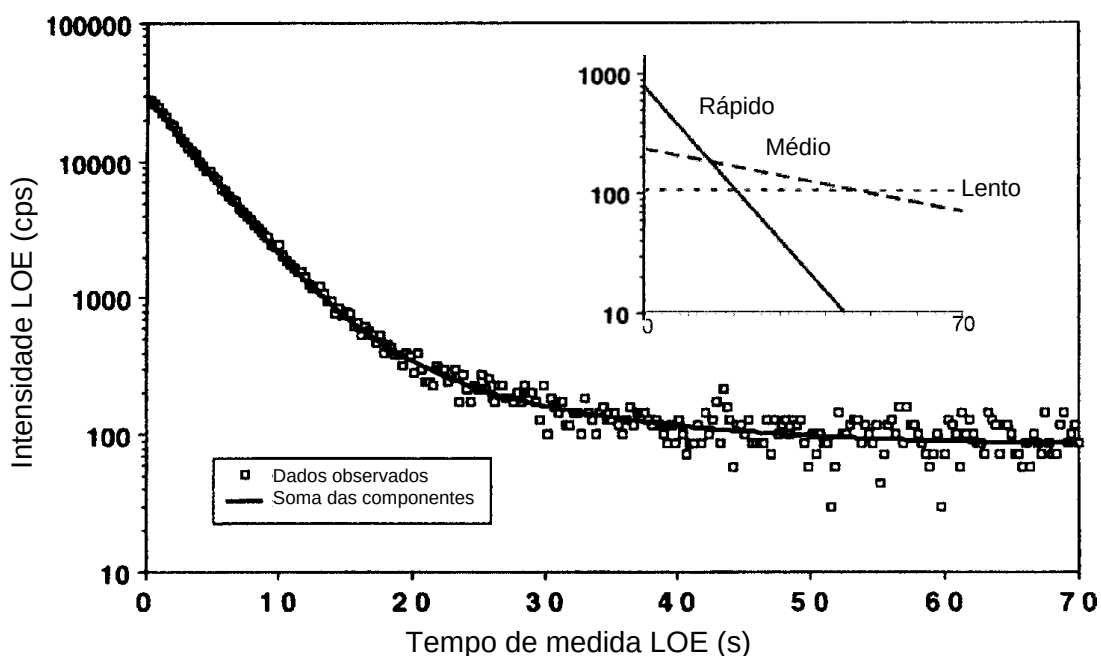


Figura 5 – Curva típica da luminescência estimulada opticamente no modo contínuo, formado pelo somatório de três decaimentos com velocidades e intensidades diferentes (FEATHERS, 2003).

Assim, Bailiff e Barnett (1994) sugeriram uma função normalizada $(1 + B.t)^{-P}$ para reproduzir a curva LOE de maneira mais geral, onde $1 < P < 2$, B é uma constante que depende da população inicial de carga nas armadilhas e t é o tempo.

Após uma longa exposição à luz, o cristal normalmente retorna para sua condição original, com todas as armadilhas, sensíveis a luz, vazias, e está pronto para registrar outra exposição à radiação. Este procedimento é chamado de “apagamento óptico” (*bleaching*).

Os métodos LOE estão sendo cada vez mais utilizados para estudos do quartzo e do feldspato. No caso dos quartzos, utiliza-se como fonte de estimulação feixes no comprimento de onda do azul ou até mesmo verde (BØTTER-JENSEN et al., 1992; BØTTER-JENSEN, 2000). No caso dos estudos utilizando feldspatos, que são naturalmente sensíveis tanto ao visível quanto ao infravermelho, em geral a opção é pela utilização de luz com comprimento de onda na região do infravermelho. Isso aumenta a distância espectral entre o comprimento de onda da estimulação ($\lambda = 855 \text{ nm}$) e o da emissão ($\lambda = 300 \text{ à } 700 \text{ nm}$), o que simplifica a construção do equipamento, principalmente no que diz respeito à escolha dos filtros ópticos (CLARK, 1994; SPOONER et al., 1990). Essa última técnica é também conhecida como LERI (ou IRSL do inglês *InfraRed Stimulated Luminescence*), porém em vários trabalhos, bem como nesse, este método é descrito simplesmente como LOE (BØTTER-JENSEN et al., 1991).

Em 1988, Huntley *et al.* mostraram, para diferentes feldspatos, um aumento na eficiência da estimulação óptica proporcional a sua energia, na faixa entre 1,6 e 2,2 eV (775 e 564 nm). Porém, estimulando com energias na faixa do IV entre 1,2 e 1,5 eV (1030 e 825 nm), os autores encontraram um pico na curva de eficiência exatamente em 1,45 eV (855 nm) (BARNETT e BAILIFF, 1997). Outros trabalhos reforçam a importância desse pico, mostrando que, em procedimentos de apagamento, um grande número de feldspatos apresenta uma alta sensibilidade a essa energia de 1,4 eV (850 nm) (SPONNER, 1994).

Então a ocorrência da ressonância no infravermelho é uma característica comum para muitos tipos de feldspatos, independente da composição química, indicando que o defeito responsável pela LOE é comum à estrutura do feldspato, e não está relacionado com uma substituição química específica, dentro da rede cristalina (BARNETT e BAILIFF, 1997).

2.2 PROTOCOLOS DE DATAÇÃO PELOS MÉTODOS LUMINESCENTES

A datação por métodos luminescentes é possível graças ao armazenamento da energia na rede cristalina dos minerais devido à presença da radiação ionizante natural existente no ambiente. Quanto mais antiga for a amostra, maior será o acúmulo dessa energia, ou seja, maior será a dose de radiação acumulada (BØTTER-JENSEN et al., 1999).

Medindo o teor dos radionuclídeos do ambiente de coleta como o ^{238}U , ^{232}Th e o ^{40}K , presentes no ambiente onde a amostra estava quando foi coletada, bem como a radiação cósmica neste local, é possível estimar a taxa de dose anual a qual a amostra ficou exposta. Estes radionuclídeos, ao decaírem, emitem partículas alfa (α), beta (β) e raios gama (γ), que interagem com o material, depositando nele energia. A contribuição destes três tipos de radiação na formação da dose acumulada depende, principalmente, do tipo de amostra, do poder de penetração dos três tipos radiação, e da localidade em que os radionuclídeos se encontram, ou seja, se estão no solo ou no corpo da amostra (AITKEN, 1998; IKEYA, 1993).

Uma vez determinado o valor da taxa de dose anual é necessário determinar a dose da amostra em estudo. Expondo essa amostra a alguma fonte de estimulação, a energia pode ser liberada sob forma de luz (luminescência), cuja intensidade poderá ser medida e associada à dose natural acumulada. Para tanto, é necessário obter a curva de calibração, que relaciona a intensidade luminescente com o valor da dose. Basicamente há dois métodos utilizados para a determinação desta dose: o método das doses aditivas e o método das doses regenerativas. Em cada um desses métodos pode-se utilizar várias alíquotas, onde cada uma é irradiada com uma dose diferente, ou apenas um grão da amostra, que recebe as diversas doses necessárias para a determinação da curva de calibração.

2.2.1 Determinação da taxa de dose anual

A determinação dos teores de radionuclídeos existentes no sedimento, pode ser efetuada por espectrometria gama através de um sistema baseado em detectores de germânio hiperpuro (Ge-HP) ou detectores de iodeto de sódio (NaI) (HOSSAIN et al., 2002). Nestes equipamentos, as contagens de cada energia medida são acumuladas por um sistema multicanal que, acoplado a um computador, permite a medida da área de cada um dos picos

de energia. A calibração do equipamento é realizado através de fontes radioativas, como ^{137}Cs e ^{60}Co , que emitem radiação gama com energias conhecidas. Posteriormente, é realizada a leitura de uma fonte de ^{152}Eu com atividade conhecida e com a mesma geometria utilizada nas medidas de determinação da curva de eficiência.

As amostras devem ser lacradas em potes de acrílico e as leituras só são realizadas após pelo menos 30 dias de armazenamento, para obtenção do equilíbrio secular da série do urânio, da qual o ^{222}Rn faz parte. O ^{222}Rn é um gás nobre, quimicamente inerte, que ocorre naturalmente nas rochas e no solo, e é formado pelo decaimento do ^{226}Ra ($t_{1/2} = 1600$ anos), que também faz parte da série de decaimento do ^{238}U . Deste modo o gás ^{222}Rn é continuamente produzido no solo, com o qual entra em equilíbrio secular enquanto estiver isolado do ambiente externo. Assim, após um certo tempo de confinamento (cerca de 30 dias), o ^{222}Rn praticamente atinge a mesma atividade do ^{226}Ra , que permanece virtualmente constante enquanto o recipiente contendo a amostra do solo estiver lacrado.

O recipiente, então, deve ser posicionado no interior da blindagem do detector, para medição das energias emitidas por pelo menos 72 horas. Após a subtração da leitura de radiação de fundo, são medidas as áreas dos picos de energia de: 295, 352, 609 e 1120 keV, para determinar indiretamente o teor de ^{238}U ; 238, 338, 911 e 969 keV para o ^{232}Th e 1460 keV para determinação direta do ^{40}K . A Figura 6 mostra os picos de emissão de uma amostra sedimentar, em que o ^{40}K é apresentado em destaque.

Com as concentrações desses elementos (em ppm para o U e Th, e em percentagem para o K), é estimada a contribuição de cada uma das componentes (radiação alfa, beta e gama) para a determinação da taxa de dose anual ($T_{\text{radionuclídeos}}$) no local da coleta através da relação da Equação 1 (IKEYA, 1993).

$$T_{\text{radionuclídeos}} \text{ (mGy/ano)} = 1,60218 \cdot 10^{-10} \cdot \sum (\lambda_i \cdot N_i \cdot E_i) \quad (1)$$

onde λ_i é a constante de decaimento do i-ésimo elemento em ano^{-1} , N_i é o número de átomos por kg do material e E_i é a energia da radiação em MeV. A Tabela 2 mostra os valores da taxa de dose anual devida aos diferentes elementos radioativos naturais. Os cálculos baseados nessa tabela prevêm, também, a contribuição do gás radônio nas amostras, caso a amostra não esteja na superfície.

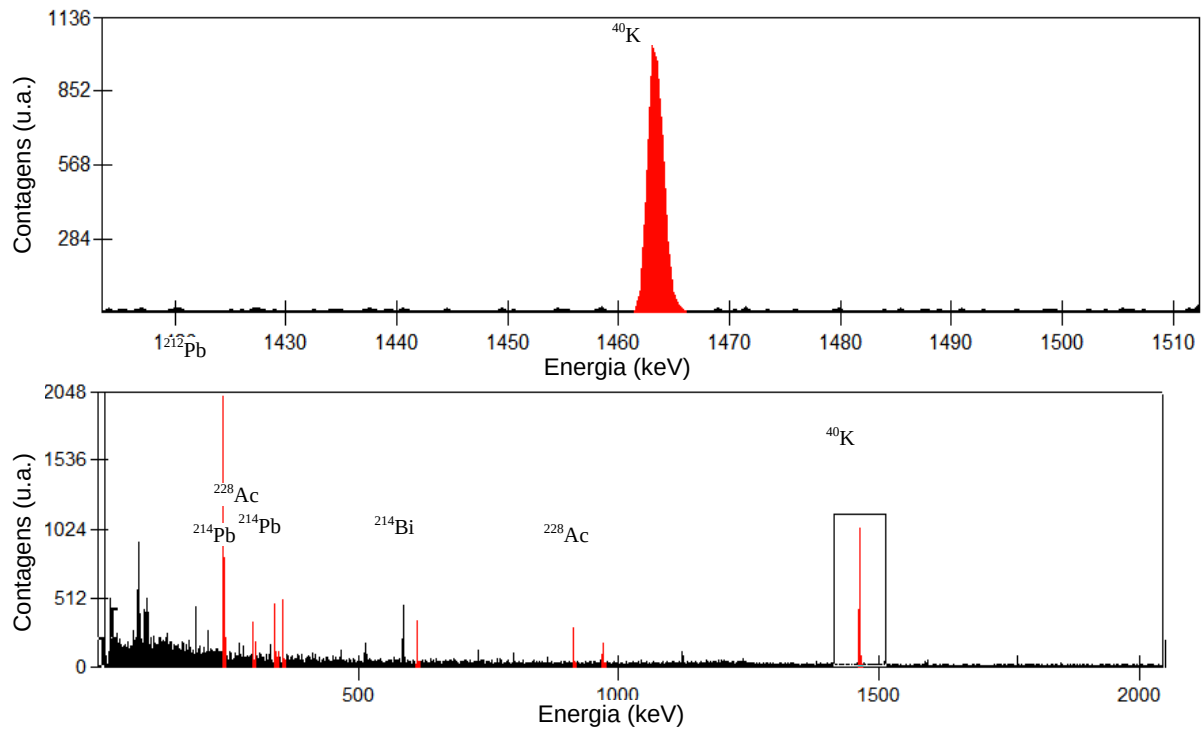


Figura 6 - Espectro de um sedimento medido por um detector GeHP, mostrando os picos 295, 352, 609 e 1120 keV para determinar o teor de ^{238}U ; 238, 338, 911 e 969 keV para o ^{232}Th e 1460 keV para determinação do ^{40}K , mostrado no detalhe.

Tabela 2 – Tabela da taxa de dose anual considerando a contribuição dos radionuclídeos (para 1 ppm de peso do nuclídeo pai) (IKEYA, 1993).

	α (mGy/ano)	β (mGy/ano)	γ (mGy/ano)
^{232}Th (1ppm)	0,7371 (0,3091*)	0,02762 (0,01019*)	0,05092 (0,01935*)
^{238}U (1ppm)	2,6916 (1,1528*)	0,14273 (0,05739*)	0,10207(0,00248*)
1% K_2O	-	0,67805	0,20287
Rb_2O (1ppm)	-	0,00047	-

* os valores representam o 100% da perda total dos elementos ^{222}Rn e ^{220}Rn .

Além da contribuição dos radionuclídeos naturais, também deve ser levada em consideração a contribuição da radiação cósmica no cálculo da taxa de dose anual. O cálculo teórico da radiação cósmica ($T_{\text{cósmica}}$) é realizado segundo a Equação 2:

$$T_{\text{cósmica}}(\text{Gy}) = T_{\text{radionuclídeos}} \left[F + J \exp\left(\frac{h}{H}\right) \right] \quad (2)$$

onde $T_{\text{radionuclídeos}}$ é a taxa de dose anual do local devido a contribuição dos radionuclídeos, h é a altitude, e F , J e H são constantes que variam com a latitude geomagnética do local de medida, podendo ser determinadas através da Figura 7 (SALLUN et al. 2007).

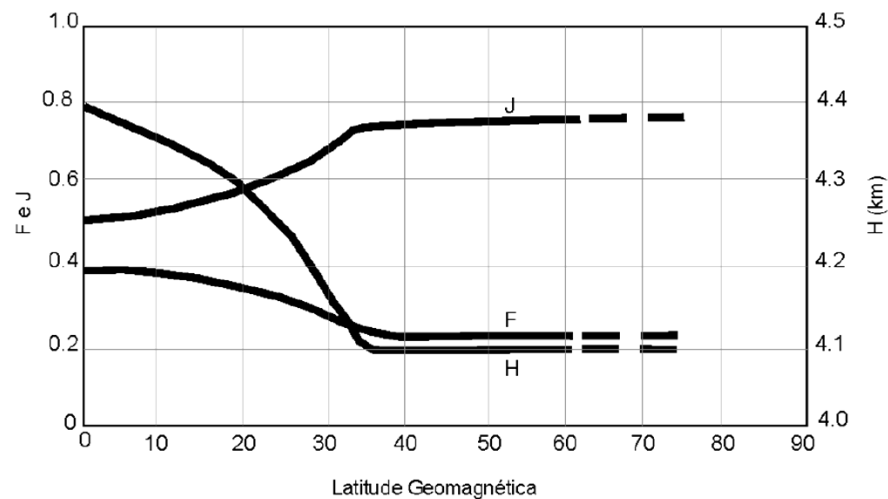


Figura 7 - Variação das constantes F, J e H com a latitude geomagnética (Adaptado de PRESCOTT; STEPHAN, 1982).

Algumas medidas experimentais da radiação cósmica já foram realizadas no Brasil através de dosimetrias *in situ*. Para datação de sedimentos, os locais foram Presidente Epitácio (SP), próximo ao Rio Paraná, e São Raimundo Nonato (PI), próximo ao Rio Piauí. O valor médio experimental para as radiações cósmicas encontrado em ambos os estudos foi de 0,21 mGy/ano, muito próximo do valor teórico de 0,25 mGy/ano utilizado no Brasil quando não é possível determiná-lo (TATUMI et al., 2003). Assim, a taxa de dose anual é dada pela Equação 3.

$$\text{Taxa de dose anual (mGy/ano)} = T_{\text{radionuclídeos}} + T_{\text{cósmica}} \quad (3)$$

Outra forma de determinar a taxa de dose anual é através de dosímetros muito sensíveis, como o dosímetro termoluminescente de LiF, que são colocados no local de coleta, onde devem permanecer por pelo menos 3 meses (IKEYA, 1993).

Finalmente, após determinar a dose natural e a taxa de dose anual, é possível estimar a idade da amostra a partir da relação mostrada na Equação 4.

$$\text{Idade (ka)} = \frac{\text{Dose Natural}}{\text{Taxa de dose anual}} \quad (4)$$

Em geral, nas datações arqueológicas a dose natural é da ordem de Gy e a taxa de dose anual de mGy/ano. Assim, nestes casos, a idade calculada será na ordem de mil anos que é representada em quilo-anos (ka).

2.2.2 Método das doses aditivas

Neste método, denominado de protocolo das múltiplas alíquotas com doses aditivas (MAA, do inglês *Multiple Aliquots Additive dose*), são preparadas várias alíquotas a partir da amostra coletada e é efetuada a leitura de uma das alíquotas, reservando-se as demais para a obtenção da curva de calibração, isto é, da relação da luminescência com a dose de radiação. As alíquotas reservadas são irradiadas com diferentes doses num irradiador de ^{60}Co previamente calibrado. É importante observar que as leituras destas alíquotas correspondem à uma intensidade do sinal luminescente natural (IN) devido à dose natural da amostra, acrescido de doses conhecidas ($\text{IN}+\text{D}_1$, $\text{IN}+\text{D}_2$, etc), uma vez que essas alíquotas não são zeradas antes da irradiação em laboratório. A partir das respostas obtidas é traçada a curva de calibração cuja forma é mostrada na Figura 8.

No eixo x são colocados os valores das doses adicionais à natural que foram recebidas pelas amostras a partir da irradiação no laboratório. O valor da luminescência natural (IN), obtida no ponto zero, correspondente à intensidade da luminescência associada com a dose natural. Ao extrapolar a curva de calibração até que esta atinge o eixo x, é possível determinar o valor da dose natural (DN) acumulada na amostra devido à radiação ambiental, também denominada dose equivalente.

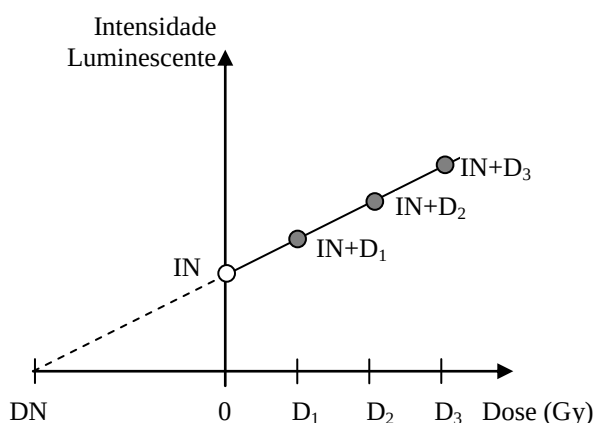


Figura 8 – Método da dose aditiva onde IN é a intensidade do sinal luminescente natural (o), irradiação em laboratório com doses conhecidas D_1 , D_2 e D_3 (●) e DN é a dose natural acumulada na amostra devido à radiação ambiental, também denominada dose equivalente.

2.2.3 Método das doses regenerativas

Outro método utilizado para a datação e que também emprega múltiplas alíquotas, é o método da dose regenerativa, denominado de protocolo das múltiplas alíquotas com doses regenerativas (MAR, do inglês *Multiple Aliquots Regenerative dose*). Neste caso, uma alíquota é lida para se obter o valor da luminescência correspondente à dose natural, e as demais alíquotas da mesma amostra passam por um processo de apagamento da resposta luminescente. Este processo deve ser semelhante ao processo que a amostra sofreu no passado, ou seja, dependendo do tipo de amostra, o apagamento é efetuado por aquecimento ou por exposição à luz solar.

Nos sedimentos, por exemplo, o apagamento do sinal da luminescência se dá pela exposição à luz solar, sendo que a idade estimada pela datação corresponde ao tempo em que a amostra ficou soterrada, ou seja, protegida da luz. Apesar do sinal da luminescência não ser completamente eliminado pela luz do sol, ele sofre uma redução significativa até um patamar denominado de valor residual, e este valor irá corresponder à idade zero do sedimento. Para materiais cerâmicos, um aquecimento acima de 500 °C por alguns minutos já apaga o sinal luminescente, e a idade da datação irá corresponder ao tempo a partir do cozimento no processo de fabricação da peça. As alíquotas, agora zeradas, podem ser irradiadas no laboratório com diferentes doses pré-definidas. Após as leituras do sinal luminescente é traçada uma curva de calibração, conforme mostra a Figura 9.

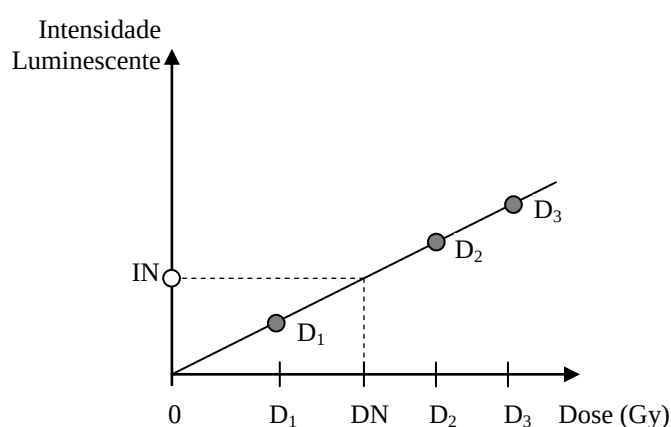


Figura 9 – Método da dose regenerativa onde IN é a intensidade do sinal luminescente natural (o), irradiação em laboratório com doses conhecidas D_1 , D_2 e D_3 (•) e DN é a dose natural acumulada na amostra devido à radiação ambiental, também denominada de Paleodose.

A partir da curva de calibração e com base no valor da leitura da intensidade luminescente natural (IN) da amostra, é possível estimar o valor da dose recebida durante o período em que a amostra esteve soterrada (DN), também denominada de Paleodose. A metodologia de múltiplas alíquotas supõe que a sensibilidade à radiação de todas as alíquotas é a mesma, o que nem sempre é verdade.

O método da dose aditiva é mais indicado quando a relação entre a luminescência e a dose é perfeitamente linear, ou quando uma extrapolação precisa é possível de ser efetuada. Quando isto não ocorre, o método regenerativo é o mais indicado. É importante também lembrar que, em ambos os métodos, aditivo e regenerativo, as alíquotas utilizadas, embora sejam da mesma amostra, podem não ser idênticas. O fato ocorre devido a não homogeneidade dos grãos da amostra e da sua diferença de sensibilidade (STOKES, 1994). O método utilizado para reduzir esta interferência é o método da alíquota única. Neste caso, a partir da amostra coletada, é retirada uma alíquota e a luminescência é medida por LOE ou por TL, obtendo-se assim o valor correspondente à dose natural. Em seguida, a amostra é aquecida ou exposta ao sol para que o sinal luminescente seja apagado. Depois, a alíquota é irradiada no laboratório com uma dose conhecida e a luminescência é medida. O procedimento de zeramento é repetido e a alíquota é irradiada com várias outras doses de modo a se obter a curva de calibração e, a partir dela, determinar a dose natural (DN) correspondente à luminescência da amostra.

Este procedimento requer certos cuidados, uma vez que o tratamento térmico pode alterar a distribuição e a quantidade de defeitos na amostra e, portanto, a sua sensibilidade à radiação. Para controlar esta interferência, foi proposto por Murray e Wintley (2000) um método de análise regenerativa de alíquota única, denominado de protocolo SAR (do inglês *Single Aliquot Regenerative dose*). O principal diferencial deste método é que, após a leitura da dose natural e do zeramento da alíquota, é efetuada uma irradiação com uma dada dose, denominada de dose teste. O valor da leitura obtido com esta dose é utilizado como valor de referência para corrigir as variações de sensibilidade da alíquota ao longo do processo de calibração.

Hilgers et al. (2001) compararam a datação de sedimentos pelos três métodos e concluíram que o protocolo SAR foi de 2 e 10 vezes mais preciso que os protocolos MAR e MAA, respectivamente. O desvio padrão das medidas das doses através de uma única alíquota, ficou entre 6% e 12% contra 10% a 50% utilizando múltiplas alíquotas.

Para exemplificar, os valores da dose natural de uma mesma amostra, obtidos por Hilgers e colaboradores pelas técnicas SAR, MAR e MAA, foram respectivamente $9,4 \pm 0,3$ Gy, $9,7 \pm 1,3$ Gy e $8,0 \pm 0,7$ Gy. A Figura 10 apresenta os resultados utilizando cada um dos três métodos. Para comparação dos três métodos, os autores utilizaram 13 alíquotas naturais e 35 irradiadas em laboratório, com 7 doses diferentes para o protocolo MAR, a mesma quantidade para o protocolo MAA e uma alíquota para o protocolo SAR.

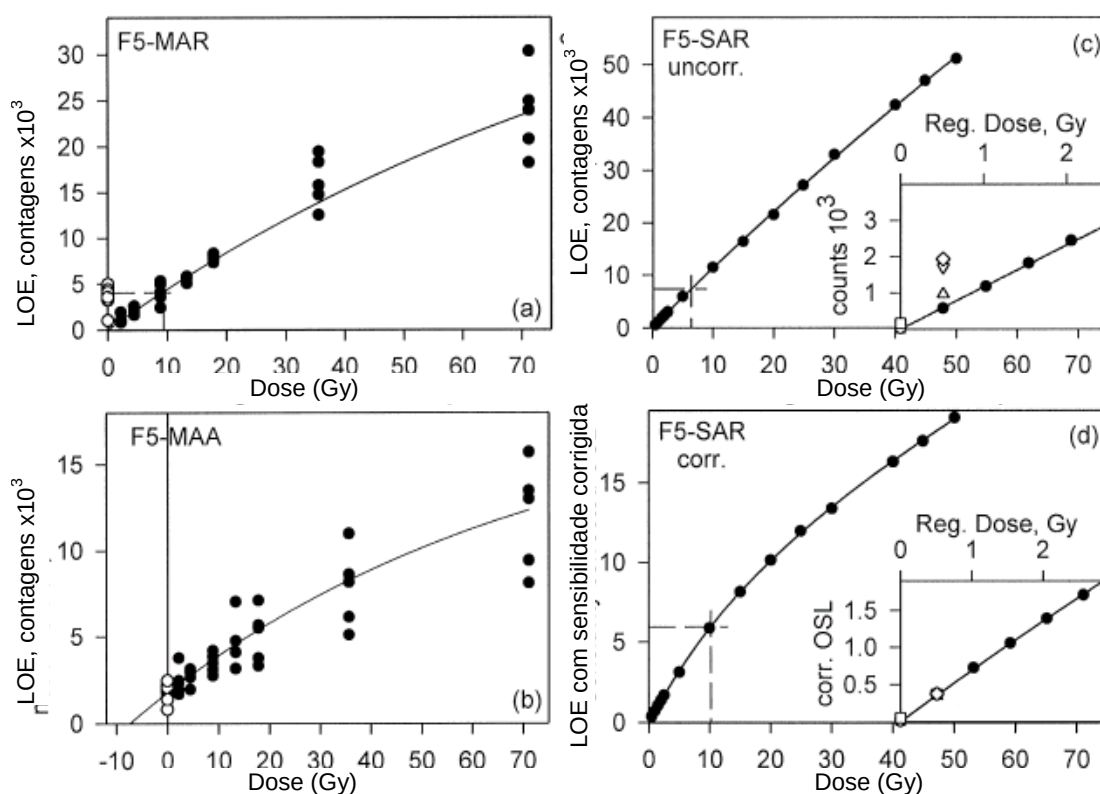


Figura 10 - Comparação entre os três protocolos na determinação da dose (a) MAR, (b) MAA, (c) SAR não corrigida e (d) SAR após a correção (HILGERS et al., 2001).

Na Figura 10 (a) e (b), a intensidade da dose natural existente nas alíquotas é representada pelos círculos abertos, enquanto que a intensidade das alíquotas irradiadas em laboratório é representada pelos círculos fechados. Na Figura 10 (c) e (d), a intensidade da dose natural é representada como uma linha pontilhada horizontal, sendo que em (d) é mostrada a curva de (c), após a correção da mudança de sensibilidade da amostra usando a resposta LOE da dose de teste. Os gráficos menores em (c) e em (d) mostram as doses regenerativas mais baixas. O quadrado aberto mostra o sinal LOE detectado após uma dose

zero (no ciclo 1, 13 e 20) para monitorar o efeito da recuperação do sinal LOE. Os triângulos e o losângulo abertos representam o sinal LOE para uma dose teste de 0,5 Gy repetida no ciclo 7, 14 e 21, mostrando a boa reprodutibilidade após a correção e indicando a aplicação bem sucedida do procedimento de correção.

Com isso, os autores determinaram as idades de $7,9 \pm 0,8$ mil anos pela técnica SAR, $8,2 \pm 1,6$ mil anos pela técnica MAR e $6,7 \pm 1,0$ mil anos pela técnica MAA, reforçando que a técnica com uma única alíquota apresenta uma menor flutuação no valor da idade em relação às técnicas utilizando múltiplas alíquotas, porém requer um equipamento onde as irradiações e as leituras sejam executadas no próprio equipamento.

2.3 PROPRIEDADES LUMINESCENTES DO FELDSPATO

Feldspato é o termo empregado para denominar um grupo de minerais constituídos de aluminossilicatos de potássio, sódio e cálcio. Está presente em cerca de 60% da crosta terrestre sob forma de sedimentos e de rochas, principalmente rochas ígneas ácidas, como o granito. Nas últimas décadas, o feldspato vem se consagrando como um dos materiais mais importantes nas aplicações dosimétricas, principalmente pela sua abundância, tanto na forma natural como em diversos objetos criados pelo homem, já que é utilizado como matéria prima na fabricação de cerâmicas, porcelanas, tijolos, telhas, vidros, etc. (DEER et al., 2001).

Em 1983, Mejdahl mostrou que as propriedades TL do feldspato e suas características dosimétricas são adequadas para o seu uso como dosímetros naturais para datação arqueológica e geológica. Mais tarde, em 1988, Hütt et al. estudaram também a emissão luminescente do feldspato ao ser estimulado por luz no visível (LOE) ou por luz infravermelha (LOE-IV) que, desde então, vem sendo amplamente utilizada.

Mas, devido à grande diversidade mineralógica de feldspatos existentes na natureza, e porque os resultados encontrados para um tipo de feldspato não são necessariamente aplicáveis a outros, se torna necessária uma análise minuciosa no que diz respeito à sua luminescência. Informações como curvas de emissão luminescente, bem como seus respectivos espectros, têm demonstrado ser de grande importância na precisão e confiabilidade das medidas baseadas neste fenômeno físico (KRBETSCHEK et al., 1997).

2.3.1 Estrutura cristalina

Feldspato é um termo que descreve um grupo de minerais, do grupo dos tectossilicatos, que apresentam uma estrutura tetraédrica (Si, Al)O₄ unidos entre si através dos O²⁻, localizados nos seus vértices. Esta união resulta em uma estrutura tridimensionalmente contínua, fortemente unida e eletricamente estável, mostrado na Figura 11. Quando átomos de alumínio substituem os de silício na coordenação tetraédrica neste tipo de estrutura, cátions adicionais são requisitados para manter a sua neutralidade eletrostática. Estes cátions entram em grandes espaços da estrutura balanceando as cargas, sendo que os principais são potássio (K⁺), sódio (Na⁺) e cálcio (Ca²⁺).

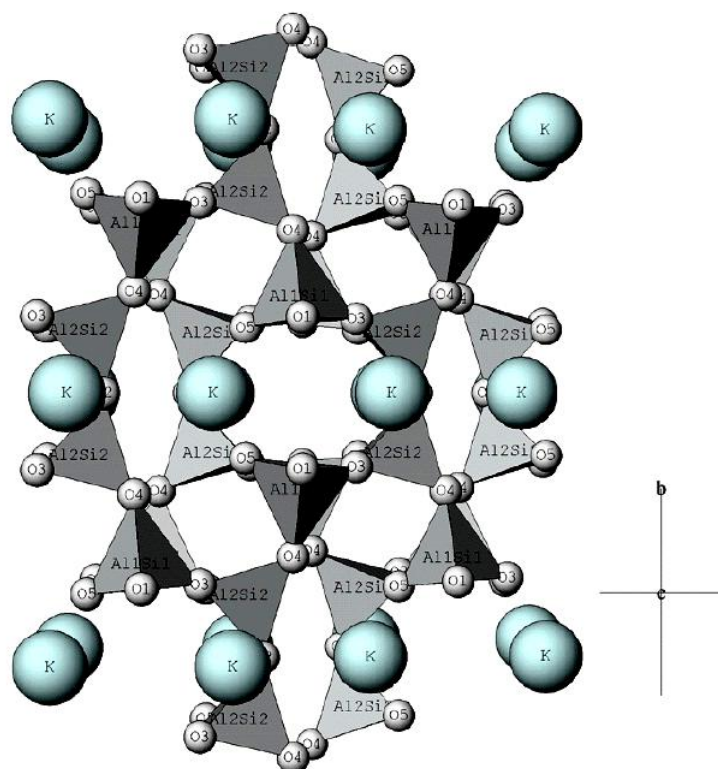


Figura 11 – Estrutura cristalina do feldspato (DEER et al., 2001).

Assim, têm-se dois grupos de feldspatos: o alcalino (Or-Ab), composto por feldspatos sódicos e potássicos, e o plagioclásio (Ab-An), composto por feldspatos cálcicos e sódicos. Os feldspatos alcalinos são subdivididos em pertíticos e antipertíticos de acordo com a proporção entre K e Na em sua estrutura cristalina. O feldspato rico em potássio pode ainda ser encontrado com diferentes estruturas cristalinas, recebendo diferentes nomenclaturas: ortoclásio quando o sistema cristalino é monoclinico, microclínio quando é triclínico, anortoclásio (ou microclínio sódico) idêntico ao microclínio exceto pela proporção de 1:3 entre o K e o Na em sua composição, e sanidina, que é um tipo vítreo de ortoclásio, característico de rochas vulcânicas. O feldspato plagioclásio é subdividido de acordo com a relação entre Na e Ca, recebendo as seguintes nomenclaturas: Albita (An_{0-10}), Oligoclásio (An_{10-30}), Andesina (An_{30-50}), Labradorita (An_{50-70}), Bitonita (An_{70-90}) e Anortita (An_{90-100}).

A Figura 12 mostra o diagrama ternário com as nomenclaturas do feldspato, de acordo com a proporção entre os três membros: ortoclásio (Or: $KAlSi_3O_8$), albita (Ab: $NaAlSi_3O_8$) e anortita (An: $CaAl_2Si_2O_8$), sendo que a composição é expressa em moles percentuais dos três elementos Or:Ab:An.

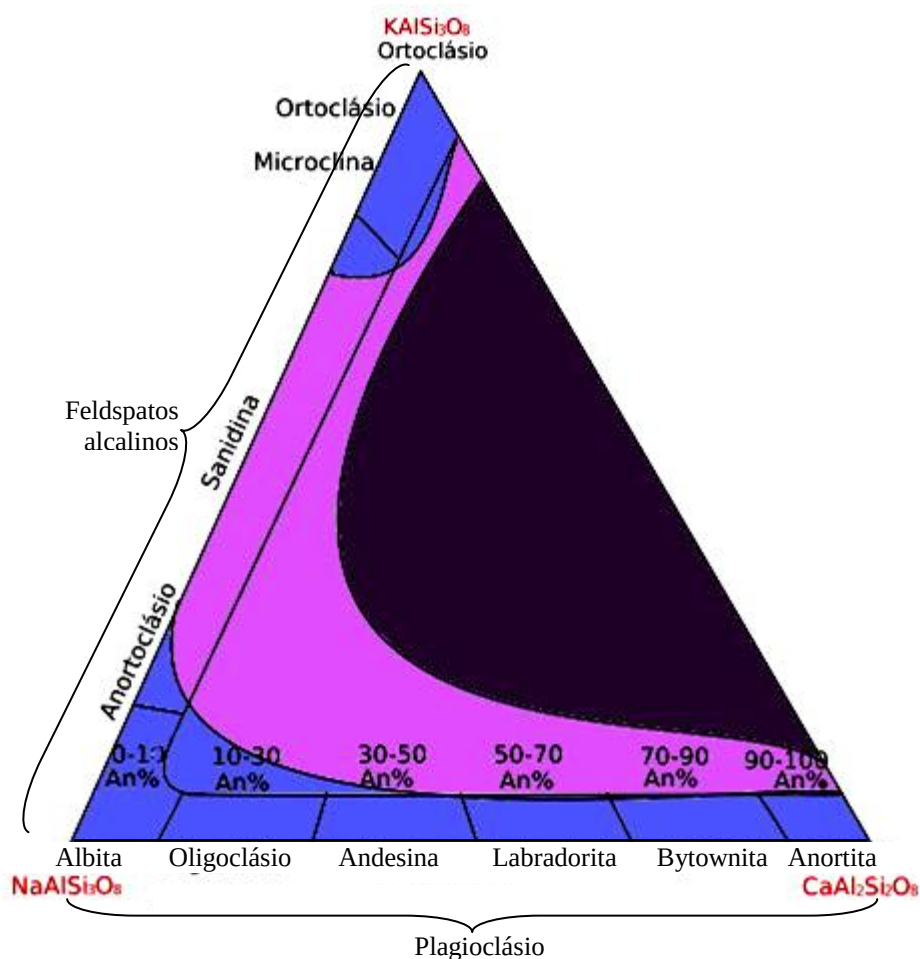


Figura 12 - Diagrama ternário representativo dos feldspatos K-Na-Ca, onde as nomenclaturas são subdivididas de acordo com a sua composição química (KRBETSCHEK et al., 1997).

A intensidade do sinal luminescente das amostras alcalinas tem relação direta com a quantidade de potássio, constituído em parte pelo radioisótopo ^{40}K , que contribui na sua dose acumulada (DULLER, 1997). Os feldspatos ricos em potássio são os mais abundantes na natureza e possuem um maior limite de dose de saturação. Devido a essas vantagens, é dada maior ênfase a esse tipo de feldspato nas aplicações de datação (PRESCOTT e FOX, 1993).

O plagioclásio é subdividido de acordo com a proporção entre Na e Ca na sua composição, formando a albita, oligoclásio, andesina, labradorita, bytownita e anortita. Huntley e Lian (2006) traçaram uma correlação entre quantidade de cálcio na amostra e a taxa de perda da luminescência (*fading*), mostrando que, em geral, os plagioclásios com mais de 30% de cálcio são descritos como problemáticos para datação.

Além da relação entre o potássio, o sódio e o cálcio, existem muitos outros fatores, inclusive externos, que também podem influenciar na resposta luminescente, tais como a ocorrência de decaimento anômalo da emissão, a transferência de carga entre diferentes armadilhas, os defeitos envolvidos nos processos de emissão, dentre outros (KRBETSCHEK et al., 1997). É importante enfatizar que não existe necessariamente uma relação direta entre o tipo estrutural do feldspato e o seu sinal luminescente, especialmente em amostras com composição intermediária (PRESCOTT e FOX, 1993).

2.3.2 Termoluminescência

No caso do feldspato, após ser irradiado em laboratório e logo em seguida realizada uma leitura TL, se observa um pico largo e acentuado com um máximo entre 150 e 180°C, cuja banda espectral é centrada em 2,6 eV (480 nm). Esse pico TL decai rapidamente em questão de dias, levando a correlacionar com armadilhas rasas e devem ser esvaziadas através de um pré-tratamento térmico antes das leituras dessas amostras nas aplicações dosimétricas, por serem termicamente instáveis. De fato, Strickertsson (1985) mostrou, através da técnica da subida inicial, que nas amostras de feldspato potássico existem uma série de armadilhas, com níveis energéticos muito próximos entre si, nas temperaturas entre 80 e 250 °C.

Resultados semelhantes foram encontrados por Kirsh et al. (1990) através da mesma técnica, porém utilizando amostras de albita. Benoit et al. (2001), estudando vários tipos de feldspatos, mostraram que as curvas TL são bem diversificadas, onde a natureza do pico varia de amostra para amostra, refletindo as variações mineralógicas, como nos três exemplos apresentados na Figura 13.

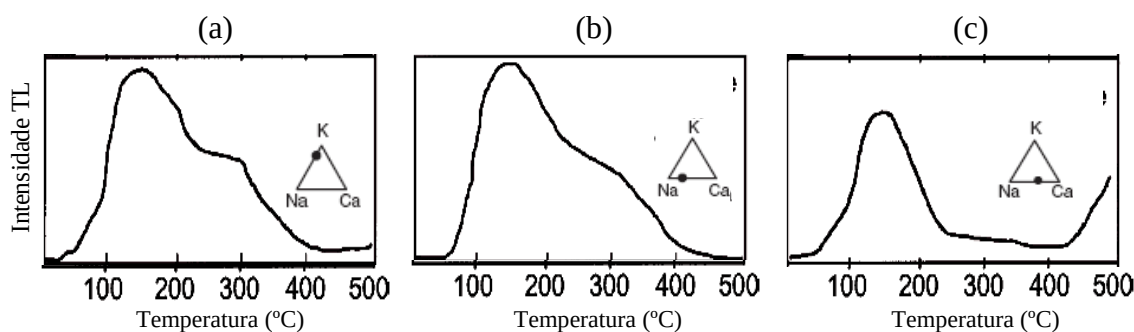


Figura 13 - Curvas TL para diferentes tipos de feldspatos: (a) pertita, (b) oligoclasio e (c) bytownita (BENOIT et al., 2001).

Os autores mostraram ainda que os sinais TL encontrados em duas amostras do mesmo tipo não são necessariamente iguais, pois vários fatores podem influenciar na altura, posição (temperatura) e largura do pico, e que não está ligada à relação Or:Ab:An.

A grande complexidade da emissão luminescente pode ser observada melhor quando são realizados estudos do espectro de emissão da TL mostrando a natureza tridimensional de todo o sistema envolvido. Prescott e Fox (1993) apresentaram os espectros TL de vários tipos de feldspatos. Na Figura 14 são apresentados três gráficos destacados por representar (a) um feldspato potássico (ortoclásio 83:16:1), (b) um sódico (albita 2:98:-) e (c) um alcalino intermediário (sanidino 56:41:3).

O feldspato ortoclásio estudado pelos autores, bem como os demais feldspatos que continham uma alta concentração de K, apresentou um pico em aproximadamente 3,1 eV (400 nm) na temperatura de 300°C. Além desse pico, Huntley e colaboradores (1988) encontraram uma emissão dominante na região do vermelho-infravermelho em uma amostra de microclínio, também com alta concentração de K, mas que nem sempre podem ser visualizadas devido à proximidade ao comprimento de onda da emissão da radiação de corpo negro da bandeja do equipamento de leitura da TL.

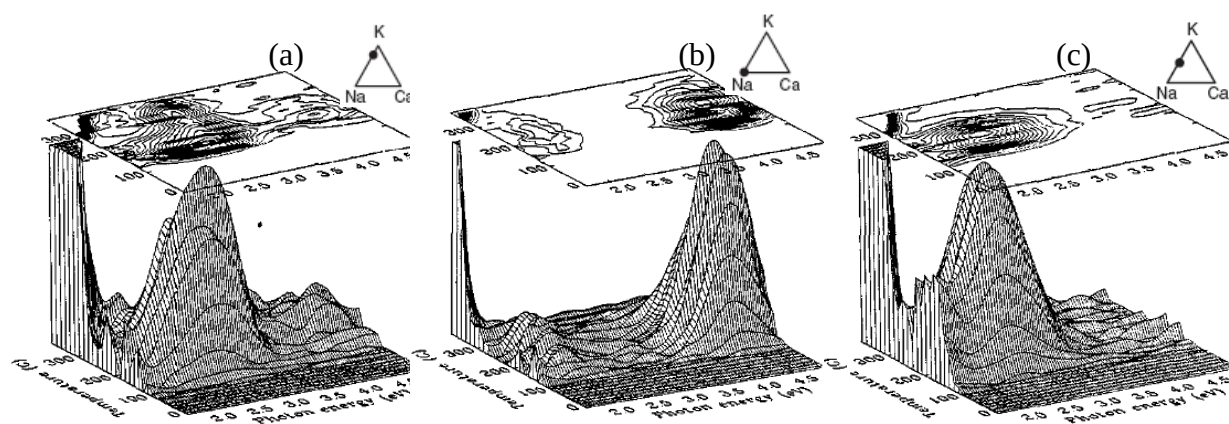


Figura 14 - Espectro de emissão TL para as amostras de (a) ortoclásio, (b) albita e (c) sanidina (PRESCOTT e FOX, 1993).

Prescott e Fox (1993) mostraram que a albita apresenta emissões em 2,17 eV (570 nm) e em 4,45 eV (275 nm), além de outras menos significativas. Esses dois picos são encontrados em todos os plagioclásios ricos em sódio e mesmo com a substituição de mais de 25% de sódio pelo cálcio, a intensidade e o formato do espectro TL são pouco alterados. Esses autores ainda constataram que a sanidina apresenta uma emissão com um espectro

largo em 2,6 eV (480 nm) formada a partir da soma de dois picos em torno de 200 °C. Esse espectro foi encontrado em várias amostras alcalinas com composição intermediária entre o Or e a Ab, porém, em algumas dessas foi observado uma superposição das emissões dos dois feldspatos da extremidade: um pico em 3,1 eV, presente nos ortoclásios, e outros dois picos em 2,17 e 4,45 eV, presentes nas albitas. Isto sugere que alguns feldspatos intermediários formam uma única fase apresentando um espectro TL característico, e outros podem ser constituídos de duas fases distintas.

Os plagioclásios com mais de 50% de anortita (6:44:50) apresentaram uma emissão em 1,95 e em 3,1 eV (635 nm e 400 nm), que também foram encontrada nas amostras de bytonita (3:23:74 e 1:23:77), porém foi observado uma redução significativa na intensidade TL dessas amostras. Huntley e colaboradores (1988) encontraram emissões em 2,2 e 3,1 eV em uma amostra de andesina. Por outro lado, a amostra de anortita (1:4:96) não emitiu luminescência suficiente para formar um espectro mensurável.

A maioria dos plagioclásios citados na literatura apresenta, mesmo que de forma discreta, uma emissão em 3,1 eV (400 nm) no pico de 320 °C. Visto que esta é a emissão dominante nos feldspatos altamente potássicos, e como todos os feldspatos alcalinos e a maioria dos plagioclásios contêm algum potássio, é no mínimo plausível associar essa emissão à presença de pequenas concentrações de ortoclásio em plagioclásio.

Outra característica encontrada em diversos estudos do feldspato é a perda do sinal TL na temperatura ambiente, denominada de decaimento anômalo. Estudos realizados por Duller (1997) mostram que a taxa de decaimento do sinal TL é maior que a estimada a partir da meia vida do elétron na armadilha. Uma hipótese proposta por Wintle (1977) é que esse tipo de decaimento é resultado do tunelamento de cargas capturadas próximas a centros de recombinação e é fortemente dependente do grau de ordenamento da distribuição Al-Si. Assim, nos feldspatos bem ordenados, e notadamente nos mais puros, o decaimento anômalo é por vezes imperceptível, como concluíram Visocekas e colaboradores (1994) avaliando a ocorrência de emissão por tunelamento e decaimento anômalo em uma ampla variedade de feldspatos, de diferentes procedências.

2.3.3 Luminescência Opticamente Estimulada

As curvas LOE dos feldspatos são formadas pela soma de duas ou mais exponenciais devido à complexidade dos mecanismos envolvidos entre a liberação dos elétrons das armadilhas e sua recombinação. Existem transições termicamente assistidas e estimulações ópticas secundárias na produção da LOE, indicando que a parte principal desse mecanismo no feldspato é o rearmadilhamento. Medidas do sinal TL de feldspatos antes e depois da estimulação óptica mostram que ocorrem foto transferências entre as armadilhas e, caso a armadilha para a qual a carga é transferida for opticamente ativa, então este tipo de rearmadilhamento irá também afetar a forma da curva LOE (DULLER, 1997).

A observação do espectro de emissão sob estimulação óptica permite um aprofundamento nos processos luminescentes do feldspato (BØTTER-JENSEN et al., 1994). Clarke e Rendell (1997) analisaram o espectro de diversas amostras alcalinas, dentre elas um ortoclásio (90:10:0), um microclínio (84:16:0) e uma albita (3:96:1), mostrados na Figura 15 (a), (b) e (c), respectivamente. As amostras foram irradiadas com uma dose de raios-X de 50 Gy e as leituras foram realizadas após aproximadamente 5 minutos. Os estudos mostraram que todos os feldspatos apresentaram um pico de emissão UV, centrado em 4,3 eV (290 nm). Porém, esse pico se mostrou termicamente instável, pois, após irradiação em laboratório, a intensidade luminescente nesta banda de emissão decai com o tempo, mesmo em temperatura ambiente, justificando a ausência dessa emissão nas amostras irradiadas naturalmente. Estas cargas das armadilhas instáveis, associadas com a emissão UV, podem ser totalmente removidas através de um procedimento de pré-aquecimento, essencial na rotina da datação. Segundo os autores, uma temperatura de 220 °C por pelo menos 1 minuto já seria suficiente.

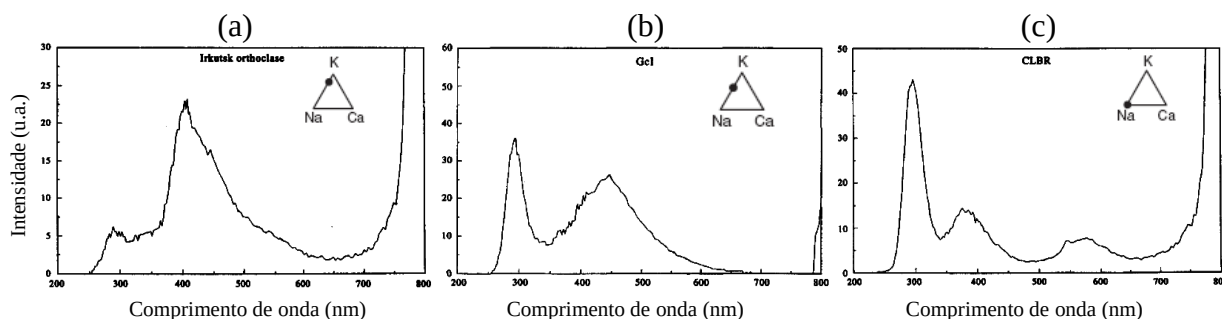


Figura 15 - Espectros de emissão sob estimulação óptica de três feldspatos alcalinos: (a) ortoclásio, (b) microclínio e (c) albita (CLARKE e RENDELL, 1997).

Além dessa emissão UV, os feldspatos alcalinos estudados pelos autores, apresentaram emissões em diversos outros comprimentos de onda, com diferentes intensidades. Essas emissões foram ainda comparadas com sedimentos ricos em potássio, coletados em diferentes localidades, apresentados na Tabela 3, confirmando que o tipo do feldspato não é o único fator que influencia na emissão luminescente dos feldspatos estimulados com infravermelho.

Tabela 3 - Características geoquímicas das amostras e as respectivas emissões quando estimuladas com infravermelho (CLARKE e RENDELL, 1997)

Tipo	Amostra	K ₂ O%	Na ₂ O%	CaO%	comprimento de onda (nm)					
					290	335	390	405	445	560
Albita	Amelia	0,22	6,48	0,10	*					*
Albita	CLBR	0,35	10,78	0,13	*		*			*
Microclínio	FB1	12,05	1,96	0,10	*					
Microclínio	GcI	12,99	2,42	0,00	*			*	*	
Microclínio	En7	13,50	2,13	0,00	*			*	*	
Ortoclásio	Perthite	10,73	1,15	2,12	*				*	
Ortoclásio	Irkutsk	12,15	1,31	0,01	*			*		
Feldspato Na	NIST 99a	5,20	6,20	2,14	*	*		*		*
Feldspato K	NIST 70a	11,18	2,55	0,11	*			*		*
Sed. Fluvial	Espanha	6,67			*	*		*		*
Sed. Fluvial	Espanha	6,50			*	*		*		*
Sed. Duna	EUA	8,76			*			*		*
Sed. Coluvial	África do Sul	9,88			*	*		*		

2.3.4 Centros de emissão luminescente

Diversos autores vêm interpretando os espectros dos feldspatos em termos de centros específicos de luminescência. Essas emissões geram informações sobre os centros de recombinação, mas não das armadilhas das quais os elétrons são arrancados durante a estimulação.

Alguns pesquisadores traçaram uma correlação entre os comprimentos de onda e a estrutura cristalina, ou as impurezas presentes na rede. Prescott e Fox (1993), por exemplo, relacionaram as energias de 2,2 e 3 eV (570 e 420 nm) com a proporção entre o K e o Na nos

feldspatos alcalinos. Baril e Huntley (2003) associaram a emissão amarelo-esverdeada (570 nm), e a emissão vermelha/IV (730 nm) a presença do Mn^{2+} substituindo o Ca^{2+} , e do Fe^{3+} substituindo o Al^{3+} , respectivamente. Ainda propuseram uma correlação negativa entre a presença de Fe e Mn e a intensidade de todas as bandas de emissão, mas não concluíram qual deles é o responsável pela diminuição da luminescência, pois encontraram uma forte correlação positiva entre o Fe e o Mn.

Clark e Rendell (1997) associaram a emissão na faixa do azul (400 – 460 nm) aos centros de buracos causados pelos defeitos intrínsecos das redes cristalinas dos aluminossilicatos, como o centro $\text{Al} - \text{O}^- - \text{Al}$, e o comprimento de onda variou de acordo com o tipo de impureza localizado na proximidade do buraco armadilhado (Cu^{2+} em 425 nm ou Ti^{4+} em 460 nm).

A emissão UV em 4,3 eV (290 nm) vem sendo descrita como característica de plagioclásios que contenham alta proporção de albita e está presente em feldspatos potássicos que tenham fases de albita dissociadas na sua estrutura cristalina. O centro responsável por essa emissão ainda está em discussão, mas alguns autores apontam para impurezas de Pb^{2+} substituindo o K^+ na estrutura cristalina (MALINS et al., 2004).

Baril e Huntley (2003) reuniram as principais bandas de emissão TL, LOE e também radioluminescente (RL) observados em trabalhos de diversos autores, mostrados na Tabela 4, onde na coluna de cada técnica luminescente, os asteriscos representam a frequência com que as emissões são citadas e na coluna da atribuição estão listadas as impurezas responsáveis pela emissão. A partir de comparações desses vários espectros os autores concluem que não está correta a afirmação que os centros de recombinação são, em grande parte, independentes das armadilhas de elétron. Se isso fosse verdade, seria esperado que os espectros de excitação para cada mecanismo fossem semelhantes, ou seja, qualquer elétron na banda de condução poderia migrar para qualquer centro de recombinação. No entanto, mesmo quando os mecanismos de excitação são semelhantes, os espectros de emissão diferem consideravelmente. Estes resultados descartam os modelos que envolvem a migração da armadilha de nível excitado para a banda de condução, como o modelo de Hütt et al. (1988), que explica a luminescência estimulada por infravermelho como uma “transferência óptica termicamente assistida”.

Tabela 4 - As principais bandas de emissão observadas, com indicação da frequência que são citadas e do possível centro responsável (BARIL E HUNTLEY, 2003).

Emissão	Energia (eV)	Pico λ (nm)	TL	RL	LOE	Fosforesc. após		Atribuição
						Irrad. γ	LOE	
IV	1,27–1,38	900–980	?	*	n.o.	***	***	
IV	1,46	855–885	?	***	n.o.	0	0	
Vermelho/IV	1,65–1,82	730	**	***	**	***	***	Fe ³⁺ no local T
Amar./verde	2,2	570	***	*	***	*	**	Mn ²⁺ local M
Verde	2,5–2,7	460–500	*	*	0	***	0	
Violeta/azul	3,0–3,1	400–420	***	***	***	*	*** _w	
UV	3,65	340	0	0	**	0	0	
UV	3,85	320	**	0	**	*	* _w	
UV	4,1	300	0	0	*	*	* _w	Talvez Pb ²⁺
UV	4,3	290	**	***	*	*	** _w	
UV	4,5	275	**	0	?	*	0	

Legenda: ? = não medido, n.o.= não observável, 0 = não observado, w = muito fraco, * = incomum, ** = comum, *** = sempre presente.

Ainda segundo esses mesmos autores, um modelo alternativo possível é o salto do elétron entre os espaçamentos criados pelos defeitos, ou “complexos localizados de defeitos”, como foi sugerido por Karali e colaboradores (2000). Outra possibilidade é o tunelamento direto do elétron a partir do nível excitado da armadilha para o centro de luminescência.

A emissão de fosforescência em 1,27-1,38 eV foi primeiramente observada por Rieser (1999) e vários autores vêm aprofundando os estudos dessa banda. Baril e Huntley (2003) tentaram associá-la com a recombinação na armadilha principal. No entanto, essa interpretação conflita com o trabalho de Trautmann et al. (1999) que atribuem a emissão RL em 1,44 eV à recombinação na armadilha principal.

Prescott e Fox (1993) com TL, e mais tarde Baril e Huntley (2003) com LOE no infravermelho, associaram a relação entre as intensidades TL na banda do violeta e do verde-amarelo à relação entre o potássio e o sódio em amostras de feldspatos. Os autores ainda tentaram correlacionar os elementos traços com as bandas de emissão de luminescência, porém os resultados foram inconclusivos.

3 MATERIAIS E MÉTODOS

3.1 CARACTERIZAÇÃO DAS AMOSTRAS DE FELDSPATO

Para caracterização do feldspato, foram utilizadas três amostras: duas da região de Parelhas (RN), sendo uma albita e um microclínio, e um microclínio da região de Solonópole (CE), que serão referenciados nesta tese pelas siglas AP, MP e MS, respectivamente.

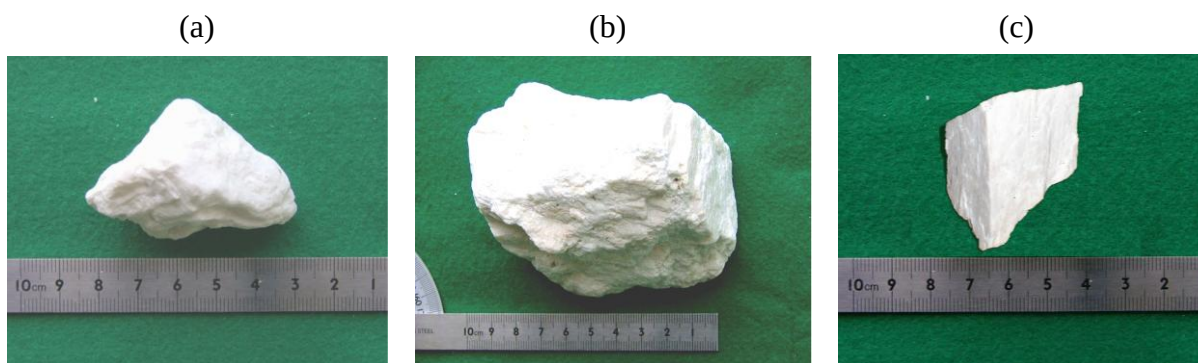


Figura 16 - Feldspatos da região de Parelhas (a) albita AP e (b) microclínio MP, e da região de Solonópole (c) microclínio MS.

As amostras de rocha foram fragmentadas em britadores de mandíbulas em laboratório de modo que apenas os fragmentos maiores que 1700 μm foram aproveitados para este estudo. Esses pedaços foram então fragmentados manualmente usando um almofariz de ágata e pistilo e, em seguida, peneirados para obtenção de uma granulometria entre 75 e 150 μm de diâmetro. O fluxograma da preparação das amostras é mostrado na Figura 17. Os grãos menores que 75 μm foram utilizados para a caracterização mineralógica dos feldspatos por difração de raios-X (DRX) para identificação das fases minerais e também por espectrometria por fluorescência de raios-X (FRX) para uma análise semi-quantitativa dos óxidos presentes.

Os difratogramas das três amostras são apresentados na Figura 18, onde a indexação da fase é indicada pelas letras A para albita, Mu para muscovita, Q para o quartzo e Mi para o microclínio. A análise foi realizada com um equipamento Bruker-AXS D5005 com radiação $\text{Co K}\alpha$ ($\lambda = 1,78896 \text{ \AA}$), com um intervalo de varredura 2θ de 5° à 60° com passos de $0,02^\circ/\text{s}$.

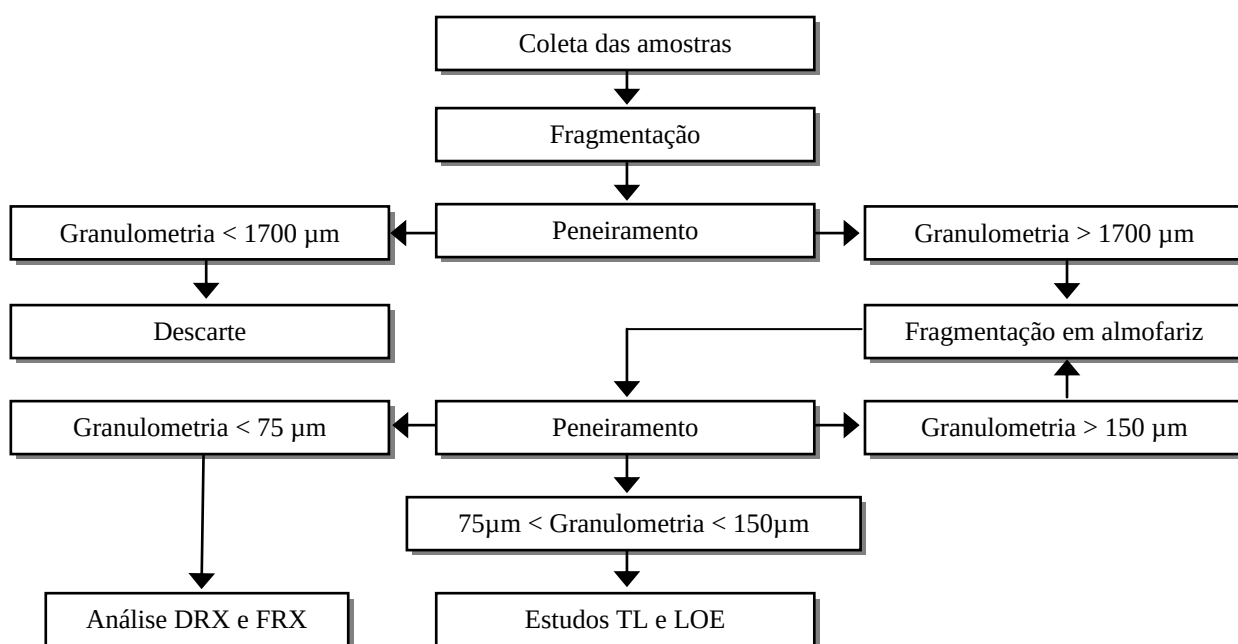


Figura 17 - Fluxograma da preparação dos feldspatos para os estudos por TL e por LOE, bem como para as análises DRX e FRX.

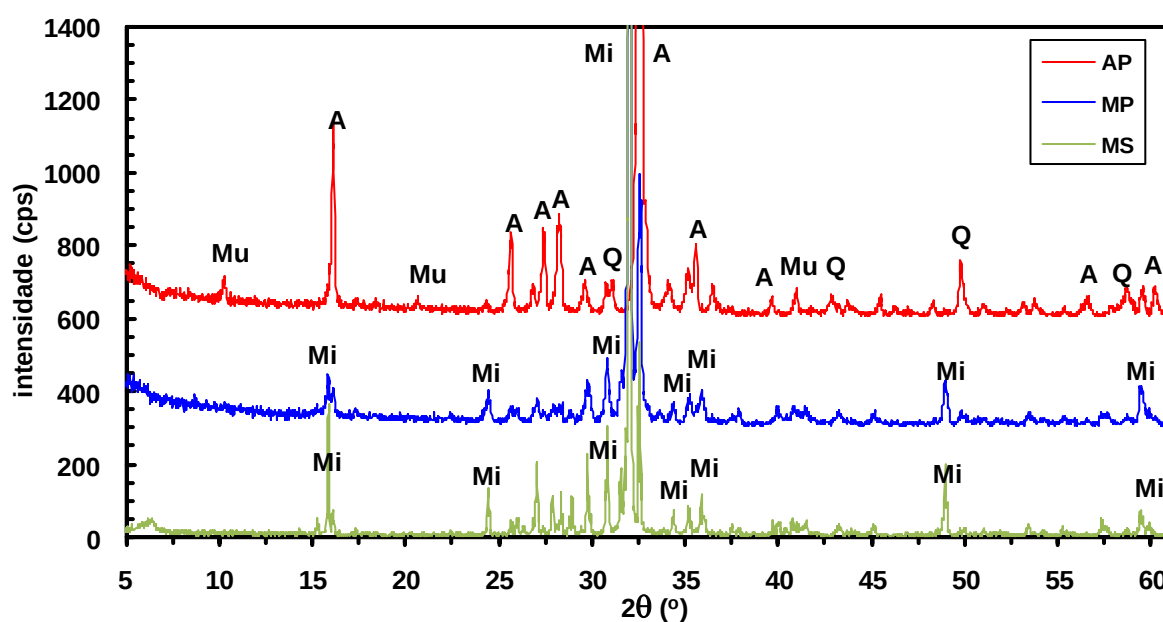


Figura 18 – Difratograma dos feldspatos AP, MP e MS, mostrando a indexação dos principais picos representados pelas letras A (albita), Mi (microclínio), Q (quartzo) e Mu (muscovita).

A Tabela 5 apresenta as concentrações dos principais óxidos constituintes das amostras analisadas por FRX em um espectrômetro Rigaku-RIX 3000 equipado com tubo de Rh. Os resultados mostram que na amostra AP a alta concentração de SiO_2 é atribuída à presença de quartzo e da muscovita, observados também na análise por DRX. A presença de muscovita nessa amostra também justifica o maior teor de K_2O em relação ao Na_2O . As amostras MP e MS apresentaram uma alta concentração de K_2O , enfatizando o caráter potássico desses dois feldspatos. A amostra MS apresentou ainda uma grande proporção de Fe_2O_3 , já esperada devido a coloração avermelhada dessa amostra. Na última coluna da Tabela 5 encontra-se a relação, calculada através das Equações 10, 11 e 12, entre os três principais constituintes do feldspato: o ortoclásio, a albita e a anortita (Or:Ab:An). Estas relações permitem localizar os três feldspatos no diagrama ternário, mostrado na Figura 19.

$$Or = 100 \cdot \frac{K}{K+Na+Ca} \quad (10)$$

$$Ab = 100 \cdot \frac{Na}{K+Na+Ca} \quad (11)$$

$$An = 100 \cdot \frac{Ca}{K+Na+Ca} \quad (12)$$

Tabela 5 - Composição química dos maiores constituintes encontrados nas amostras de feldspatos obtidos por FRX.

Amostra	Óxidos (% m sica)								Or:Ab:An
	SiO_2	Al_2O_3	K_2O	Na_2O	CaO	Fe_2O_3	P_2O_5	Outros	
AP	72,2	16,7	1,99	0,96	1,85	0,49	2,73	0,02	41:20:39
MP	54,5	12,2	29,3	0,21	0,69	0,29	1,30	1,68	97:1:2
MS	64,7	18,3	13,9	1,36	0,07	1,45	0,04	0,53	91:9:0

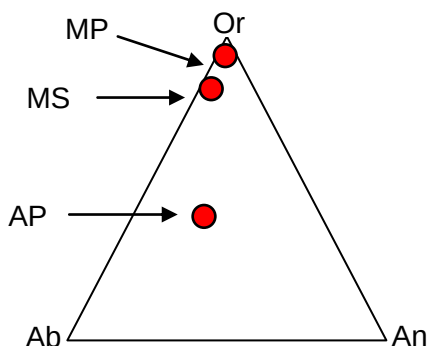


Figura 19 – Diagrama ternário da composição do feldspato, mostrando a localização das três amostras estudadas.

Os estudos com esses feldspatos serviram como base para os procedimentos de preparação, ajustes dos parâmetros de medida, rotina de leitura, determinação das curvas características e dos fatores que influenciam na resposta LOE e TL. Estes estudos foram realizados com o objetivo de criar um protocolo padrão para aplicação na datação arqueológica através dos feldspatos existentes, principalmente nos sedimentos da área de coleta dos sítios arqueológicos.

3.2 PROPRIEDADES LUMINESCENTES DAS AMOSTRAS DE FELDSPATO

3.2.1 Resposta luminescente

O primeiro estudo nas amostras de feldspato foi de medida do espectro de emissão TL a fim de determinar os comprimentos de onda da emissão durante o aquecimento. Para isso, as amostras AP e MP foram irradiadas com uma dose de 10 kGy e a amostra MS com 25 kGy. Em seguida, essas amostras foram colocadas sobre uma bandeja com aquecimento até 350°C, e o espectrômetro da Ocean Optics (USB4000) foi posicionado em cima da bandeja para capturar a emissão TL. Este espectrômetro mede comprimentos de onda compreendidos entre 340 e 1020 nm.

O estudo da resposta TL das amostras foi realizado utilizando-se a leitora Harshaw 3500, e as medidas foram realizadas com a taxa de aquecimento a 2 °C/s na faixa de temperatura entre 60 e 400°C.

Para o estudo da resposta LOE desses feldspatos foi utilizado um equipamento desenvolvido no DEN/UFPE (SANTANA, 2006). Seu esquema, apresentado na Figura 20, é basicamente composto de um conjunto de LEDs infravermelhos ($\lambda = 850 \pm 50$ nm) para estimulação ótica, uma bandeja de suporte para amostra, um bloqueador de luz (filtro óptico passa faixa BG-39), uma fotomultiplicadora para detecção do sinal luminescente e um sistema eletrônico de aquisição do sinal (multicanal).

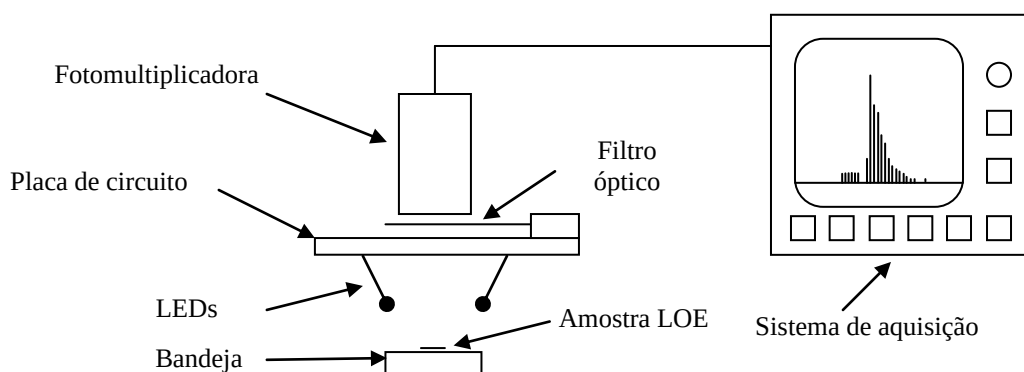


Figura 20 - Esquema do equipamento LOE para medidas de feldspatos (SANTANA, 2006).

A leitora LOE possui um conjunto de 21 LEDs que emitem luz no comprimento de onda de 850 nm, que é adequado para estimular amostras de feldspato, que são sensíveis a essa faixa de comprimento de onda. Na janela da fotomultiplicadora há um filtro óptico, do tipo passa faixa. Este filtro bloqueia a luz de estimulação deixando passar apenas a luz emitida pela amostra para a fotomultiplicadora. Isto permitiu que as leituras LOE fossem realizadas no modo contínuo, ou seja, o sinal luminescente foi medido durante a estimulação óptica. A Figura 21 mostra a faixa de comprimento de onda transmitida pelo filtro BG-39 e a faixa de emissão dos LEDs infravermelhos (LED IV).

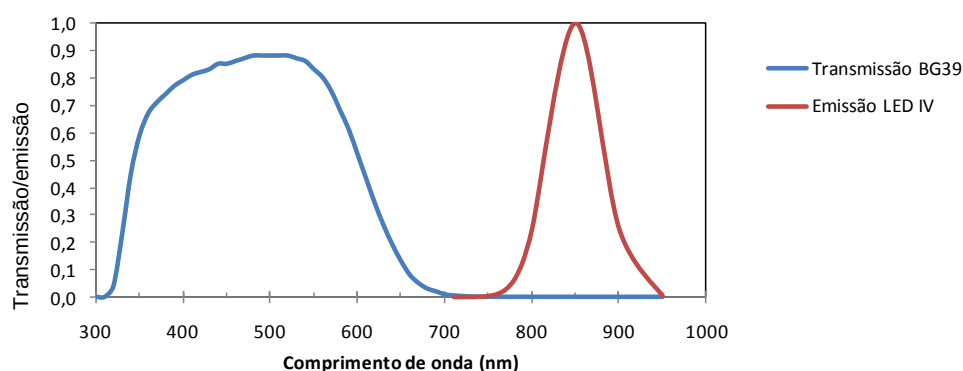


Figura 21 – Transmissão do filtro BG-39 e a emissão dos LEDs infravermelhos.

Para garantir a estabilidade do equipamento LOE, foram realizadas leituras com uma luz de referência de brilho constante antes do início das medidas com as amostras. Este procedimento foi repetido a cada conjunto de 20 medidas. Outra forma de melhorar a resposta do equipamento é integrando apenas os primeiros segundos do sinal LOE, pois isto melhora a relação sinal-ruído. Assim, foi adotado nesse trabalho que a área que representa o decaimento de 50% do valor do máximo da curva, representará a dose, como mostra a Figura 22.

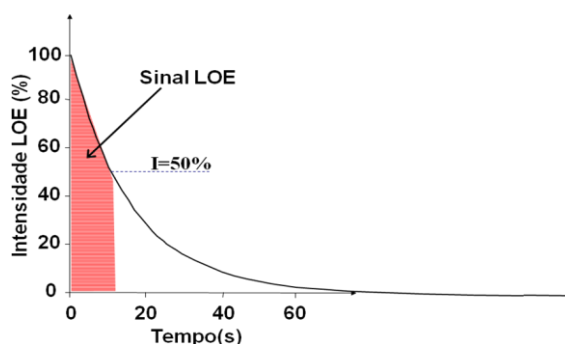


Figura 22 – Sinal luminescente do feldspato durante a estimulação por luz em função do tempo.

A transferência dos dados medidos para o PC é realizada através da porta serial RS-232 existente no multicanal, utilizando um programa desenvolvido na linguagem Delphi que, além de gerenciar a transferência, realiza o tratamento dos dados coletados através de uma interface amigável, com a conversão automática para o formato de tabelas e gráficos do Microsoft Excel. O programa ainda é capaz de separar o ruído do sinal LOE, colocando cada leitura em diferentes planilhas do Excel, realiza cálculos do ruído médio, integral de um intervalo determinado e a integral da região de 50% da intensidade máxima.

Antes de serem irradiados, os feldspatos foram tratados termicamente a uma temperatura de 500 °C por 1 hora visando eliminar todo o sinal luminescente que por ventura estivesse acumulado na amostra (*annealing*). Uma vez “zerados”, os feldspatos foram acondicionados em envelopes opacos para protegê-los da luz durante e após a irradiação.

Todas as irradiações citadas nesse trabalho foram executadas com uma das duas fontes de ^{60}Co existentes no Departamento de Energia Nuclear da UFPE. Para a faixa de dose acima de 20 Gy utilizou-se a fonte do irradiador Gamacell, cuja taxa de dose era de aproximadamente 9 kGy/h em Janeiro de 2008. Para doses menores, foi utilizado o irradiador cuja taxa de dose era de aproximadamente 6 Gy/h em Janeiro de 2008. Para obtenção do equilíbrio eletrônico, as amostras foram dispostas no irradiador em uma placa de acrílico com 5 mm de espessura, posicionada entre a fonte e a amostra.

Como o sinal luminescente depende diretamente da quantidade de amostra colocada na bandeja de leitura, para realização das medidas é necessário que as massas das amostras sejam sempre constantes, evitando assim flutuações das medidas. Por isso, as alíquotas de feldspato foram transferidas do envelope para a bandeja de leitura utilizando um medidor de acrílico com um orifício na base, visando assegurar um volume e, conseqüentemente, uma massa aproximadamente constante. Este medidor tem um volume que corresponde a uma massa de aproximadamente $12,1 \pm 0,5$ mg.

3.2.2 Desvanecimento do sinal luminescente

Para avaliar o desvanecimento da resposta luminescente ao longo do tempo (*fading*), as amostras de feldspato AP, MP e MS foram protegidas da luz e irradiadas com ^{60}Co com uma dose de 100 Gy. Após os intervalos de tempo de 1 hora, 18 horas e 30 dias, foram efetuadas as leituras LOE e TL. Durante o tempo entre a irradiação e a leitura, as amostras foram guardadas no escuro à temperatura ambiente. Os resultados obtidos serviram de base para o desenvolvimento do protocolo de leitura de feldspatos, a fim de evitar que o efeito do desvanecimento influenciasse na determinação da dose.

3.2.3 Pré-aquecimento

Para determinar os parâmetros de leitura, foi realizado o estudo do efeito do pré-aquecimento (*preheat*) na resposta luminescente dos feldspatos. Foi avaliado o efeito da temperatura e do tempo de aquecimento. Para isso, amostras de feldspato AP, MP e MS foram irradiadas com uma dose de 50 Gy. Cada uma dessas amostras foi dividida em quatro alíquotas e acondicionadas em envelopes de folha de alumínio e, uma hora após a irradiação, os envelopes foram colocados simultaneamente no forno previamente aquecido a uma temperatura de 50 °C. Cada envelope foi retirado do forno após os tempos de 10, 20, 30 e 60 minutos e, após a retirada do último envelope, foram aguardadas mais 2 horas antes das leituras para minimizar o efeito do tempo sobre a leitura do sinal entre as três alíquotas para cada tempo estudado. Como referência, um quinto envelope contendo as respectivas amostras de feldspato irradiado foi mantido à temperatura ambiente pelas mesmas 4 horas sem sofrer pré-aquecimento e, por isso, foi chamado nos gráficos como tempo de tratamento de 0 (zero) minutos. O diagrama do tratamento pelo tempo é mostrado na Figura 23.

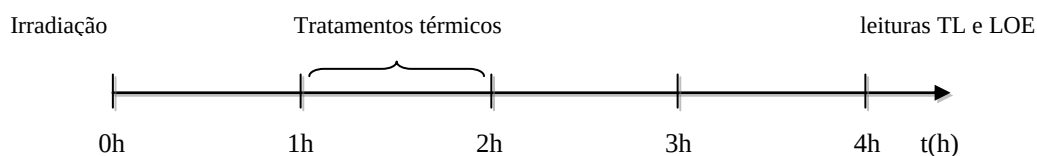


Figura 23 - Gráfico explicativo dos intervalos entre os procedimentos de irradiação, pré-aquecimento e leitura das amostras de feldspato.

Para cada tempo de aquecimento foram realizadas três medidas LOE e três medidas TL. Dessas leituras, foram calculadas as médias e os desvios-padrão. Todo esse procedimento foi repetido para temperaturas de pré-aquecimento a 100, 150, 200 e 250 °C, como mostrado no fluxograma da Figura 24.

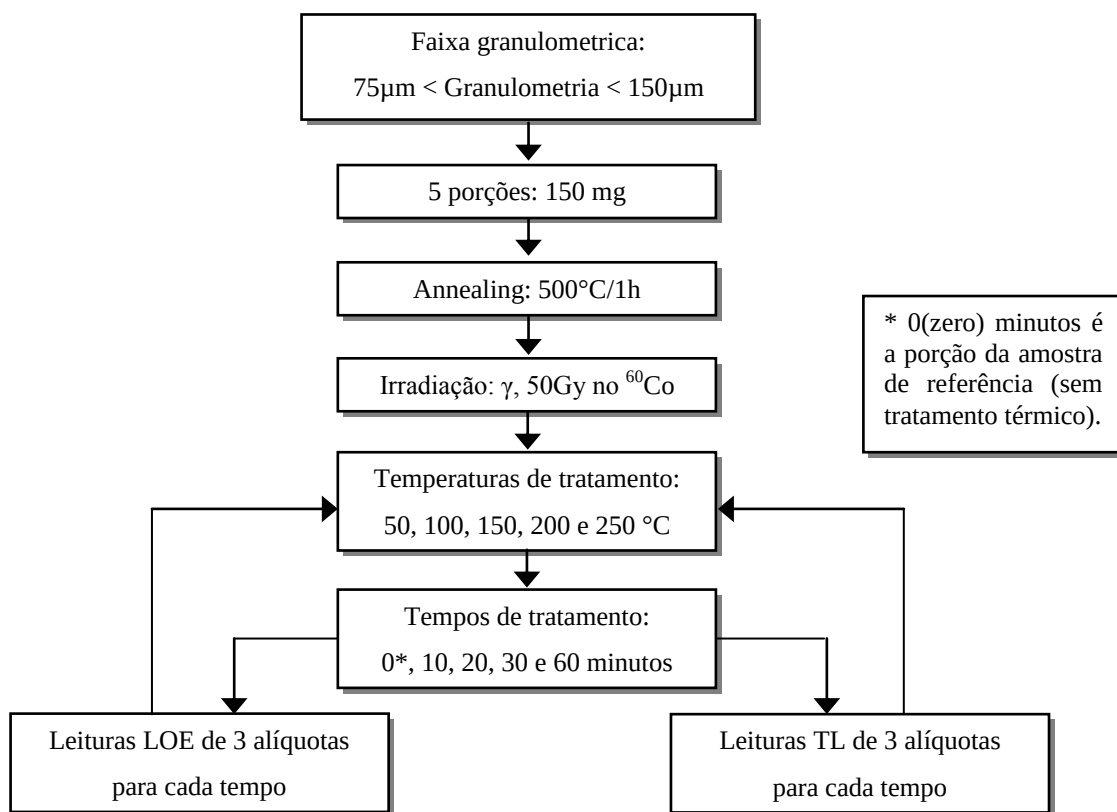


Figura 24 – Fluxograma das etapas do estudo do pré-aquecimento nas amostras de feldspato.

Para verificar o efeito do pré-aquecimento no fading do sinal TL, as amostras foram divididas em duas partes: uma sem pré-aquecimento e outra com um pré-aquecimento de 125 °C por 10 minutos. Foi realizada uma leitura imediatamente após a irradiação e outra após 30 dias de armazenamento em temperatura ambiente e foram comparadas as curvas TL de cada amostra.

3.2.4 Sensibilização pela temperatura

O tratamento térmico visando o apagamento das amostras é um ponto crucial para a dosimetria. Se por um lado uma temperatura alta garante o “zeramento” total da amostra, por outro, a alta temperatura pode modificar a sua sensibilidade, resultando em erros nas determinações das doses e, conseqüentemente, o cálculo das idades de amostras arqueológicas ou geológicas em aplicação de datação ficaria subestimado.

Por isso, nesse estudo foi feita uma análise dos efeitos da temperatura de apagamento nas curvas de resposta luminescentes. Os feldspatos AP, MP e MS foram tratados com as temperaturas de 300, 400, 500 e 600 °C por 1 hora em forno, irradiados na fonte de ^{60}Co com uma dose de 50 Gy e realizado um pré-aquecimento a 200°C por 10 minutos antes das leituras LOE e TL.

3.2.5 Efeito da queima na resposta TL

Neste estudo, foi analisado o efeito do tratamento térmico em dois tipos de amostras: em feldspatos “não-queimados” simulando uma datação de sedimentos geológicos, e em feldspatos “queimados” que simula uma datação de sedimentos de fogueiras. Para isso, foi escolhido o feldspato MP visto que os feldspatos potássicos são os mais utilizados nas datações com sedimentos.

Para as amostras não-queimadas, foram separadas duas partes iguais da amostra MP: uma foi tratada a 400 °C e a outra a 600 °C por 1 hora. Para simular as amostras queimadas, duas partes foram inicialmente tratadas termicamente a 800 °C por 1 hora para representar a queima no passado, e foram novamente tratadas termicamente a 400 e a 600 °C por 1 hora cada. Todas essas amostras foram então irradiadas com doses entre 10 e 50 Gy para determinação das curvas de resposta dosimétrica por TL e foram comparadas as inclinações dessas curvas para observar as alterações na sensibilidade.

3.3 DATAÇÃO ARQUEOLÓGICA COM FELDSPATO

Para o estudo de caso de datação arqueológica, foram realizadas medidas dos sedimentos de uma fogueira pré-histórica do Sítio da Baixa do Umbuzeiro, localizado na cidade de Carnaúba dos Dantas (RN), região próxima a Parelhas (RN), em destaque na Figura 25, de onde foram retirados os feldspatos AP e MP utilizados nos estudos anteriores.

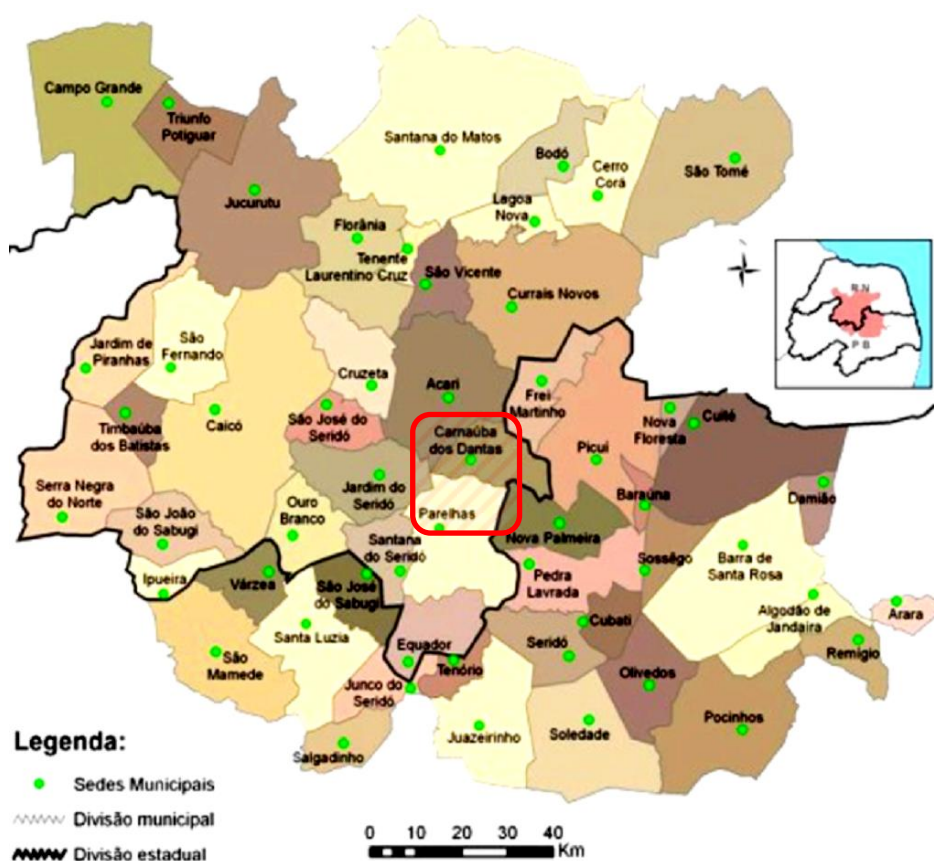


Figura 25 – Região do Seridó, de onde foram coletados os feldspatos AP e MP em Parelhas (RN), e Carnaúba dos Dantas (RN), onde se localiza o sítio arqueológico da Baixa do Umbuzeiro.

O sedimento de fogueira permite a datação por LOE e também por TL, porque, quando queimadas, as fogueiras geralmente atingem uma temperatura muito alta e durante um longo período, fazendo com que as armadilhas luminescentes sejam completamente esvaziadas. Assim, a idade pode ser determinada pelos dois métodos, permitindo uma comparação entre os resultados.

A Figura 26 mostra a estrutura de fogueira pré-histórica, caracterizada por concentrações circulares de quartzo piro-fraturados. Próxima a esta fogueira, foram encontrados fragmentos de material lítico, lascado e polido, além de cerâmicas, apontando para utilização da área por populações humanas no passado. Inicialmente foi realizado um corte lateral na fogueira, a uma profundidade de 50 cm em relação à superfície, mostrado na Figura 27.

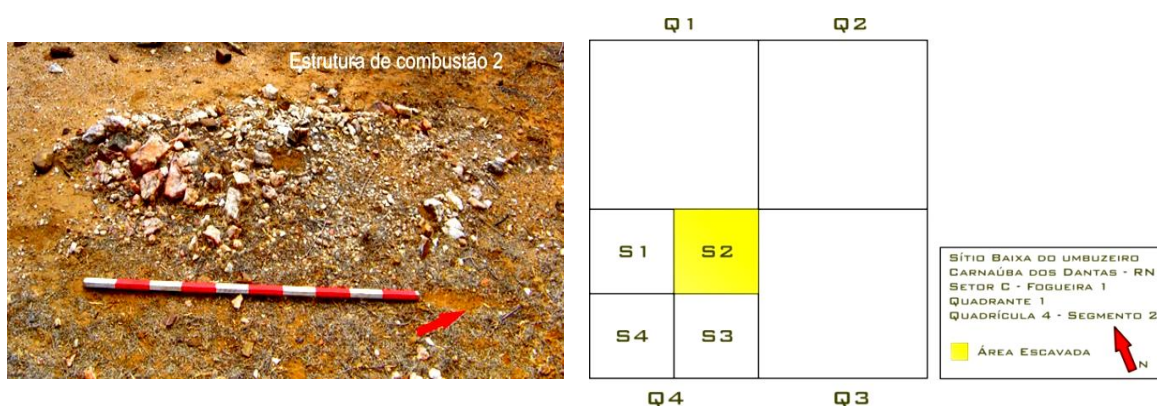


Figura 26 - Fogueira pré-histórica e a localização do quadrante de escavação.



Figura 27 – Corte lateral da fogueira pré-histórica onde é possível identificar o sedimento queimado da metade da fogueira.

Através desse corte foram retirados aproximadamente 100 g da região central da fogueira e essa amostra foi denominada de P1 (central). Posteriormente foram retiradas amostras de quatro diferentes posições, variando a posição em relação ao centro da fogueira, o que permitiu um levantamento estatístico da distribuição da dose natural sob a mesma. As amostras foram nomeadas de acordo com a posição de coleta em relação à posição central: P2 (abaixo), P3 (à direita), P4 (central após a retirada de P1) e P5 (à esquerda). Na Figura 28 são mostradas as posições das coletas do sedimento da fogueira, que foram extraídos evitando-se qualquer exposição à luz.

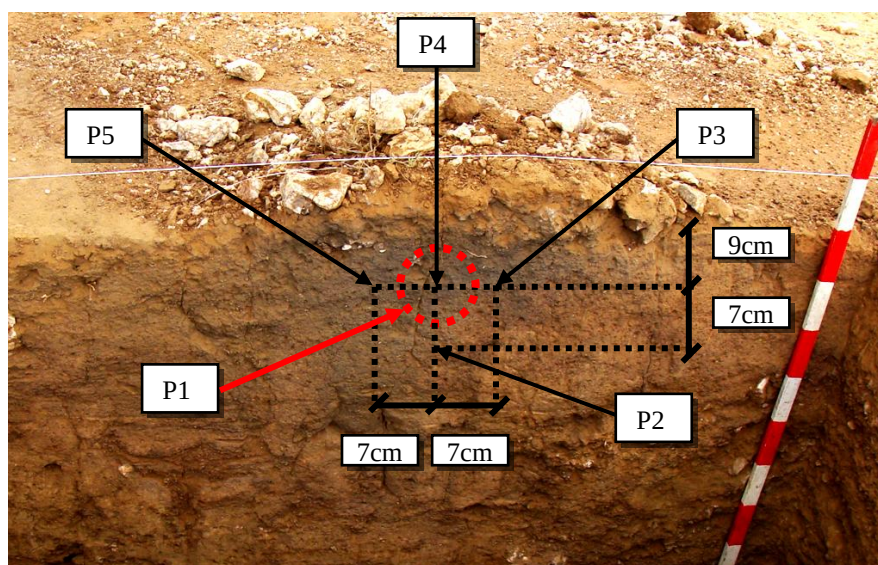


Figura 28 – Corte lateral da fogueira pré-histórica mostrando os cinco pontos de coleta, onde P1 foi retirado da região central da fogueira e os demais pontos foram coletados da parte interna, após a retirada de P1.

Parte dos sedimentos da fogueira foi separada para a medição das concentrações dos radionuclídeos por espectrometria gama. Para tanto, aproximadamente 35 g de cada amostra foram colocadas em um recipiente plástico, vedado e mantido guardado por pelo menos 30 dias a fim de estabelecer-se o equilíbrio secular entre o ^{226}Ra e o ^{222}Rn . A outra parte das amostras passou por um tratamento com uma solução de ácido fluorídrico (HF) a 20% e água destilada por uma hora, com o objetivo de dissolver carbonatos e a matéria orgânica presente no sedimento, restando apenas o feldspato e o quartzo visando, com isso, melhorar a eficiência da leitura da luminescência nos estudos TL e LOE. Para interromper a reação e eliminar o ácido, a amostra passou por uma lavagem com água destilada.

Para acelerar o processo de secagem, foi adicionada acetona e, posteriormente, a amostra foi mantida a uma temperatura de 50°C por 2 horas em uma estufa. Como se deseja utilizar esses sedimentos para datação, não se deve realizar a pulverização manual dos grãos em almofariz para não gerar nenhum tipo de interferência no sinal natural acumulado nesses grãos. Assim, a amostra foi apenas peneirada para separação dos grãos com diâmetro entre 75 e 150 μm . Esses grãos foram divididos em várias porções de aproximadamente 100 mg e embalados em envelopes de papel alumínio para protegê-los da luz.

Todos os procedimentos, incluindo tratamento químico e secagem, foram realizados em sala iluminadas apenas com lâmpadas vermelhas de baixa intensidade para evitar qualquer perda do sinal luminescente. A cada etapa do processo, uma porção do material foi retirada para a leitura LOE visando verificar a influência de cada procedimento no sinal luminescente.

Os grãos com o diâmetro menor que 75 μm foram analisados por DRX, com radiação Cu K α 1 ($\lambda = 1,54056 \text{ \AA}$), com um intervalo de varredura 2θ de 5° à 60° com passos de 0,02°/s, apresentado na Figura 29. Na indexação dos picos de difração foi possível constatar o caráter sódico do sedimento, ou seja, se trata de uma albita misturada com quartzo.

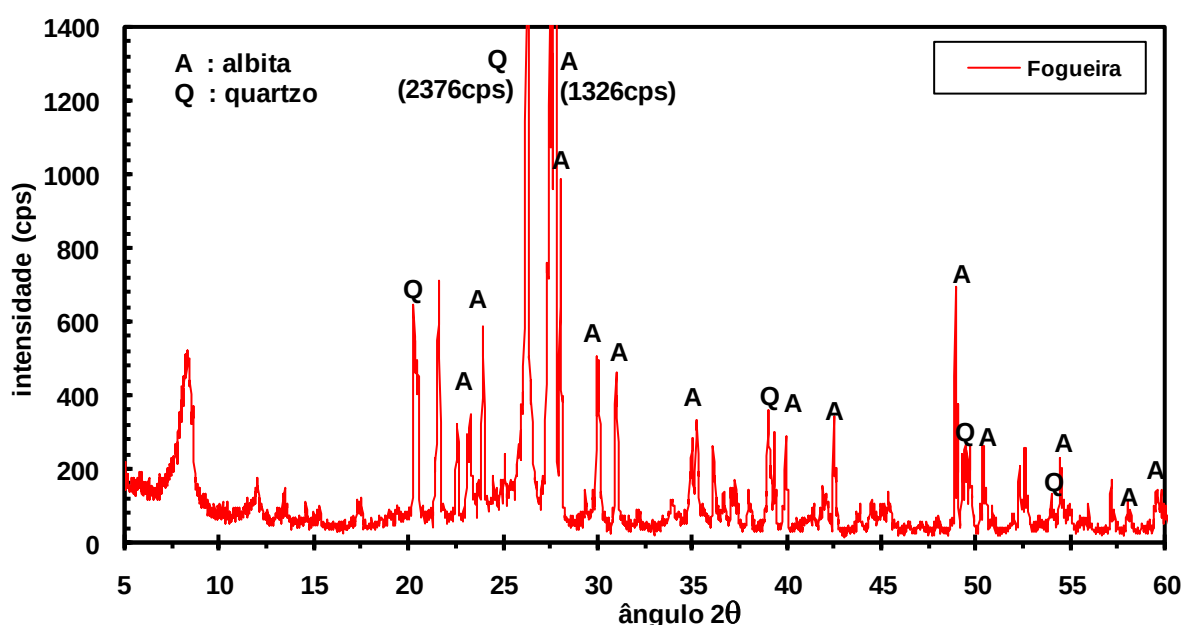


Figura 29 – Difratoograma do sedimento coletado da fogueira

Para observar o espectro de emissão TL, uma amostra da fogueira foi irradiada com uma dose de 100 kGy e, em seguida, foi realizada a leitura no mesmo arranjo experimental utilizado anteriormente para as amostras de feldspato.

Para a medida da intensidade luminescente existente na fogueira devido à dose natural acumulada, cinco envelopes contendo parte da amostra de cada ponto de coleta foram pré-aquecidos a 200 °C por 10 minutos para eliminar qualquer sinal luminescente das armadilhas instáveis. Em seguida, foram realizadas as leituras LOE e TL de pelo menos três alíquotas retiradas de cada um dos envelopes.

A outra parte da amostra foi aquecida a uma temperatura de 400 °C por 1 hora, “zerando” os sedimentos, simulando o que aconteceu no passado. Isso porque o método escolhido para determinação da dose foi o regenerativo utilizando múltiplas alíquotas (MAR). Assim, a amostra de cada ponto de coleta foi subdividida e colocada em envelopes de acordo com a dose com que a mesma seria irradiada. Os envelopes foram irradiados com ^{60}Co , com doses entre 5 e 20 Gy. Logo em seguida, os envelopes foram pré-aquecidos a 200°C por 10 minutos para esvaziar as armadilhas instáveis e, com isso, apresentar um sinal compatível com o emitido devido à dose natural. Para cada ponto de coleta foi determinada uma curva de resposta com a dose e, com o valor da IN de cada ponto, foi determinada a DN por LOE e também por TL. Os resultados foram submetidos a uma análise estatística pelo método ANOVA para verificação da igualdade entre esses cinco valores de dose, referentes a cada ponto de coleta.

A taxa de dose anual foi determinada utilizando duas partes da amostra P1 com aproximadamente 30 g cada, na condição natural, de onde foram eliminados apenas os fragmentos maiores que estavam misturados ao sedimento. As medidas no espectrômetro de GeHP para determinação dos teores de ^{238}U , ^{232}Th e ^{40}K foram realizadas após 30 dias de acondicionamento das amostras em dois potes de acrílico vedados a fim de estabelecer-se o equilíbrio secular entre o ^{226}Ra e o ^{222}Rn , por 48 horas de medida no espectrômetro. Nos cálculos das taxas de dose anual (TA), foram consideradas as contribuições das emissões beta e gama, os raios cósmicos e também o radônio por se tratar de uma amostra não superficial.

Após o cálculo das médias da dose natural (DN) e da taxa de dose anual (TA), foram determinadas a idade da fogueira e o desvio padrão das medidas para cada uma das técnicas luminescentes.

4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1 PROPRIEDADES LUMINESCENTES DAS AMOSTRAS DE FELDSPATO

4.1.1 Resposta luminescente

Os espectros de emissão TL das três amostras de feldspato são mostrados na Figura 30, que apresenta a resposta normalizada para uma melhor comparação entre as amostras. Observa-se pelos resultados que a emissão da amostra de albíta AP apresenta um pico principal centrado em 550 nm (2,2 eV) e um segundo pico com aproximadamente metade da altura centrado em 430 nm (3 eV). O microclínio MP apresenta uma emissão em 430 nm (3 eV) e em 480 nm (2,55 eV) com intensidades semelhantes entre si. A emissão TL do microclínio MS mostra picos em 480 nm (2,55 eV) e em 550 nm (2,2 eV), também com intensidades semelhantes entre si.

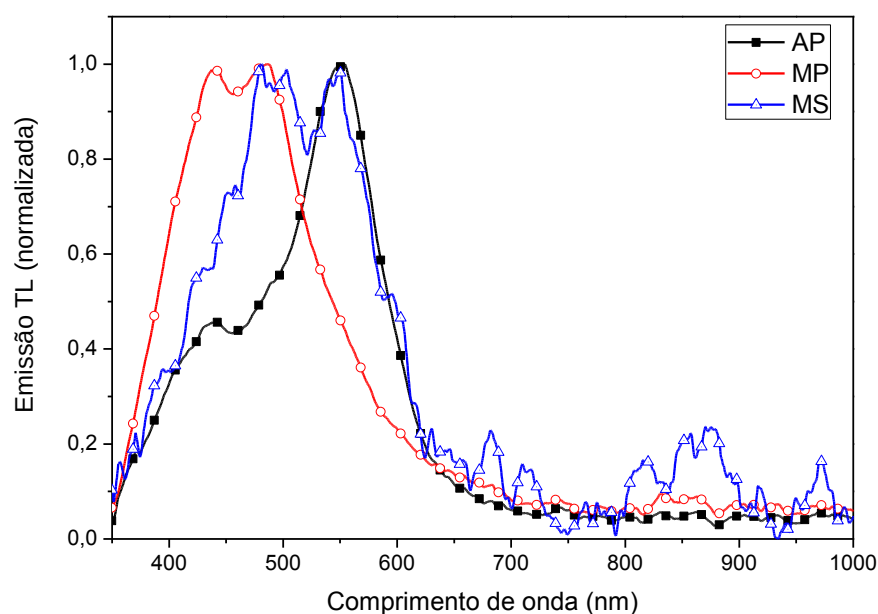


Figura 30 - Espectro de emissão TL dos feldspatos AP, MP e MS após uma irradiação de 100 kGy.

A principal emissão TL da amostra AP, em 550 nm (2,2 eV), também foi encontrada na maioria das albitas, bem como nos oligoclásios com mais de 75% de sódio estudados por Prescott e Fox (1993). Segundo os autores, a emissão em 400 nm (3,1 eV), muito próxima da encontrada nos feldspatos MP e AP, é bem acentuada nas amostras com mais de 80 % de ortoclásio, além de ocorrer com uma menor intensidade na maioria dos feldspatos alcalinos e até em alguns plagioclásios, o que explica o pico na faixa entre 50 e 100 °C da amostra AP. A emissão em 480 nm (2,55 eV), encontrado nas duas amostras de microclínio MP e MS, pode estar associado aos centros intrínsecos das redes cristalinas dos aluminosilicatos Al - O⁻ - Al, com uma impureza de Ti⁴⁺ localizada na proximidade destes centros (CLARK e RENDELL, 1997). A emissão da amostra MS em 550 nm (2,2 eV) pode estar associado à grande quantidade de Na₂O encontrada pelas medidas no FRX.

Na Figura 31 são mostradas as curvas de intensidade TL em função da temperatura de aquecimento, ou simplesmente curvas TL, dos três feldspatos. Todos apresentam um pico largo formado por vários picos sobrepostos, que é característico dos feldspatos e relatado por diversos autores (BENOIT et al., 2001). A amostra AP apresenta, além do pico largo com o máximo em 135 °C, dois picos observados em 90 °C e em 335 °C. Provavelmente, estes picos adicionais são provenientes do quartzo presente nesta amostra, apontado pela análise por DRX, visto que a maioria dos quartzos naturais apresenta picos principalmente nestas temperaturas (MCKEEVER, 1995).

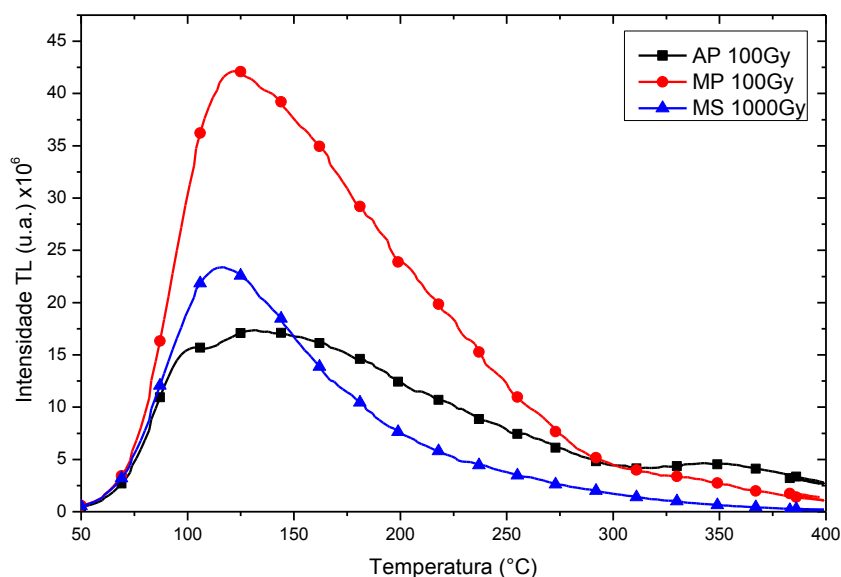


Figura 31 - Curvas TL dos feldspatos após irradiação no ⁶⁰Co, com taxa de aquecimento a 2° C/s. Os feldspatos AP e MP foram irradiados com 100Gy, e MS com 1000 Gy

As amostras de microclínio apresentam curvas TL semelhantes entre si, com o pico largo com um máximo em 110 °C. A diferença mais evidente está na intensidade do sinal da amostra MS, que é muito menor. Esta baixa intensidade também aparece no sinal LOE. Para compensar isso, a amostra MS foi irradiada com uma dose dez vezes maior que as demais.

A Figura 32 mostra a intensidade LOE dos feldspatos estudados, durante a estimulação com os LEDs IV por um tempo de 80 s. A amostra MP apresenta um sinal LOE maior que a amostra AP durante todo o tempo de estimulação, enquanto que o sinal LOE da amostra MS é pelo menos dez vezes menor que as demais amostras.

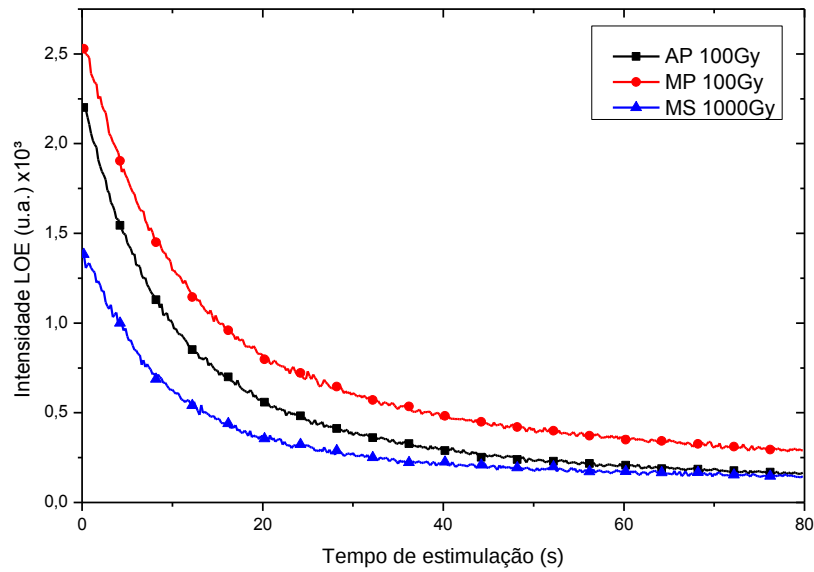


Figura 32 - Decaimento LOE durante a estimulação dos feldspatos AP e MP irradiados com 100Gy, e MS com 1000 Gy.

Para uma análise mais minuciosa, a curva LOE foi aproximada matematicamente por duas componentes exponenciais, mostradas na Equação 13. Esta equação permite analisar o sinal, isolando a componente rápida, evidente nos primeiros segundos do sinal LOE, da componente lenta, mais evidente nos segundos finais.

$$Y = \underbrace{A_1 \cdot \exp\left(-\frac{X}{t_1}\right)}_{\text{rápida}} + \underbrace{A_2 \cdot \exp\left(-\frac{X}{t_2}\right)}_{\text{lenta}} + Y_0 \quad (13)$$

Componentes:

onde Y é a intensidade do sinal LOE, Y_0 é a intensidade inicial, X é o tempo de estimulação, A_1 e t_1 foram definidos como a intensidade inicial e o tempo de decaimento da componente rápida e A_2 e t_2 , a intensidade inicial e o tempo de decaimento da componente lenta, respectivamente.

Na Tabela 6, os tempos de decaimento t_1 e t_2 mostram que o feldspato AP apresenta um decaimento mais rápido que os demais, e que o sinal LOE do feldspato MP decai mais lentamente nos segundos iniciais de estimulação. Em relação a MS, a componente rápida apresenta um valor t_1 intermediário entre as duas outras amostras, enquanto que a componente lenta t_2 foi maior em relação aos outros dois feldspatos. Os valores de Y_0 , A_1 e A_2 , mostram que o feldspato MP apresenta um sinal LOE mais intenso que todas as demais amostras, enquanto que o MS foi o mais baixo entre as amostras estudadas, refletindo nos parâmetros A_1 , A_2 e Y_0 , mesmo sendo irradiada com uma dose dez vezes maior.

Tabela 6 - Parâmetros das curvas de decaimento das amostras de feldspato.

	Y_0	A_1	t_1	A_2	t_2
AP	125,85	1369,29	7,43	728,07	26,61
MP	190,63	1604,43	8,77	773,29	38,61
MS	102,95	1042,82	8,29	257,64	43,96

Estes resultados mostram que, mesmo as amostras MP e MS sendo da mesma natureza, as curvas LOE apresentaram comportamentos bem diferentes, principalmente na questão da intensidade do sinal para uma mesma dose. Por outro lado, para as amostras AP e MP, de natureza diferente, as discrepâncias entre os parâmetros foram menores. De acordo com Prescott e Fox (1993), não existe necessariamente uma relação direta entre a natureza do feldspato e o seu sinal luminescente, pois vários outros fatores contribuem direta ou indiretamente para essas diferenças.

4.1.2 Desvanecimento do sinal luminescente

A Figura 33 mostra o desvanecimento do sinal TL dos feldspatos (a) AP, (b) MP e (c) MS, irradiados com 100 Gy e medidos com 30 minutos, 1 hora, 18 horas e 30 dias após a irradiação. O menor tempo entre a irradiação e a leitura foi de 30 minutos. O efeito do desvanecimento das curvas TL se deve ao tempo de armazenamento das amostras em temperatura ambiente, e atenua os picos de temperatura abaixo de 200 °C. Considerando a área total da curva, a amostra AP foi a que apresentou o menor desvanecimento em 30 dias, de 45% contra 54% e 56% das amostras MP e MS, respectivamente. Resultados semelhantes foram encontrados por Visocekas (2000) ao estudar diversos feldspatos potássicos.

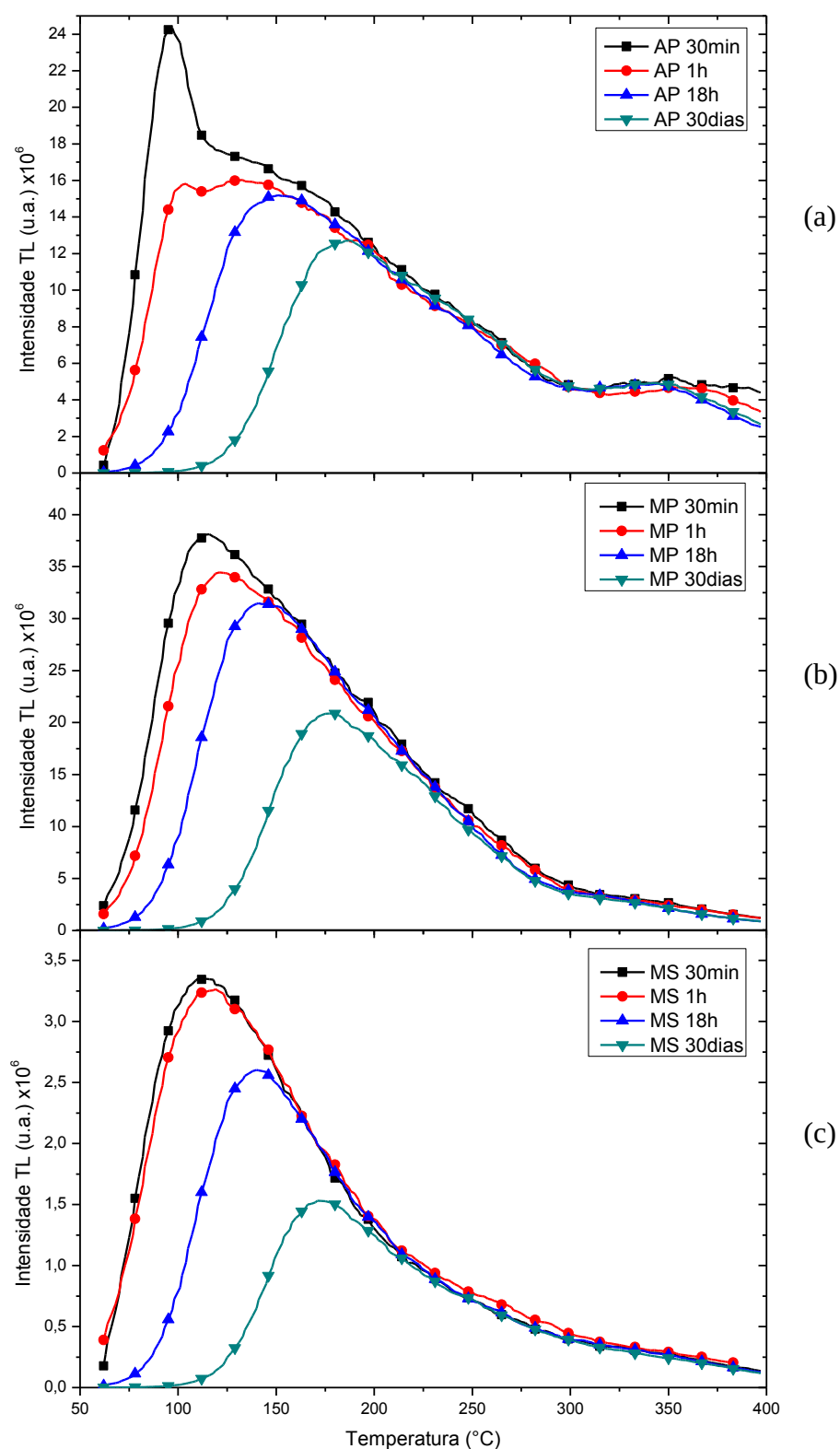


Figura 33 - Desvanecimento do sinal TL dos feldspatos (a) AP, (b) MP e (c) MS, com 30 minutos, 1 hora, 18 horas e 30 dias após a irradiação de 100 Gy.

A Figura 34 mostra o desvanecimento do sinal LOE dos feldspatos (a) AP, (b) MP e (c) MS, irradiados com 100 Gy e medidos com 1 hora, 18 horas e 30 dias após a irradiação. O menor tempo entre a irradiação e a leitura foi de 1 hora, devido à simultaneidade entre as leituras TL e LOE. Não foram efetuados estudos para tempos acima de 30 dias.

Observa-se pelos resultados que os três feldspatos apresentam o mesmo comportamento com relação ao desvanecimento (*fading*). Em todas as curvas de resposta LOE observa-se uma rápida queda no sinal nos primeiros 20 segundos de estimulação, sem uma significativa variação com o tempo de leitura após a irradiação. Estes resultados mostram que a primeira componente do sinal LOE não sofre desvanecimento com o tempo após a irradiação, no intervalo estudado de 30 dias. A segunda componente sofre desvanecimento conforme mostram os resultados da Figura 34, sendo que para o feldspato MS, o valor da leitura LOE após 19 horas é praticamente da ordem do ruído.

Uma das maneiras de minimizar o efeito do desvanecimento do sinal LOE é integrar apenas a parte inicial do sinal, ao invés de toda a área dessas curvas. Porém, se o tempo de leitura for fixado independentemente da dose irradiada, a curva de resposta com a dose apresentará uma falsa saturação para altas doses. Por isso, neste trabalho, a dose foi associada à integração da área do sinal LOE no intervalo de tempo entre 0 até 50% do valor máximo, ou seja, se a dose for muito pequena ou muito grande, o sinal será integrado num tempo menor ou maior, respectivamente. Assim, mesmo após os 30 dias de armazenamento em temperatura ambiente, não se observou uma mudança significativa na integral do sinal LOE em qualquer um dos três feldspatos estudados.

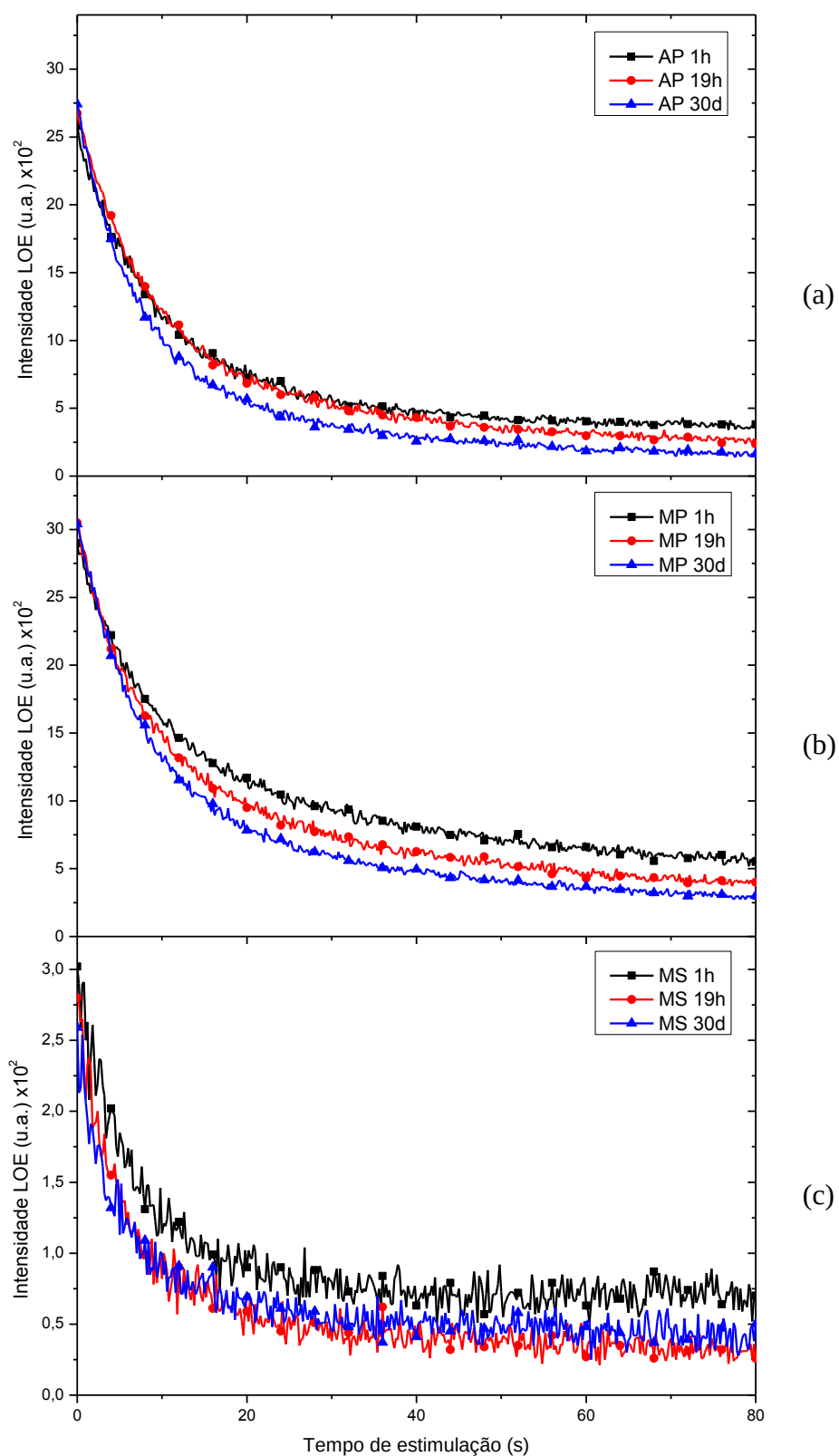


Figura 34 - Desvanecimento do sinal LOE dos feldspatos (a) AP, (b) MP e (c) MS, com 1 hora, 19 horas e 30 dias após a irradiação de 100 Gy.

4.1.3 Pré-aquecimento

A Figura 35 mostra a influência de cada temperatura de pré-aquecimento, para um tempo de aquecimento nesta temperatura de 10 minutos, no sinal TL dos feldspatos (a) AP, (b) MP e (c) MS. Nestas curvas, é possível verificar que pico TL principal é reduzido consideravelmente, de forma diretamente proporcional a temperatura de pré-aquecimento, até o valor de 200 °C, que o elimina quase completamente, em todos os feldspatos estudados.

No feldspato AP, para temperaturas de pré-aquecimento de até 150 °C, o tempo teve influência tanto na posição como na intensidade dos primeiros picos. Porém, com o pré-aquecimento a 200°C, esses primeiros picos foram completamente eliminados, evidenciando o pico existente acima de 350 °C. O tempo, nesta temperatura, não alterou muito o sinal em relação ao sinal sem pré-aquecimento. O pré-aquecimento a 250 °C praticamente elimina esse pico TL já a partir do tempo de 10 minutos. Nos microclínios MP e MS, temperaturas de pré-aquecimento até 150 °C, o tempo influenciou pouco na posição, e mais na intensidade dos picos. Com o pré-aquecimento a 200°C, o primeiro pico é completamente eliminado, e esta temperatura em função do tempo influenciou no pico existente acima de 300 °C.

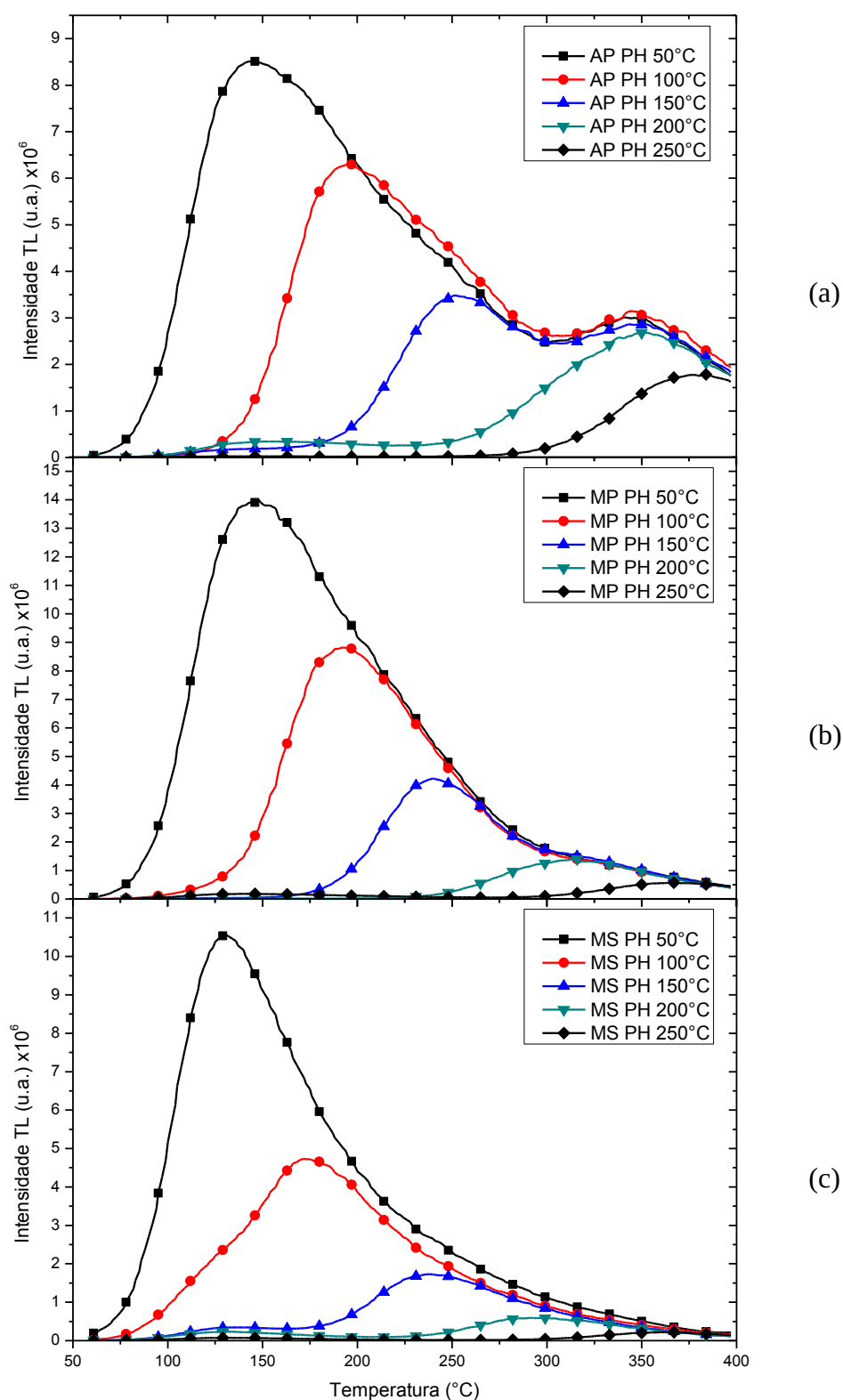


Figura 35 – Influência da temperatura de pré-aquecimento nas curvas TL dos feldspatos (a) AP, (b) MP e (c) MS para o tempo de 10 minutos.

A Figura 36 mostra a área da curva TL em função da temperatura de pré-aquecimento por um tempo de 10 minutos. O gráfico foi normalizado e os valores numéricos estão apresentados na Tabela 7. Esta tabela mostra que o pré-aquecimento acima dos 100 °C reduz consideravelmente o sinal TL das amostras irradiadas em laboratório, enquanto que temperaturas de 250 °C eliminam praticamente todo o sinal TL. A comparação entre os tempos de tratamento de 10 e de 60 minutos estão na Figura 56 do Anexo.

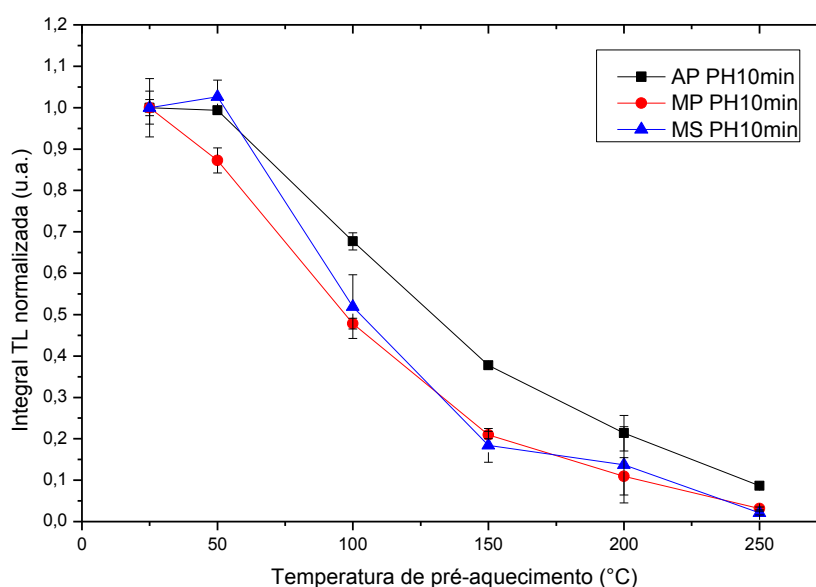


Figura 36 - Integral do sinal TL, normalizada, dos feldspatos AP, MP e MS em função da temperatura de pré-aquecimento com o tempo de tratamento de 10 minutos

Tabela 7 – Parcela percentual do sinal TL remanescente dos feldspatos AP, MP e MS para diferentes valores de temperatura de pré-aquecimento por 10 minutos.

Feldspato	Temperatura de pré-aquecimento por 10 minutos					
	25°C	50°C	100°C	150°C	200°C	250°C
AP	100%	99%	68%	38%	21%	9%
MP	100%	87%	48%	21%	11%	3%
MS	100%	103%	52%	18%	14%	2%

No caso do sinal LOE, a influência do pré-aquecimento para um tempo de 10 minutos é mostrada na Figura 37. Nestes resultados, a componente de decaimento rápido não foi afetada por temperaturas de pré-aquecimento menores ou iguais a 100 °C, mesmo com 1 hora de tratamento. Já na componente de decaimento lento ocorre uma diminuição da intensidade proporcional a temperatura, que independe do tempo de tratamento e não afeta o valor da integral do sinal LOE quando este é calculado com os primeiros segundos de estimulação.

Com um tratamento de 150 °C, a primeira componente diminui proporcionalmente ao tempo de tratamento, e a segunda componente também tem uma diminuição mais acentuada, porém, não depende do tempo de tratamento. Com temperaturas de 200 °C e de 250 °C ocorre uma diminuição cada vez mais acentuada e proporcional ao tempo de tratamento para as duas componentes. Para temperaturas maiores, o sinal LOE se mistura com o ruído, impedindo uma medida exata desse sinal.

Comparando a Figura 35(b) com a Figura 37(b), é verificado que os picos em 140 e 200 °C do sinal TL não influenciam o sinal LOE da amostra MP. Já os picos TL em 250, 330 e 380 °C estão relacionados com as armadilhas responsáveis pelo sinal LOE. Para correlacionar o sinal LOE com TL, pode-se recorrer à técnica da deconvolução das curvas TL e analisar como decaem os picos individualmente com os diferentes tratamentos térmicos. Também é possível analisar o sinal LOE observando o comportamento de cada uma das duas componentes da curva LOE com os diferentes tratamentos. A Figura 38 apresenta a integral do sinal LOE em função da temperatura de pré-aquecimento para um tempo de 10 minutos. A comparação entre os tempos de tratamento de 10 e de 60 minutos estão apresentados na Figura 57 do Anexo.

Duller (1997) observou o apagamento do pico TL entre 100 e 200 °C por luz infravermelha, porém, segundo o autor, o apagamento desses picos não afetou significativamente o sinal LOE apesar de ter reduzido toda a curva TL. O autor sugere que esse comprimento de onda é capaz de estimular cargas dos centros de armadilha em uma ampla gama de profundidades abaixo da banda de condução, mas apenas os centros de armadilhas associadas aos picos de alta temperatura TL contribuem para o sinal LOE de feldspatos. Porém, estas análises estão muito além dos objetivos propostos para este trabalho.

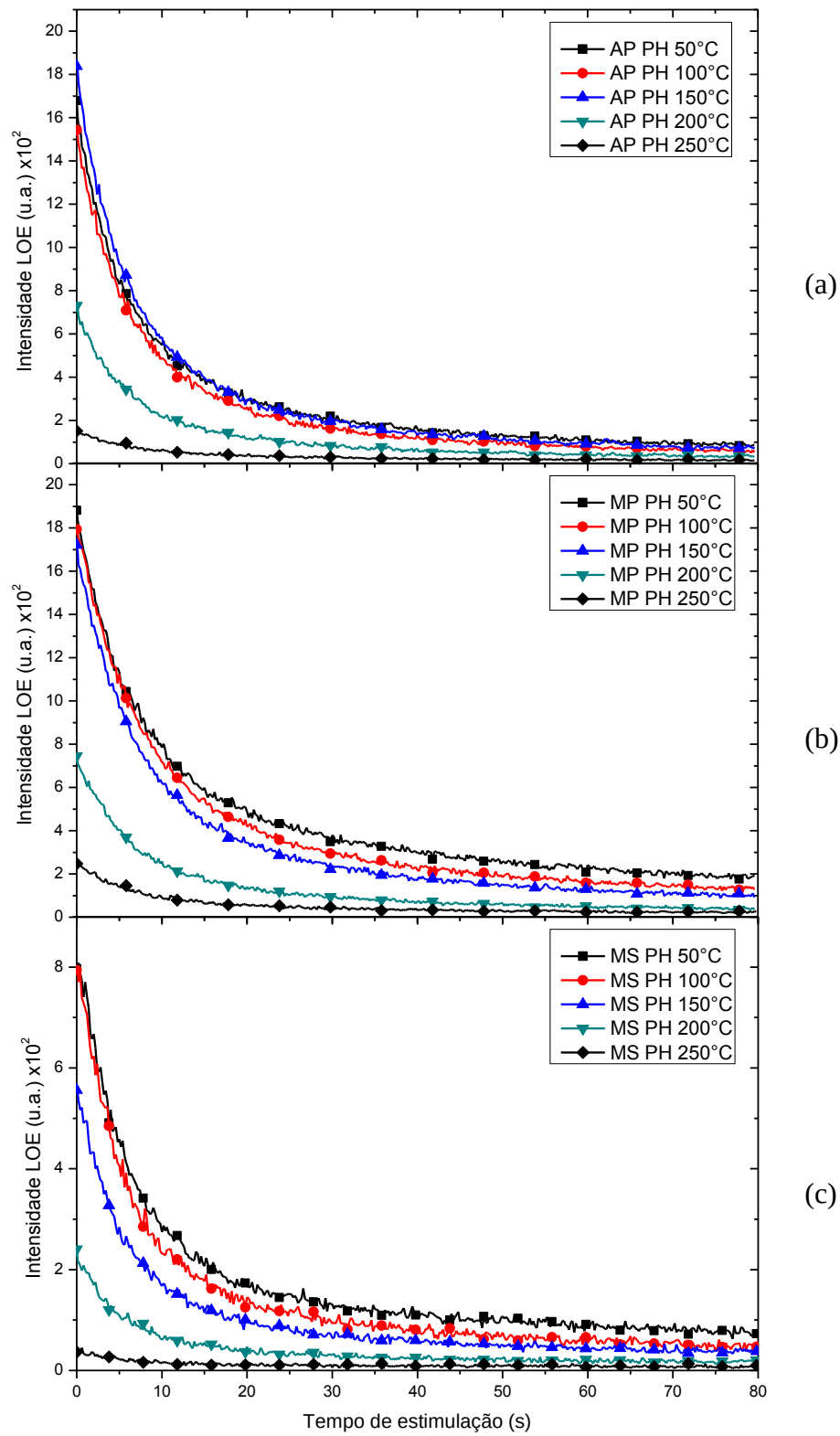


Figura 37 – Influência da temperatura de pré-aquecimento nas curvas LOE dos feldspatos (a) AP, (b) MP e (c) MS para o tempo de 10 minutos.

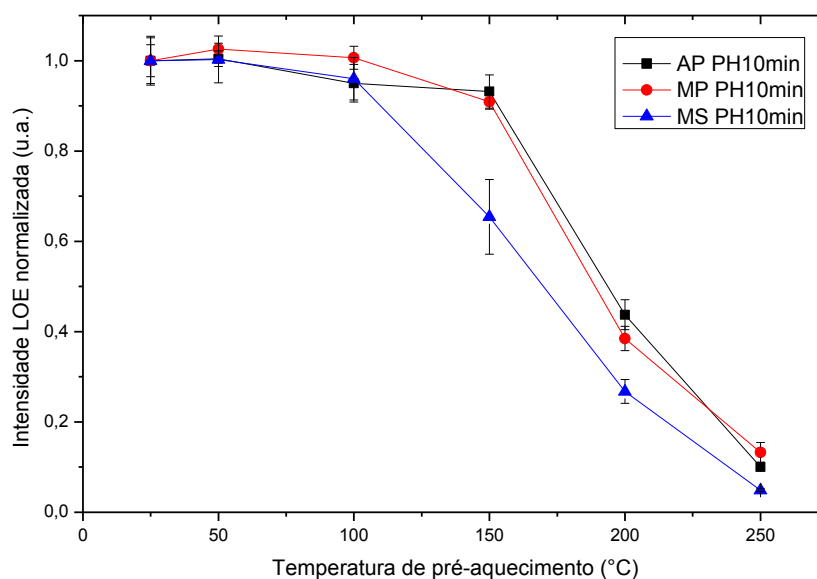


Figura 38 - Integral do sinal LOE, normalizada, dos feldspatos AP, MP e MS em função da temperatura de pré-aquecimento com o tempo de tratamento de 10 minutos

A Figura 39 apresenta a comparação do sinal TL das amostras armazenadas com 30 dias, permitindo a observação do efeito do pré-aquecimento no desvanecimento da amostra irradiada em laboratório. Foi escolhido um pré-aquecimento a 125 °C por 10 minutos pois, segundo os estudos anteriores, minimiza o efeito do desvanecimento sem alterar significativamente o sinal LOE. Observa-se que, apesar do sinal TL total diminuir, a temperatura elimina a parte instável do sinal.

Como já mencionado, o pré-aquecimento a 125 °C por 10 minutos não influenciou a componente rápida do sinal LOE, ou seja, não alterou o valor da integração da área dos primeiros segundos. Assim, no caso dos três feldspatos estudados, irradiados em laboratório e armazenados em temperatura ambiente por até 30 dias, um tratamento de pré-aquecimento é dispensável para aplicações dosimétricas com este intervalo de tempo máximo e desde que sejam integrados apenas os segundos iniciais do sinal LOE.

Nas aplicações de datação utilizando o feldspato, como no caso de sedimento arqueológico, um tratamento de pré-aquecimento é fundamental para igualar o sinal TL devido à irradiação em laboratório, com o sinal natural acumulado na amostra. A temperatura ideal dependerá da idade da amostra, porém um pré-aquecimento a 200 °C por 10 minutos elimina os picos abaixo de 200 °C, igualando o sinal TL natural com o sinal da amostra irradiada em laboratório, como mostra a Figura 40.

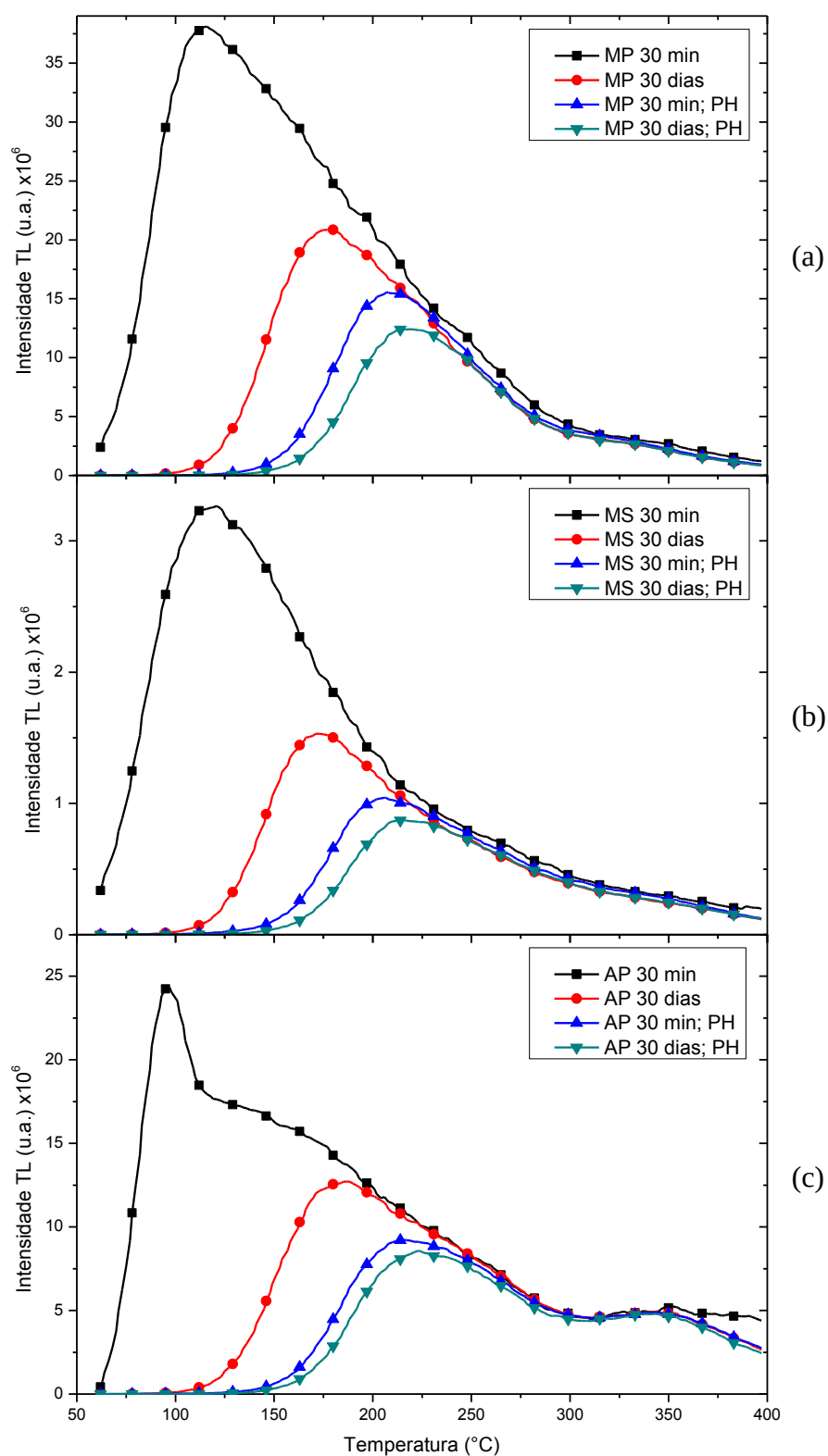


Figura 39 - Influência do pré-aquecimento a 125°C por 10 minutos no desvanecimento do sinal TL dos feldspatos (a) AP, (b) MP e (c) MS, após o armazenamento das amostras por até 30 dias em temperatura ambiente.

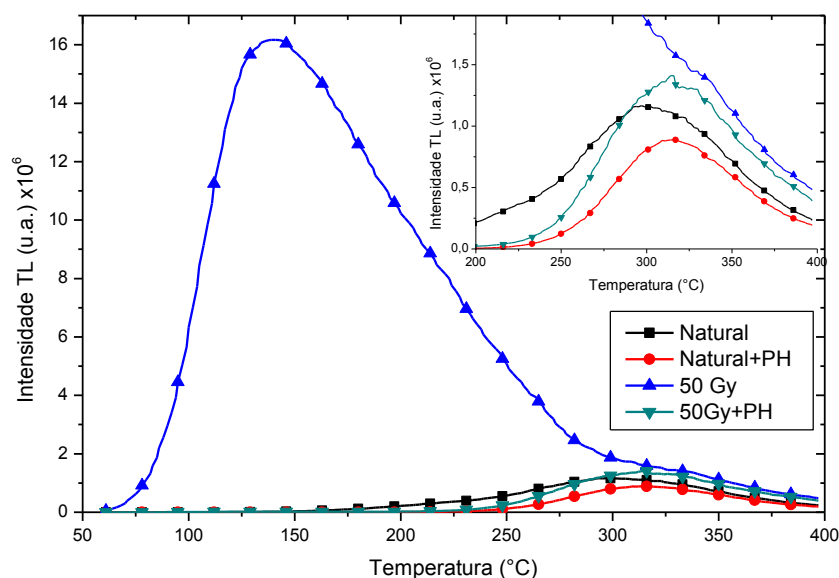


Figura 40 - Comparação entre o sinal TL da amostra com dose natural e a amostra irradiada com 50 Gy em laboratório e o efeito do pré-aquecimento (PH) de 200°C por 10 minutos antes da leitura. No detalhe, a semelhança do sinal TL natural com o da amostra irradiada em laboratório após o pré-aquecimento.

No detalhe da Figura 40 é observado que o sinal TL natural é pouco afetado após o pré-aquecimento de 200 °C por 10 minutos, eliminando apenas a parte inicial entre 200 e 250 °C. Entretanto, o sinal da amostra irradiada em laboratório com 50 Gy e tratada com essa temperatura de pré-aquecimento fica com o formato da curva TL bastante semelhante ao da amostra natural, permitindo assim a comparação para determinação da dose.

Como conclusão do estudo do pré-aquecimento, uma temperatura de pré-aquecimento a 200 °C foi considerada ideal para uma amostra arqueológica ou geológica, uma vez que elimina toda a região dos primeiros picos do sinal TL e reduz apenas uma parte do sinal LOE, tornando o sinal TL irradiado em laboratório muito próximo do sinal TL natural. Já para o tempo do tratamento, não se verificou uma diferença acentuada no sinal LOE ou TL com a variação do tempo. Por isso, recomendamos que qualquer pré-aquecimento seja realizado no menor tempo possível, que neste caso, foi de 10 minutos. Um tempo muito menor que este dificulta o manuseio e a reprodutibilidade do processo em forno, além de comprometer a eficiência do aquecimento.

4.1.4 Sensibilização pela temperatura

A Figura 41 mostra os picos de temperatura entre 200 e 400 °C da curva TL dos feldspatos AP, MP e MS, após diferentes temperaturas de tratamento térmico (*annealing*). As amostras foram irradiados com ^{60}Co e com um pré-aquecimento a 200 °C por 10 minutos antes da leitura TL. Os resultados mostram que a altura do pico aumenta proporcionalmente à temperatura de *annealing*, indicando que este tratamento térmico sensibiliza esse pico. Isto tem grande importância nas aplicações de datação, já que as amostras arqueológicas possuem um sinal natural TL nesta faixa de temperatura. Quando se faz o *annealing* no procedimento da técnica de doses regenerativas para “zerar” as amostras, a temperatura deverá ser mínima suficiente para apagar o sinal natural, sem alterar a sensibilidade da amostra ou, pelo menos, alterando o mínimo possível.

A Figura 42 apresenta o sinal LOE em função da temperatura de *annealing*. No caso do feldspato AP com o pré-aquecimento a 200 °C por 10 minutos, as amostras tratadas com uma temperatura acima de 300 °C apresentaram um aumento do sinal LOE, porém sem uma diferença significativa entre elas. Assim como na TL, o sinal LOE dos feldspatos MP e MS aumentou com a temperatura de *annealing*, independente do pré-aquecimento, com exceção do MS tratado com 600 °C. O sinal LOE do feldspato MS tratado com *annealing* de 600 °C não manteve a tendência de aumentar com a temperatura. Observando atentamente o sinal TL dessa amostra, na Figura 41 (c), nota-se que o pico sofreu uma mudança, tanto na intensidade como na temperatura. Este comportamento é um indicativo de que esta temperatura pode estar alterando esse feldspato. Contudo, um estudo mais aprofundado desse efeito está além dos objetivos desse trabalho visto que, para datações arqueológicas pelos métodos luminescentes com dose regenerativa, é recomendada uma temperatura de *annealing* mínima possível, apenas suficiente para apagar o sinal natural. Na maioria das amostras, uma temperatura de 400 °C por 1 hora é suficiente para um *annealing* eficaz sem comprometer a sensibilidade da amostra.

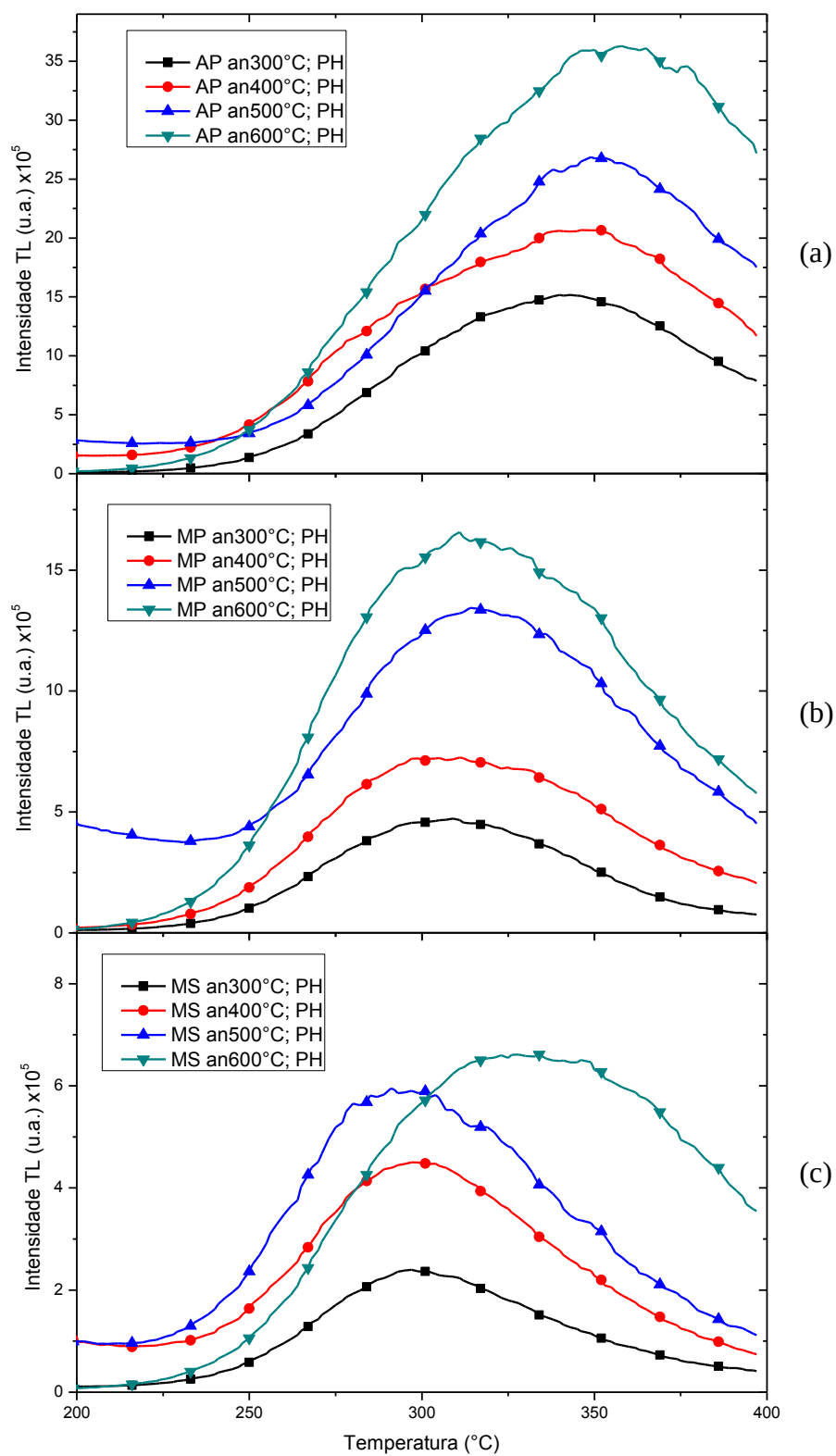


Figura 41 – Detalhe do segundo pico da curva TL dos feldspatos (a) AP, (b) MP e (c) MS após diferentes temperaturas de *annealing*, irradiados com ^{60}Co e com pré-aquecimento a 200 °C por 10 minutos (PH).

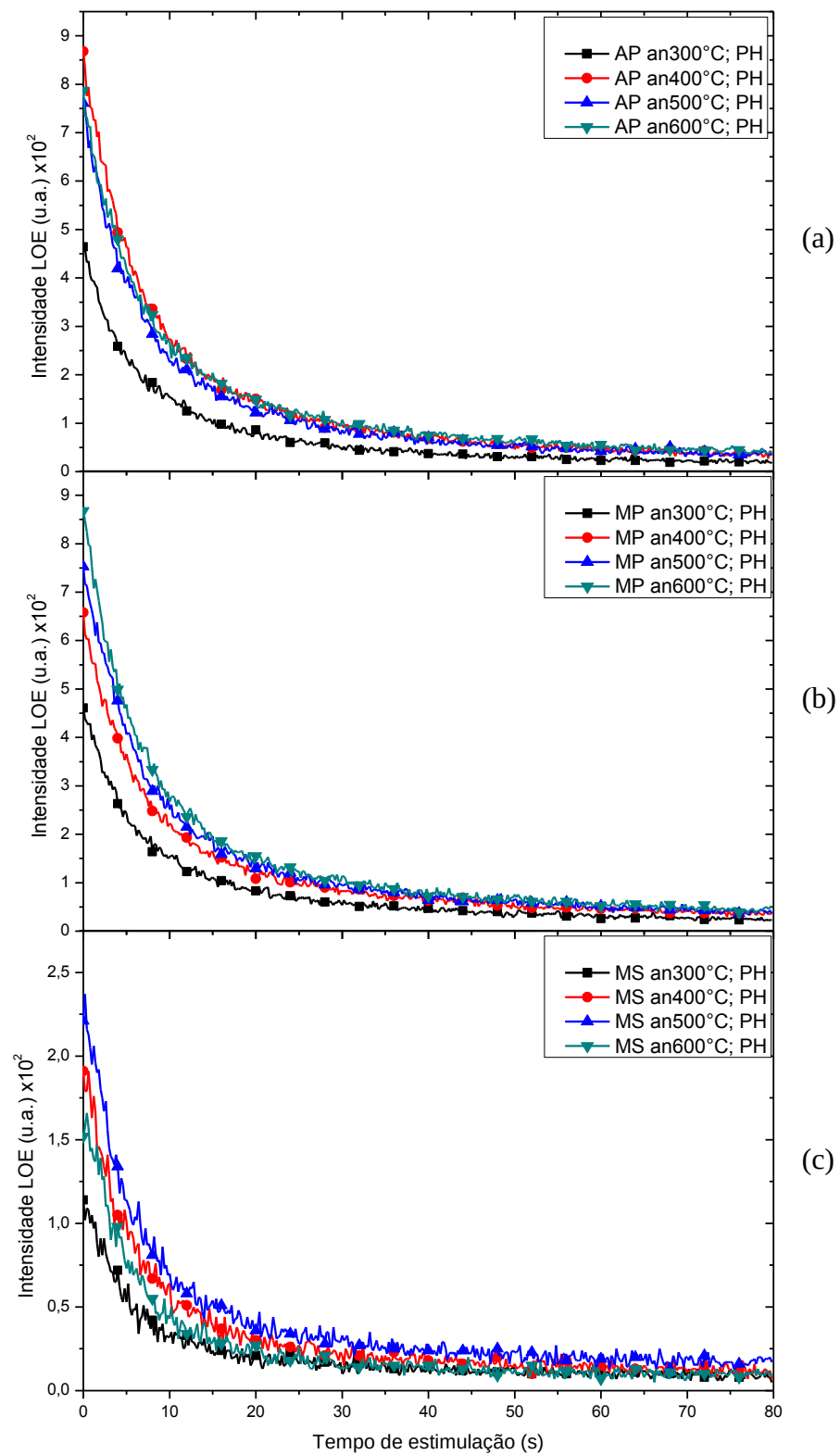


Figura 42 - Curva de decaimento LOE dos feldspatos (a) AP, (b) MP e (c) MS após diferentes temperaturas de *annealing*, irradiados com ⁶⁰Co e com pré-aquecimento a 200 °C por 10 minutos (PH).

4.1.5 Efeito da queima na resposta TL

A Figura 43 apresenta as curvas da resposta TL do feldspato potássico MP, simulando uma amostra não queimada, tratado termicamente com 400, 600 °C por 1 hora. É verificada uma relação linear entre o sinal TL e a dose na faixa estudada, bem como um aumento na inclinação da reta com o aumento da temperatura de tratamento térmico, conforme foi observado no item anterior. Esta mudança de sensibilidade irá acarretar em erros na determinação da dose. Por isso, nas amostras que foram “zeradas” no passado por luz, por exemplo, não são indicadas para serem datadas por TL.

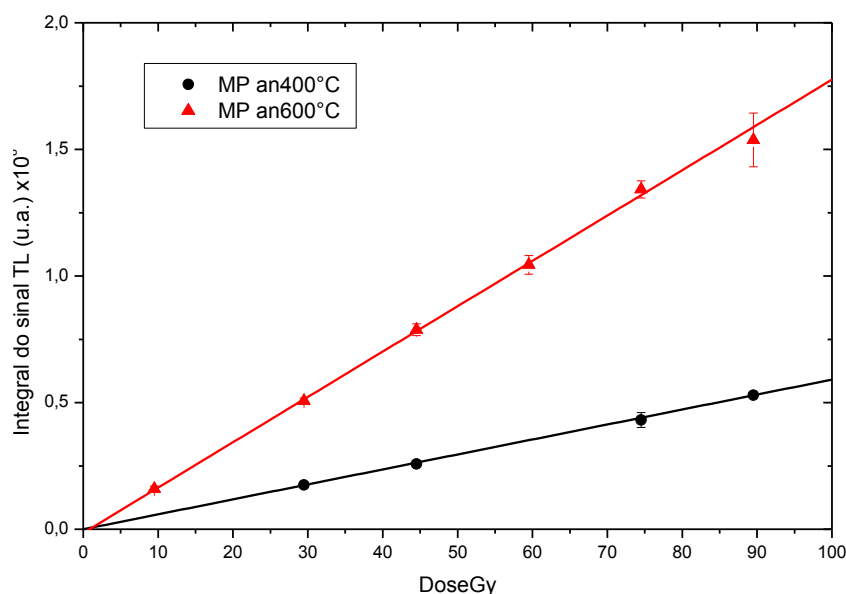


Figura 43 - Curvas de resposta TL do feldspato MP mostrando a sensibilização com a temperatura de *annealing* de 400 e 600 por 1 hora.

A Figura 44 mostra as curvas de resposta TL da amostra MP tratada termicamente a 800°C por 1 hora, simulando a “queima” da amostra, e posteriormente tratada termicamente com 400 e 600 °C, simulando o *annealing* do procedimento de datação. Por esse resultado conclui-se que um tratamento térmico posterior à “queima” não altera significativamente a sensibilidade do feldspato MP, desde que o *annealing* seja realizado a uma temperatura abaixo da temperatura da queima.

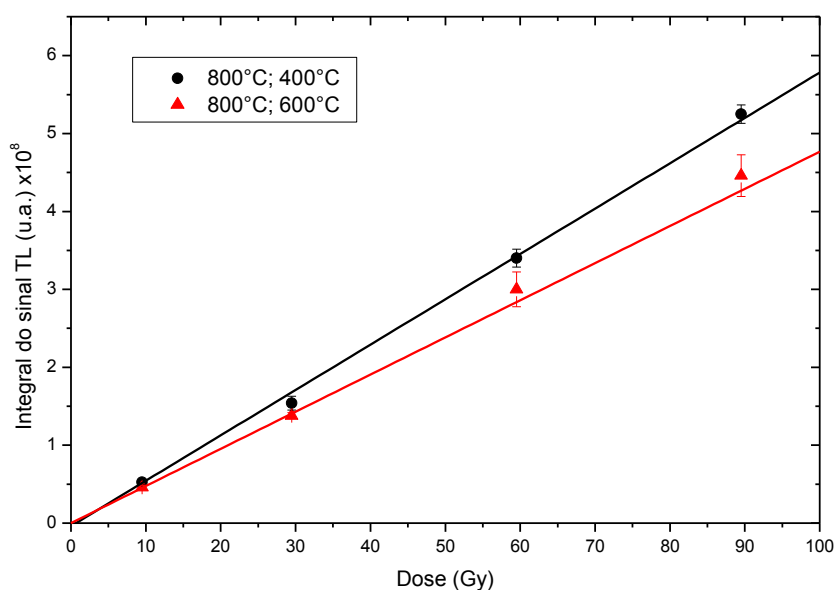


Figura 44 - Inclinação da curva de resposta TL da amostra MP tratada com 400°C após 800°C, e com 600°C após 800°C.

Diante desses resultados concluímos que, nas aplicações de datação, a temperatura de *annealing* mais adequada para o “zeramento” de uma amostra de sedimento é aquela capaz de apagar seu sinal natural sem alterar sua sensibilidade à radiação, ou seja, deve-se garantir que o *annealing* escolhido deve ser sempre menor que a temperatura de queima.

Em geral, fogueiras e cerâmicos atingem temperaturas acima de 800 °C. Porém, nas amostras parcialmente queimadas, pode-se estimar esta temperatura observando a inclinação da curva de resposta com o aumento progressivo da temperatura de *annealing*. A inclinação só aumentará quando a temperatura de tratamento ultrapassar a da queima da amostra.

4.2 DATAÇÃO ARQUEOLÓGICA COM FELDSPATO

4.2.1 Análise preliminar

Inicialmente, foi realizada a leitura LOE de uma amostra de sedimento da fogueira para verificar a existência de algum sinal luminescente. A tensão do equipamento LOE foi ajustada em 800 V para melhorar a sensibilidade. Assim, foi realizada a leitura do ruído e do sinal da dose acumulada na amostra devido à radiação ambiental. Verificado o sinal, a tensão foi então ajustada para 700 V, que é a tensão adotada como padrão, e foram realizadas novas leituras do ruído e do sinal LOE, mostradas na Figura 45.

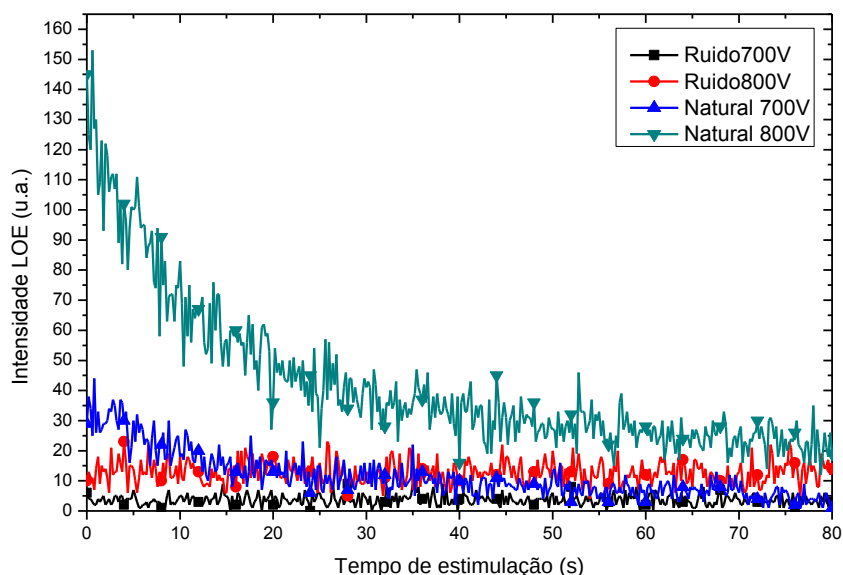


Figura 45 - Decaimento LOE para amostra de feldspato retirado dos sedimentos da fogueira, mostrando o sinal acumulado devido à radiação natural, com a tensão da fotomultiplicadora ajustada em 700 e 800 V.

Este primeiro resultado mostra que o sedimento da fogueira possui um nível de dose natural razoável, além de confirmar a existência de feldspato no sedimento, permitindo sua datação por LOE. Assim, o sedimento foi tratado com HF e peneirado conforme descrito na seção de materiais e métodos. O sinal LOE foi medido após cada etapa, mostrado na Figura 46. Este resultado aponta para um aumento no sinal LOE três vezes maior após o tratamento com HF, e onze vezes maior após o peneiramento na faixa entre 75 e 150 μm , em relação à amostra sem tratamento.

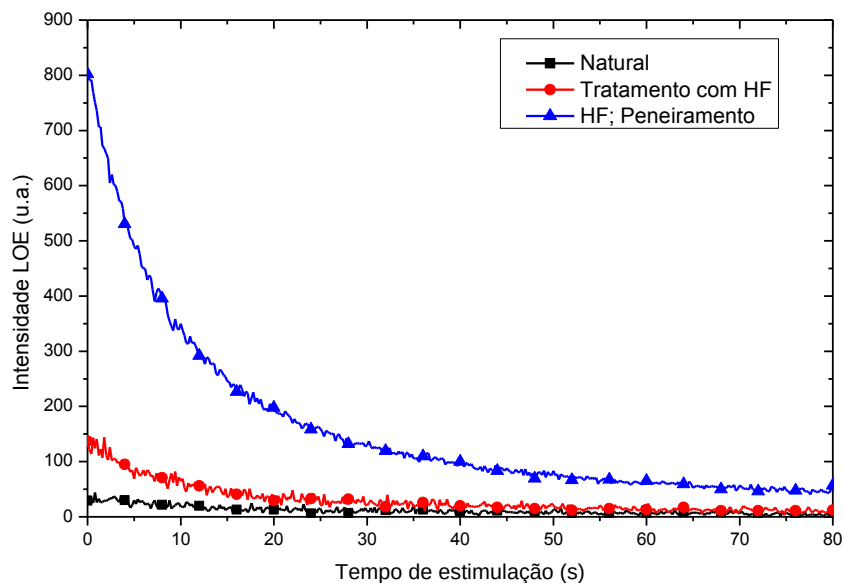


Figura 46 - Comparação dos decaimentos do sinal LOE da amostra P1 com dose natural, após tratamento químico e após o peneiramento na faixa entre 75 e 150 μm .

O espectro de emissão TL dessa amostra foi comparado com os espectros dos feldspatos estudados anteriormente. A Figura 47 mostra que a amostra da fogueira apresenta um espectro semelhante ao da amostra de albita AP, confirmado por análise de DRX.

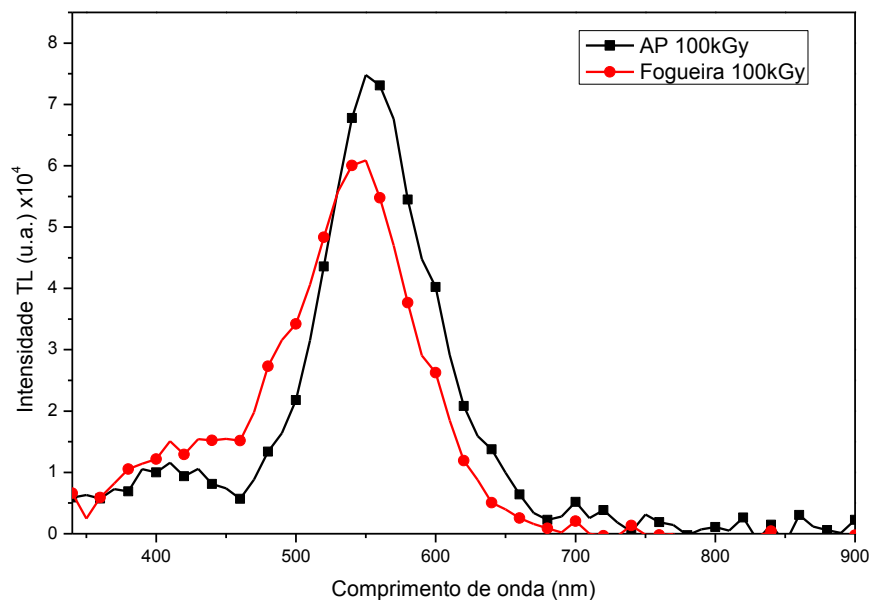


Figura 47 - Espectro de emissão TL do sedimento da fogueira comparado com do feldspato albita AP.

Também foi analisado o efeito do pré-aquecimento a 200°C por 10 minutos na dose natural da amostra da fogueira. Esta temperatura foi suficiente para atingir a parte estável do sinal LOE, porém deixando ainda mais que 70% do sinal, mostrado na Figura 48. Esse tratamento garante que toda a luminescência seja proveniente apenas das armadilhas mais estáveis quando a amostra for irradiada em laboratório, tomando-se o cuidado de que esta dose não seja muito maior que a encontrada na amostra natural.

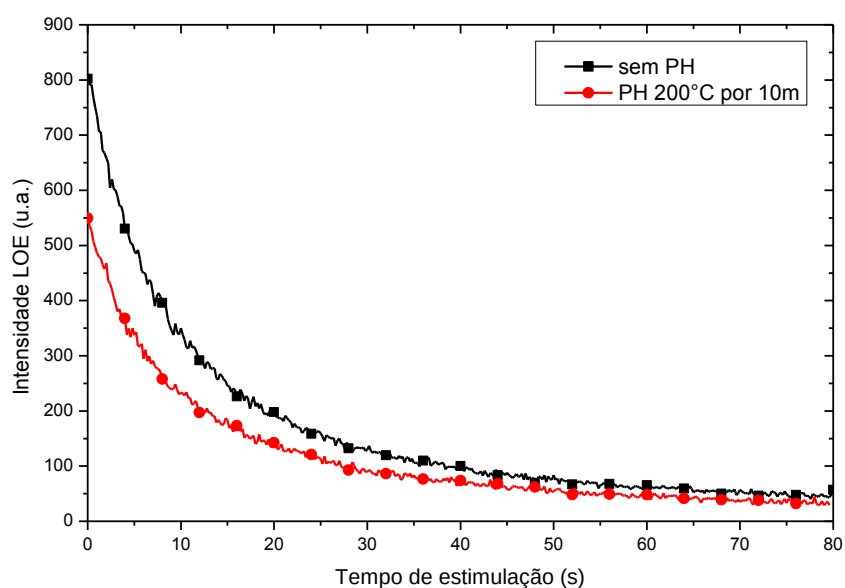


Figura 48 - Decaimento do sinal LOE da amostra P1 antes e depois do pré-aquecimento a 200°C por 10 minutos (PH).

4.2.2 Análise do sinal LOE

A Figura 49 mostra uma comparação entre as curvas de decaimento da LOE para a amostra da fogueira do ponto P1 com a dose natural e com as doses entre 1 e 20 Gy. Todas as amostras foram pré-aquecidas a 200°C por 10 minutos antes da leitura. Estas curvas deixam clara a relação entre o sinal luminescente e a dose, bem como permitem obter uma estimativa da dose natural.

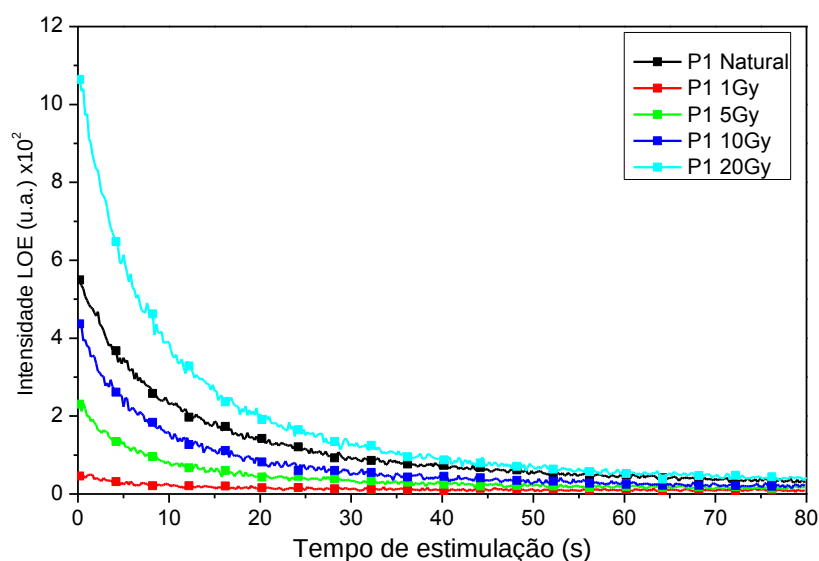


Figura 49 - Sinal LOE do ponto P1 da fogueira com a dose natural e com doses entre 1 e 20 Gy. As leituras foram realizadas após um pré-aquecimento a 200°C por 10 minutos.

A Figura 50 mostra, como exemplo, a resposta com a dose da amostra do sedimento retirado do ponto P1. Cada ponto na curva representa a integração dos primeiros 7 segundos do decaimento do sinal LOE e foram lidas três alíquotas por ponto. A curva de aproximação é do tipo potência, mostrada na Equação 14, e está representada no gráfico por uma linha contínua.

$$Y = a.X^b \quad (14)$$

onde Y é a integral da intensidade luminescente, X é a dose, a e b são os parâmetros da função. A integral LOE da amostra com a dose natural é representado no gráfico pela linha tracejada horizontal e a interceptação desse nível com a curva de ajuste representa a dose acumulada na amostra devido à radiação ambiental, indicada por uma seta vertical tracejada.

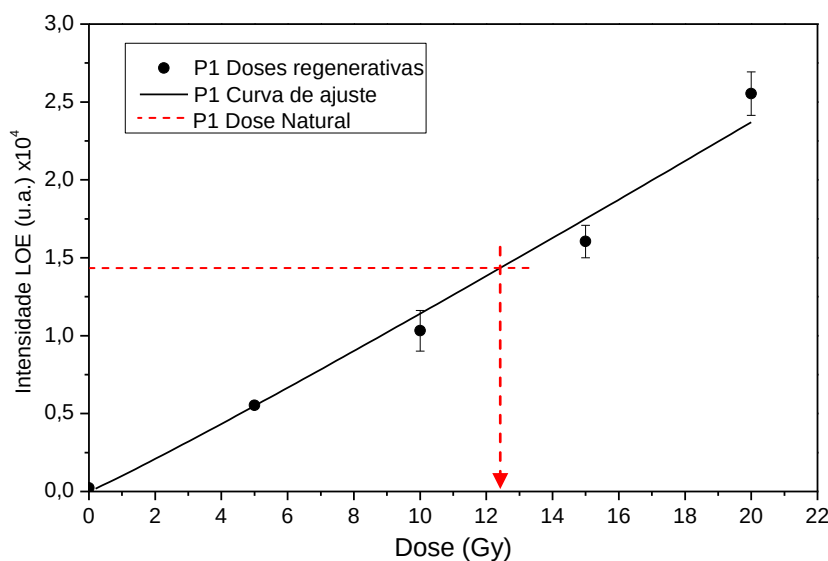


Figura 50 – Integral do sinal LOE do ponto P1 em função da dose. A linha tracejada horizontal mostra a integral LOE da amostra com a dose natural após o pré-aquecimento a 200 °C por 10min, e a linha vertical a dose equivalente.

O procedimento de determinação da dose foi repetido para cada um dos pontos de coleta e a equação de ajuste foi do mesmo tipo, já que a potência foi a melhor função de aproximação para esse material neste intervalo de dose. A integral do sinal natural, os parâmetros da equação e a dose calculada de cada ponto estão mostrados na Tabela 8. É verificado por essa tabela, que os valores diferem entre si, onde os pontos que apresentaram uma intensidade mais alta do sinal natural também apresentaram uma maior inclinação na curva de resposta, ou seja, aqueles pontos específicos continham amostras mais sensíveis que os demais pontos. Porém, ao calcular os valores equivalentes das doses da amostra natural, os resultados ficaram muito próximos.

A exceção é ponto de coleta 3, que apresentou uma dose natural com pelo menos metade do valor da média dos demais. Como os parâmetros a e b desse ponto 3 não diferem dos demais, deduz-se que o valor da integral do sinal natural é que está abaixo do valor esperado, gerando uma subestimação no valor da dose nesse ponto. Isto pode ter sido ocasionado por uma incidência de luz em algum procedimento anterior à leitura apagando parcialmente o sinal luminescente acumulado naturalmente na amostra.

Tabela 8 - Leituras LOE devido à dose natural acumulada em cada ponto de coleta, os parâmetros da equação de aproximação (a e b) e o valor da dose (Gy) calculado pela equação $Y=a.X^b$.

Ponto da coleta	Integral do sinal Natural		Equação $Y=a.X^b$			Dose	
	Média	S	a	b	R ²	Média	S
P1	14241,00	331,24	1005,98	1,0547	0,979	12,34	0,35
P2	5731,67	748,06	160,27	1,4134	0,998	12,55	1,15
P3	4172,33	500,06	391,42	1,3070	0,992	6,11	0,56
P4	12491,00	881,77	538,45	1,2479	0,979	12,42	0,70
P5	8688,00	934,83	375,90	1,3101	0,983	10,98	0,90

Diante desses resultados, foi aplicado um teste estatístico ANOVA para verificação da probabilidade de igualdade dos diversos valores de dose encontrados dois a dois. O resultado está apresentado na Tabela 9 ordenado pela probabilidade de igualdade, onde 1 é 100% de igualdade, e se for menor que 5% os valores são considerados estatisticamente diferentes entre si.

Tabela 9 - Teste de análise estatística ANOVA para verificação da igualdade dos valores de dose por LOE entre dois pontos, ordenado pela probabilidade.

Pontos de coleta		Dif. média	SEM	Valor de t	Probab.	α	Sig	LCL	UCL
P4	P2	-0,12952	0,63284	-0,20466	1	0,05	0	-2,39596	2,13693
P1	P2	-0,21162	0,63284	-0,33439	1	0,05	0	-2,47806	2,05483
P1	P4	-0,0821	0,63284	-0,12973	1	0,05	0	-2,34854	2,18435
P1	P5	1,35347	0,63284	2,13873	0,58159	0,05	0	-0,91297	3,61992
P4	P5	1,43557	0,63284	2,26846	0,46692	0,05	0	-0,83088	3,70201
P5	P2	-1,56509	0,63284	-2,47313	0,32928	0,05	0	-3,83153	0,70136
P5	P3	4,87459	0,63284	7,70275	1,64E-04	0,05	1	2,60814	7,14103
P1	P3	6,22806	0,63284	9,84148	1,84E-05	0,05	1	3,96161	8,4945
P4	P3	6,31016	0,63284	9,97121	1,63E-05	0,05	1	4,04371	8,5766
P2	P3	6,43968	0,63284	10,17587	1,35E-05	0,05	1	4,17323	8,70612

A análise mostra que os pontos P1, P2, P4 e P5 apresentaram os valores das doses estatisticamente idênticos entre si. Por outro lado, o ponto P3 apresentou uma probabilidade menor que 5% de ser idêntico a qualquer outro ponto. A Figura 51 apresenta a comparação entre os valores da dose natural entre os pontos de coleta, mostrando o valor médio, mediana, máximo e mínimo.

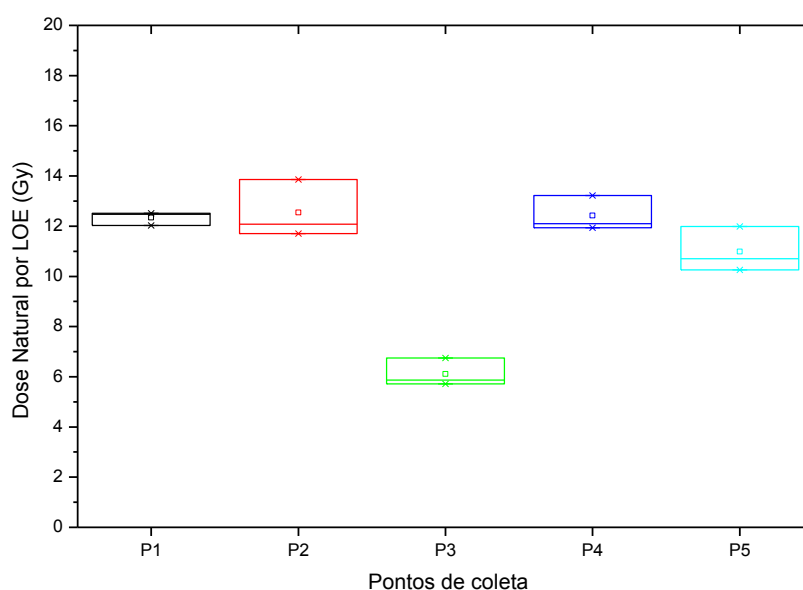


Figura 51 - Distribuição da dose natural acumulada determinada por LOE, de acordo com o ponto de coleta.

Analisando a curva LOE da amostra do ponto P3, mostrada na Figura 52, nota-se que a componente rápida foi completamente “apagada”, restando apenas a segunda componente, mais lenta. Pela segunda componente, o valor de dose do ponto P3 se aproxima claramente do decaimento da dose de 10 Gy a partir dos 40 segundos finais do decaimento, muito distante do valor de 6 Gy, calculado considerando apenas os 7 primeiros segundos. Como a componente mais rápida é também mais sensível à luz, é razoável supor que a degradação do sinal LOE dessa amostra pode ter sido ocasionada por uma incidência de luz. Diante desses fatos, o valor do ponto P3 foi retirado do cálculo da dose média para não induzir a uma subestimação na idade da fogueira. Assim, a dose média calculada foi de $12,07 \pm 0,96$ Gy.

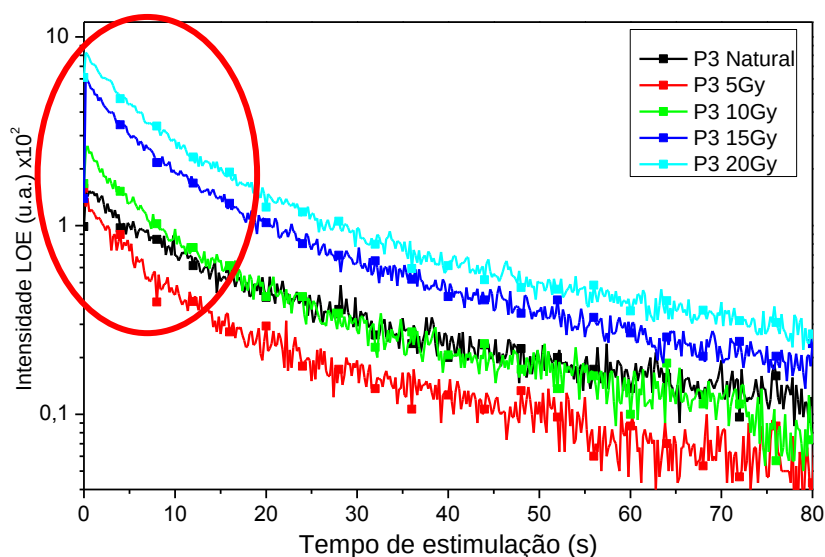


Figura 52- Sinal LOE da amostra do ponto P3, mostrando uma degradação do sinal natural na componente mais rápida do decaimento.

4.2.3 Análise do sinal TL

A análise por TL de uma amostra a ser datada é importante principalmente para verificar a melhor temperatura de pré-aquecimento, pois o sinal TL permite a comparação do sinal da amostra irradiada em laboratório e a irradiada naturalmente. Assim fica muito mais claro até que ponto o pré-aquecimento apaga os picos instáveis resultantes da irradiação em laboratório, e quão próximos os sinais ficam entre si.

A Figura 53 mostra a leitura TL do sinal natural e do sinal da amostra “zerada” e irradiada com doses entre 5 e 20 Gy. Todas as leituras foram realizadas após um pré-aquecimento a 200°C por 10 minutos. Foi observado um deslocamento do máximo do pico para regiões de menor temperatura com o aumento da dose, indicando que o pré-aquecimento diminui sua eficiência para doses acima da natural. Isto reflete em uma não-linearidade no gráfico da integral do sinal TL em função da dose. Estudos de deconvolução podem ser realizados para uma análise dos centros TL, porém são dispensáveis para datação por TL quando utilizado o método de dose regenerativa.

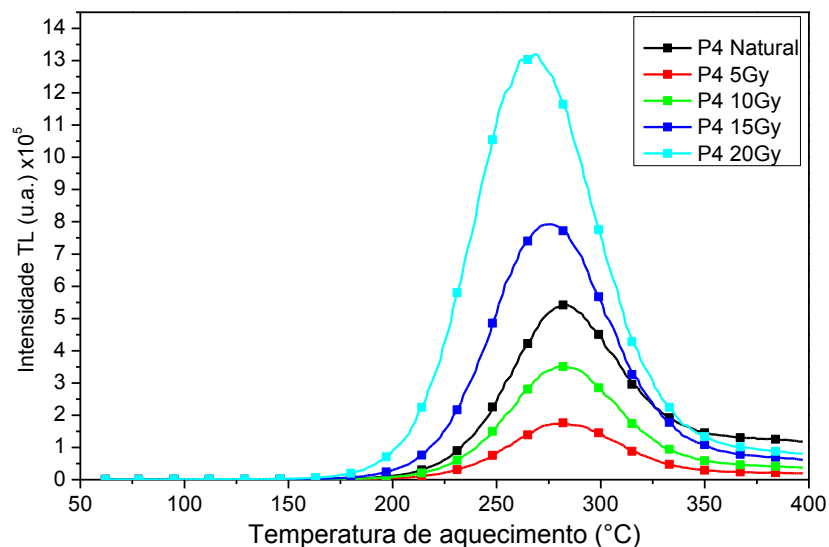


Figura 53 – Sinal TL da amostra da fogueira retirada do ponto P4 com dose natural e após o “zeramento” e irradiação em laboratório com doses entre 5 e 20 Gy. As leituras foram realizadas após um pré-aquecimento a 200°C por 10 minutos.

A Figura 54 mostra a integral do sinal TL com diferentes valores de dose da amostra do ponto P4. Cada ponto representa a integração do sinal TL no intervalo entre 200 e 400°C e foram lidas três alíquotas por ponto. Da mesma forma que na análise do sinal LOE, a curva de aproximação, representada no gráfico por uma linha contínua, foi do tipo potência, mostrada na Equação 14.

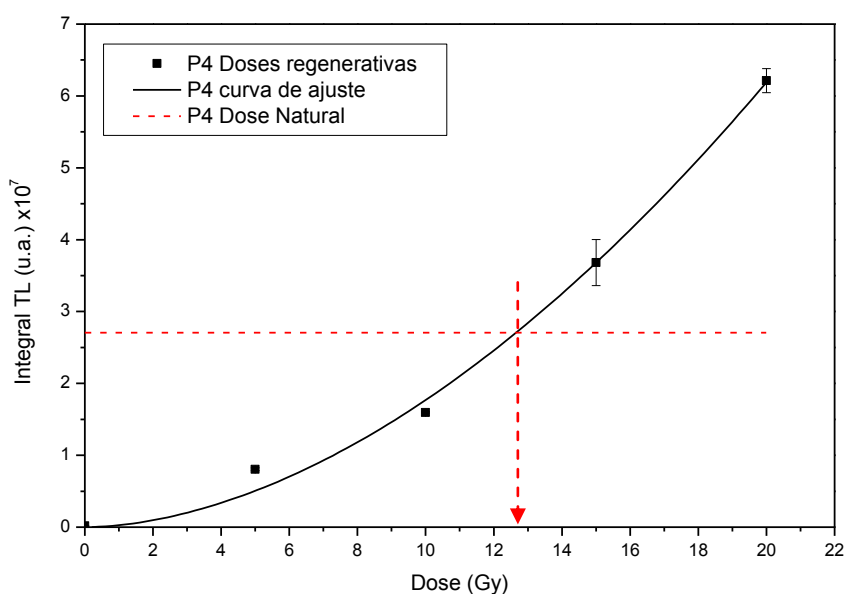


Figura 54 - Variação da integral TL com a dose. A linha tracejada horizontal mostra a integral TL da amostra com a dose natural após o pré-aquecimento a 200°C por 10 minutos, e a linha vertical a dose equivalente a esta leitura.

O nível de intensidade TL da amostra com a dose natural é representada no gráfico pela linha tracejada horizontal. A interceptação desse nível com a curva de aproximação representa a dose acumulada na amostra devido à radiação ambiental, indicada por uma seta vertical tracejada no gráfico.

A integral do sinal natural, os parâmetros da equação e a dose calculada de cada ponto estão mostrados na Tabela 10. Assim como no LOE, é verificado que os valores diferem entre si, onde os pontos que apresentaram uma intensidade mais alta do sinal natural também apresentaram uma maior inclinação na curva de resposta. Por isso, novamente os valores das doses da amostra natural ficaram muito próximos, com exceção do ponto de coleta P3, que apresentou o valor da integral do sinal natural abaixo do valor esperado, gerando uma subestimação da dose nesse ponto.

Tabela 10 - Leituras TL devido à dose natural acumulada em cada ponto de coleta, os parâmetros da equação de aproximação (a e b) e o valor da dose (Gy) calculado pela equação $Y=a.X^b$.

Ponto da coleta	Integral do sinal Natural		Equação $Y=a.X^b$			Dose	
	Média	S	a	b	R ²	Média	S
P1	1,12E+07	5,41E+05	1,09E+06	0,90	0,997	13,40	0,46
P2	1,05E+07	8,20E+05	1,37E+05	1,76	0,977	11,83	2,77
P3	9,39E+06	8,47E+05	1,87E+05	1,83	0,990	8,53	2,29
P4	2,71E+07	3,20E+06	2,76E+05	1,81	0,990	12,66	3,88
P5	1,97E+07	1,02E+06	4,61E+05	1,55	0,995	11,31	1,67

Diante desses resultados, foi aplicado o teste estatístico ANOVA para verificação da probabilidade de igualdade dos diversos valores de dose dois a dois encontrados pelo método de TL. O resultado é apresentado na Tabela 11, ordenado pela probabilidade de igualdade, onde 1 é 100% de igualdade e menor que 5% os valores são considerados estatisticamente diferentes entre si.

A análise mostra que os pontos P1, P2, P4 e P5 apresentaram os valores das doses estatisticamente idênticos entre si, com exceção entre os pontos P1 e P5 que apresentaram uma probabilidade menor que 5% de serem idênticos. Da mesma forma que a leitura LOE, o ponto P3 apresentou uma probabilidade menor que 5% de ser idêntico a qualquer outro ponto. Ao se retirar os dados da leitura do ponto P3 e fazendo uma nova análise estatística, a probabilidade entre os pontos P1 e P5 aumentou de 1,54 % para 46,83%, tornando esses dois valores estatisticamente idênticos aos demais.

Tabela 11 - Teste de análise estatística ANOVA para verificação da igualdade dos valores de dose por TL entre dois pontos, ordenado pela probabilidade.

Pontos de coleta		Dif. média	SEM	Valor de t	Probab.	α	Sig	LCL	UCL
P4	P1	-0,76047	0,4869	-1,56175	1	0,05	0	-2,50439	0,98344
P4	P2	0,81789	0,4869	1,67967	1	0,05	0	-0,92602	2,56181
P5	P2	-0,52081	0,4869	-1,06956	1	0,05	0	-2,26472	1,22311
P5	P4	-1,3387	0,4869	-2,74922	2,05E-01	0,05	0	-3,08261	0,40522
P2	P1	-1,57836	0,4869	-3,24141	0,08848	0,05	0	-3,32228	0,16555
P5	P1	-2,09917	0,4869	-4,31097	0,01535	0,05	1	-3,84308	-0,35525
P5	P3	2,77646	0,4869	5,70189	0,00198	0,05	1	1,03254	4,52037
P2	P3	-3,29727	0,4869	-6,77145	4,91E-04	0,05	1	-5,04118	-1,55335
P4	P3	4,11516	0,4869	8,45111	7,26E-05	0,05	1	2,37124	5,85907
P1	P3	-4,87563	0,4869	-10,01286	1,57E-05	0,05	1	-6,61954	-3,13171

A Figura 55 mostra melhor a comparação entre os valores da dose natural entre os pontos de coleta, mostrando o valor médio, mediana, máximo e mínimo. Como já discutido anteriormente, a diferença na dose da amostra coletada no ponto P3 pode ter sido ocasionada por uma degradação do sinal da dose natural provavelmente devido a alguma incidência de luz, identificada com a leitura LOE, mas difícil de verificar utilizando as curvas TL. Diante desses fatos, o ponto P3 foi retirado do cálculo da dose média também na leitura por TL. Assim, a dose média calculada foi de $12,29 \pm 0,99$ Gy, valor bem próximo da dose média encontrada pelo método LOE que foi de $12,07 \pm 0,96$ Gy.

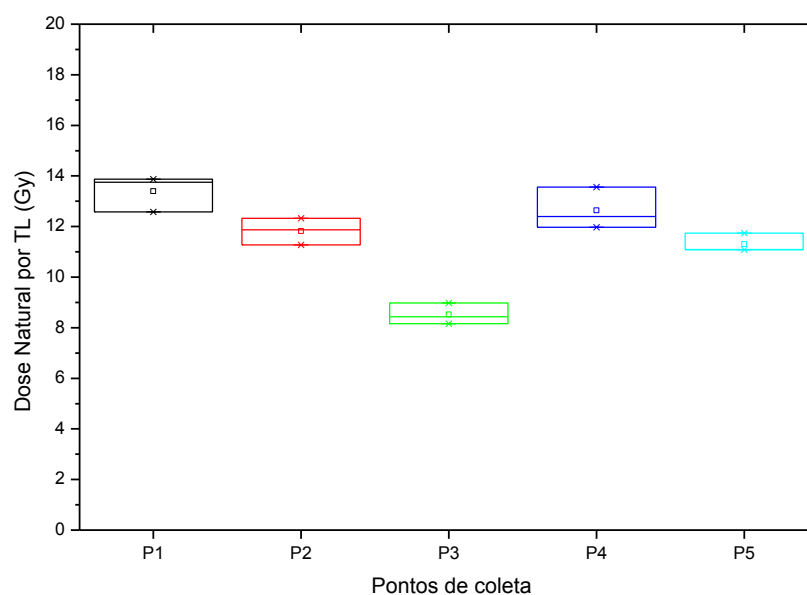


Figura 55 - Distribuição da dose natural acumulada determinada por TL, de acordo com o ponto de coleta.

4.2.4 Estimativa da idade

A taxa de dose anual foi calculada nas amostras retiradas de dois pontos, T1 e T2, coletados do ponto central P1. A amostra foi armazenada por 30 dias em um recipiente fechado para atingir o equilíbrio secular entre os radionuclídeos de interesse e foi realizada a leitura no detector de GeHP por um período de 48 horas. Os teores de ^{238}U , ^{232}Th e ^{40}K foram determinados pelas áreas dos picos desses elementos. A partir de planilhas de cálculo, determinou-se a taxa de dose anual da fogueira para os pontos T1 e T2, mostrada na Tabela 12.

Tabela 12 - Teor dos radionuclídeos medidos na amostra de sedimento da fogueira e a respectiva taxa de dose anual.

Ponto de coleta	^{238}U (ppm)	^{232}Th (ppm)	^{40}K (%)	Taxa de dose anual (Gy/ano)
T1	3,160	14,092	1,821	3,73E-03
T2	3,285	15,146	0,744	2,90E-03

Assim, considerando a contribuição da taxa de 0,25 mGy/ano dos raios cósmicos e também a taxa devido os elementos radioativos considerando a não perda do radônio, já que as amostras não foram coletadas da superfície, a taxa de dose anual média encontrada no sedimento da fogueira foi de $3,32 \pm 0,59$ mGy/ano. Este desvio padrão de quase 18% é resultado da diferença na quantidade de ^{40}K entre os dois pontos coletados. Isto pode ter ocorrido por algum tipo de contaminação, o que exige uma investigação mais minuciosa para tirar alguma conclusão.

Através da relação entre a dose acumulada e a taxa de dose anual apresentada na equação 4, e utilizando a equação da incerteza combinada, a idade para a fogueira pelo método de LOE e pelo TL foi estimada em, respectivamente, 3640 ± 710 e 3706 ± 724 anos desde sua última utilização. Esta datação servirá de marco temporal para os arqueólogos, permitindo estabelecer cronologias relativas deste sítio com outros da região do Seridó.

5 CONCLUSÃO

As análises de DRX e de FRX confirmaram que um dos feldspatos de Parelhas é um microclínio (MP) e o outro é uma albita (AP), e que o feldspato de Solonópole (MS) é um microclínio. Os espectros de emissão TL dessas amostras apresentaram picos semelhantes aos encontrados na literatura. O feldspato MS apresentou um baixo sinal TL e LOE ocasionado, provavelmente, pelo maior teor de Fe na sua composição, mostrado pela análise por FRX.

Os feldspatos AP, MP e MS possuem uma quantidade de matéria orgânica desprezível, pois são os próprios blocos de feldspatos pulverizados. Portanto, não foi necessário tratamento químico, ao contrário do sedimento de fogueira onde deve ser realizado um tratamento químico com ácidos para retirada de material orgânico.

O conjunto de 21 LEDs infravermelhos ($\lambda = 850$ nm) se mostrou suficiente para estimular todos os feldspatos estudados, inclusive o sedimento da fogueira, para obtenção das leituras LOE.

O estudo do desvanecimento do sinal (*fading*) mostrou que a luminescência decai em função do tempo entre a irradiação e a leitura, sendo perceptível nos picos de menor temperatura no sinal TL, e na componente mais lenta do sinal LOE. Integrar os primeiros segundos do sinal LOE minimiza esse efeito.

Um pré-aquecimento antes das leituras (*preheat*) reduz o efeito do desvanecimento tanto no sinal TL como no sinal LOE. Por isso, é necessário realizar um estudo em todas as amostras que serão datadas para determinar a melhor temperatura de pré-aquecimento, mesmo que a datação seja apenas por LOE. Isso é importante, pois a leitura TL permite a comparação do sinal da amostra irradiada em laboratório e a irradiada naturalmente. Assim, fica mais claro até que ponto o pré-aquecimento apaga os picos instáveis resultantes da irradiação em laboratório permitindo a comparação desse sinal com o sinal da dose natural. Um tempo de 10 minutos de pré-aquecimento é suficiente para realizar o tratamento em forno, ainda garantindo a reprodutibilidade no manuseio de colocar e retirar a amostra no forno.

Uma temperatura menor ou igual a 150 °C não foi suficiente para diminuir significativamente o sinal LOE das amostras estudadas após serem irradiadas em laboratório, mesmo por um tempo de aquecimento de 60 minutos.

O feldspato pode ser sensibilizado proporcionalmente à temperatura de tratamento térmico (*annealing*), realizado no procedimento de “zeramento” da técnica regenerativa, antes da irradiação em laboratório.

O estudo do efeito da queima na resposta TL mostrou que quando a amostra de feldspato é tratada termicamente com duas temperaturas diferentes consecutivamente, a inclinação da curva de calibração se mantém constante, prevalecendo a inclinação da curva correspondente à de maior temperatura. Este procedimento pode servir, na datação, como uma maneira de determinar se a temperatura de queima no passado foi maior ou igual à temperatura de *annealing*, e com isso evitar a sensibilização involuntária da amostra.

Como estudo de caso, foi realizada a datação de uma fogueira por LOE e por TL, que mostraram idades concordantes de 3640 ± 710 e 3706 ± 724 anos, respectivamente.

Quando possível, deve-se realizar a leitura de vários pontos distintos do local de coleta e os resultados das doses devem ser analisados estatisticamente por algum método, como o ANOVA, garantindo assim a igualdade dos valores.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ADAMS, G.; MORTLOCK, A. J. Thermoluminescent dating of baked sand from fire hearths at Lake Mungo, New South Wales. **Archaeology and Physical Anthropology in Oceania**, v. 9, 236-237, 1974.

AITKEN, M. J. **An Introduction to Optical Dating**. Oxford University Press, Oxford, 1998.

AKSELROD, M. S.; MCKEEVER, S. W. S. A radiation dosimetry method using pulsed optically stimulated luminescence. **Radiation Protection Dosimetry**, v. 81, p. 167-176, 1999.

ARENAS, J. S. A. **Datação de sedimentos da Ilha de Cananéia, SP, e da duna de Pilão Arcado, Bahia, pelo método de termoluminescência**, Dissertação de Mestrado, USP, 1994.

BAILIFF, I. K.; BARNETT, S. M. Characteristics of infrared-stimulated luminescence from a feldspar at low temperatures. **Radiation Measurements**, V. 23, P. 541-545, 1994.

BARIL, M. R.; HUNTLEY, D. J. Infrared stimulation luminescence and phosphorescence spectra of irradiated feldspars **Journal of Physics: Condensed Matter**, Vol. 15, p. 8029-8048, 2003.

BARNETT, S. M., BAILIFF, I. K., Infrared stimulation spectra of sediments containing feldspar. **Radiation Measurements**, v. 27, p. 237-242, 1997.

BENOIT, P. H., HARTMETZ, C. P., BATCHELOR, J. D., SYMES, S. J. K.; SEARS, D. W. G. The induced thermoluminescence and thermal history of plagioclase feldspars. **Am. Mineral.**, v. 86, p. 780-789, 2001.

BØTTER-JENSEN, L.; DITLEVSEN, C.; MEJDAHL, V. Combined OSL (infrared) and TL studies of feldspars. **Radiation Measurements**, v. 18, p. 257-263, 1991.

BØTTER-JENSEN, L.; DULLER G. A. T. A new system for measuring osl from quartz samples. **Radiation Measurements**, v. 20, p. 549-553, 1992.

BØTTER-JENSEN, L.; DULLER, G. A. T.; POOLTON, N. R. J. Excitation and emission spectrometry of stimulated luminescence from quartz and feldspars. **Radiation Measurements**, v. 23, p. 613-616, 1994.

BØTTER-JENSEN, L.; MCKEEVER, S. W. S. Optically stimulated luminescence dosimetry using natural and synthetic materials. **Radiation Protection Dosimetry** v. 65, p. 273-280, 1996.

BØTTER-JENSEN, L. Luminescence techniques: instrumentation and methods. **Radiation Measurements**, v. 17, p. 749-768, 1997.

BØTTER-JENSEN, L.; MURRAY, A., S. Developments in optically stimulated luminescence techniques for dating and retrospective dosimetry. **Radiation Protection Dosimetry**, v. 84, p. 307-316, 1999.

BØTTER-JENSEN, L.; MEJDAHL, V.; MURRAY, A.S. New light on OSL. **Quaternary Science Reviews**, v. 18/2, p. 303-309, 1999a.

BØTTER-JENSEN, L. Development of optically stimulated luminescence techniques using natural minerals and ceramics, and their application to retrospective dosimetry. **Roskilde: Risø National Laboratory**, Thesis, 2000.

CLARK, R. J.; SANDERSON, D. C. W. Photostimulated luminescence excitation spectroscopy of feldspars and micas. **Radiation Measurements**, v. 23, p. 641-646, 1994.

CLARKE, M. L.; RENDELL, H. M. Infra-red stimulated luminescence spectra of Alkali feldspars. **Radiation Measurements**, v. 27, p.221-236, 1997.

CORRECHER, V.; GARCIA-GUINEA, J.; DELGADO, A. Influence of preheating treatment on the luminescence properties of adularia feldspar (KAlSi_3O_8). **Radiation Measurements**, v. 32, p. 709-715, 2000.

DEER, W.A.; HOWIE, R.A.; WISE W.S.; ZUSSMAN, J. **Rock-forming minerals: framework silicates - Feldspars**. Geological Society of London, London, v. 4, 2001.

DULLER, G. A. T. Behavioural studies of stimulated luminescence from feldspars. **Radiation Measurements**, v. 27, p. 663-694, 1997.

FEATHERS, J. K. Use of luminescence dating in archaeology. **Meas.Sci. Technol.**, v. 14, p. 1493-1509, 2003.

GOKSU, H. Y.; FREMLIN, J. H.; IRWIN, H. T.; FRYXELL, R. Age determination of burned flint by a thermoluminescent method. **Science**, v. 183, 651-654, 1974.

GUZZO, P. L.; KHOURY, H. J.; SOUZA, C. P.; SOUZA Jr., A. M.; SCWARTZ, M. O. E.; AZEVEDO, W. M. Defect analysis in natural quartz from Brazilian sites for ionizing radiation dosimetry. **Radiation Protection Dosimetry**, Oxford, v. 119, n. 1-4, p. 168-171, 2006.

HILGERS, A.; MURRAY, A. S.; SCHLAACK, N.; RADTKE, U. Comparison of quartz OSL protocols using Lateglacial and Holocene dune sands from Brandenburg, Germany. **Quaternary Science Reviews**, v. 20, p. 731-736, 2001.

HOSSAIN, S. M.; CORTE, F.; VANDENBERGHE, D.; VAN DEN HAUTE, P. A comparison of methods for the annual radiation dose determination in the luminescence dating of loess sediment. **Nuclear Instruments and Methods in Physics Research**, v. 490, p. 598-613, 2002.

HUNTLEY, D. J.; GODFREY-SMITH, D. I.; THEWALT, M. L. W. Optical dating of sediments. **Nature**, v. 313, p. 105-107, 1985.

HUNTLEY, D. J.; GODFREY-SMITH, D. I.; THEWALT, M. L. W., BERGER G. W. Thermoluminescence spectra of some mineral samples relevant to thermoluminescence dating. **Journal of Luminescence**, v. 39, p. 123-136, 1988.

HUNTLEY, D. J.; LIAN, O. B. Some observations on tunnelling of trapped electrons in feldspars and their implications for optical dating. *Quaternary Science Reviews*, v. 25, p. 2503-2512, 2006.

HÜTT, G., JAEK, I.; TCHONKA, J. Optical dating: K-feldspars optical response stimulation spectra. **Quat. Sci. Rev.**, v. 7, p. 381-385, 1988.

IKEYA, M. New application of ESR: Dating, dosimetry and microscopy. **Scientific World**, New Jersey, 1993.

KARALI T, CAN N, TOWNSEND P D, ROWLANDS A P AND HANCHAR J M Radioluminescence and thermoluminescence of rare earth element and phosphorus-doped zircon. **American Mineralogist**, v. 85, p. 668–81, 2000.

KIRSH, Y.; KRISTIANPOLLER, N.; SHOVAL, S. Kinetic analysis of natural and beta-induced TL in albite. **Radiation Protection Dosimetry**, v. 33, p. 63-66, 1990.

KRBETSCHEK, M. R.; GÖTZE, J.; DIETRICH, A.; TRAUTMANN, T. Spectral information from minerals relevant for luminescence dating. **Radiation Measurements**, v. 27, p. 695-748, 1997.

MAHESH, K.; WENG, P. S.; FURETTA, C. **Thermoluminescence in solids and its applications**. Nuclear Technology Publishing, England, p. 43-84, 1989.

MALINS, A. E. R.; POOLTON, N. R. J.; QUINN, F. M.; JOHNSON, O.; DENBY, P. M. Luminescence excitation characteristics of Ca, Na and K-aluminosilicates (feldspars) in the stimulation range 5-40 eV: determination of the band-gap energies. **Journal of Physics D: Applied Physics**, v. 37, p. 1439-1450, 2004.

MATSUOKA, M.; TAKATOHI, U. E.; WATANABE, S. TL dating of fish fossil from Brazil. **Radiation Protection Dosimetry**, v. 6, p. 185-188, 1984.

MCKEEVER, S. W. S. **Thermoluminescence of solids**. Cambridge University Press, Cambridge, 1985.

MCKEEVER, S. W. S.; AKSELROD, M. S.; MARKEY, B. G. Pulsed optically stimulated luminescence dosimetry using α -Al₂O₃:C.. **Radiation Protection Dosimetry**, v. 65, p. 267-272, 1996.

MCKEEVER, S. W. S. Optically stimulated luminescence dosimetry. **Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B**, v. 184, p. 29-56, 2001.

MEJDAHL V. Feldspar inclusion dating of ceramics and burnt stones. **PACT**, v. 9, p. 351-364, 1983.

MIYAMOTO M. E.; WATANABE, S. Datação de peças arqueológicas pelo método da TL. **Nac. Acad. Brás. de Cienc.** v. 47, p. 197, 1975.

MURRAY, A. S.; WINTLE, A. G. Luminescence dating of quartz using an improved single-aliquot regenerative-dose protocol. **Radiation Measurements**, v.32, p. 57-73, 2000.

MURRAY, A.S. WINTLE, A.G. Retrospective dose assessment: the measurement of the dose in quartz in dating and accident dosimetry. **Radiat. Prot. Dosim.**, v.101, p. 301-308, 2002.

PRESCOTT J. R.; STEPHAN L.G. Contribution of cosmic radiation to environmental dose. **PACT**, v. 6, p. 17-25, 1982.

PRESCOTT, J. R.; FOX, P. J. Three-dimensional thermoluminescence spectra of feldspars. **Phys. D: Appl. Phys.**, v. 26, p. 2245-2254, 1993.

RIESER, U.; HABERMANN, J.; WAGNER, G. A. Luminescence dating: A new high sensitivity TL/OSL emission spectrometer. **Quaternary Geochronology**, v. 18, p. 311-315, 1999.

ROBERTS, R. G. Luminescence dating in archaeology: from origins to optical. **Irradiation Measurements**, v. 27, p. 819-892, 1997.

SALLUN, A. E. M.; SUGUIO, K.; TATUMI, S. H.; YEE, M.; SANTOS, J.; BARRETO, A. M. F. Datação absoluta de depósitos quaternários brasileiros por luminescência. **Revista Brasileira de Geociências**, v. 37, p. 401-412, 2007.

SANTANA, S. T. **Desenvolvimento de um equipamento para dosimetria por luminescência ópticamente estimulada (LOE)**. Dissertação de mestrado, UFPE, 2006.

SINGHVI, A. K. Some unexplored methodological aspects and some new applications of luminescence dating. **Fourth New World Luminescence Dating and Dosimetry Workshop**, 2002.

SPOONER, N. A.; AITKEN, M. J.; SMITH, B. W.; FRANKS, M.; MCELROY, C. Archaeological dating by infrared stimulated luminescence using a diode array. **Radiation Protection Dosimetry**, v. 34, p. 83-86, 1990.

SPOONER, N. A. On the optical dating signal from quartz. **Radiation Measurements**, v. 23, p. 593-600, 1994.

STRICKERTSSON, K. The thermoluminescence of potassium feldspars-glow curve characteristics and initial rise measurements. **Nuclear Tracks Radiation and Measurements**, v. 10, p. 613-617, 1985.

STOKES, S. The timing of OSL sensitivity changes in a natural quartz. **Radiation Measurements**, v. 23, p. 601-605, 1994.

SULLASI, H. S.; ANDRADE, M. B.; AYTA, W. E. F.; FRADE, M.; SASTRY, M. D.; WATANABE, S. Irradiation for dating Brazilian fish fossil by thermoluminescence and EPR technique. **Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B**, v. 213, p. 756-760, 2004.

TATUMI, S. H. et al. Optical dating using feldspar from Quaternary alluvial and colluvial sediments from SE Brazilian Plateau, Brazil. **Journal of Luminescence**, v. 23, p. 566-570, 2003.

THOMSEN, K. J., BOTTER-JENSEN, L., JAIN, M. Recent instrumental developments for trapped electron dosimetry. **Radiation Measurements**, v. 43, p. 414-421, 2008.

TRAUTMANN, T.; KRBETSCHEK, M. R.; DIETRICH, A.; STOLZ, W. Feldspar radioluminescence: a new dating method and its physical background. **Journal of Luminescence**, v. 85, p. 45-58, 1999.

UGUMORI, T.; IKEYA, M. Luminescence of CaCO_3 under N_2 laser excitation and application to archaeological dating. **Japan Journal of Applied Physics**, v. 19, p. 459-465, 1980.

VISOCEKAS, R.; SPOONER, N. A.; ZINK, A.; BLANC, P. Tunnel afterglow, fading and infrared emission in thermoluminescence of feldspars. **Radiation Measurements**, v. 23, p. 377-385, 1994.

VISOCEKAS, R. Monitoring anomalous fading of TL of feldspars by using far-red emission as a gauge. **Radiation Measurements**, v. 32, p. 499-504, 2000.

ZIMMERMAN, D. W.; HUXTABLE, J. Thermoluminescent dating of Upper Palaeolithic fired clay from Dolni Vestonice. **Archaeometry**, v. 13, p. 53-57, 1971.

ANEXO

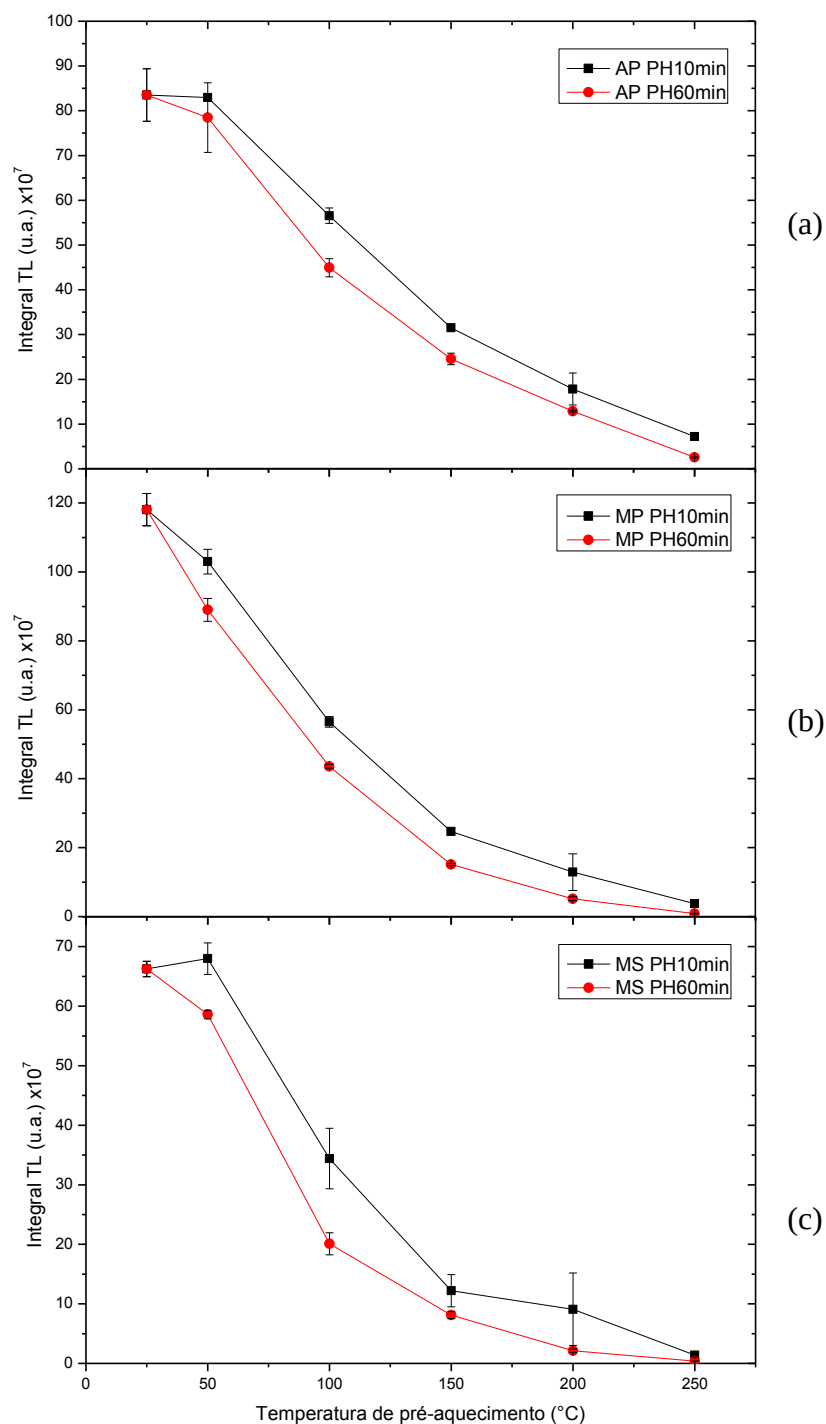


Figura 56 – Integral do sinal TL das amostras (a) AP, (b) MP e (c) MS, comparando os tempo de pré-aquecimento de 10 e de 60 minutos para diferentes temperaturas de tratamento térmico.

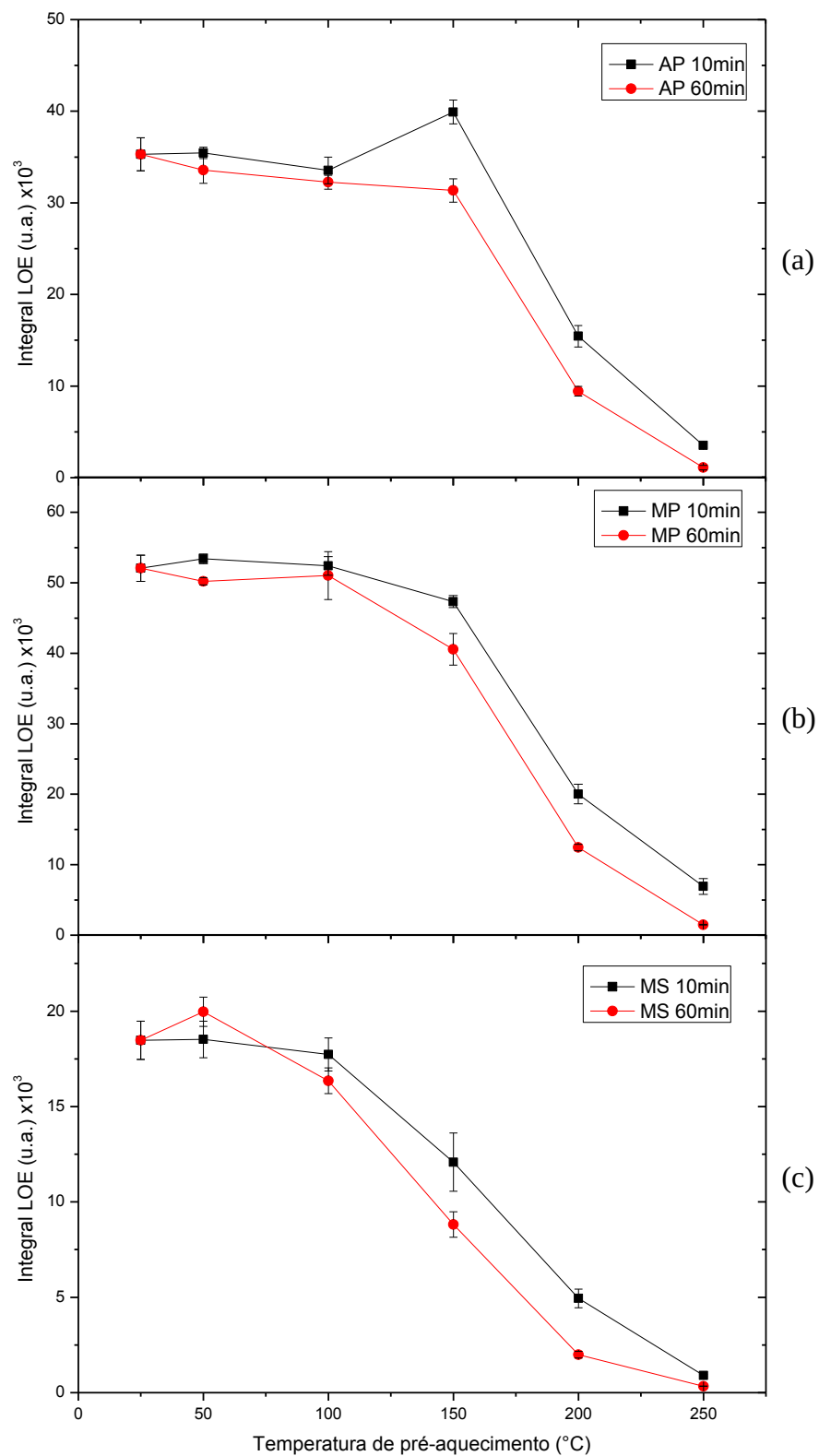


Figura 57 – Integral do sinal LOE das amostras (a) AP, (b) MP e (c) MS, comparando os tempo de pré-aquecimento de 10 e de 60 minutos para diferentes temperaturas de tratamento térmico.