

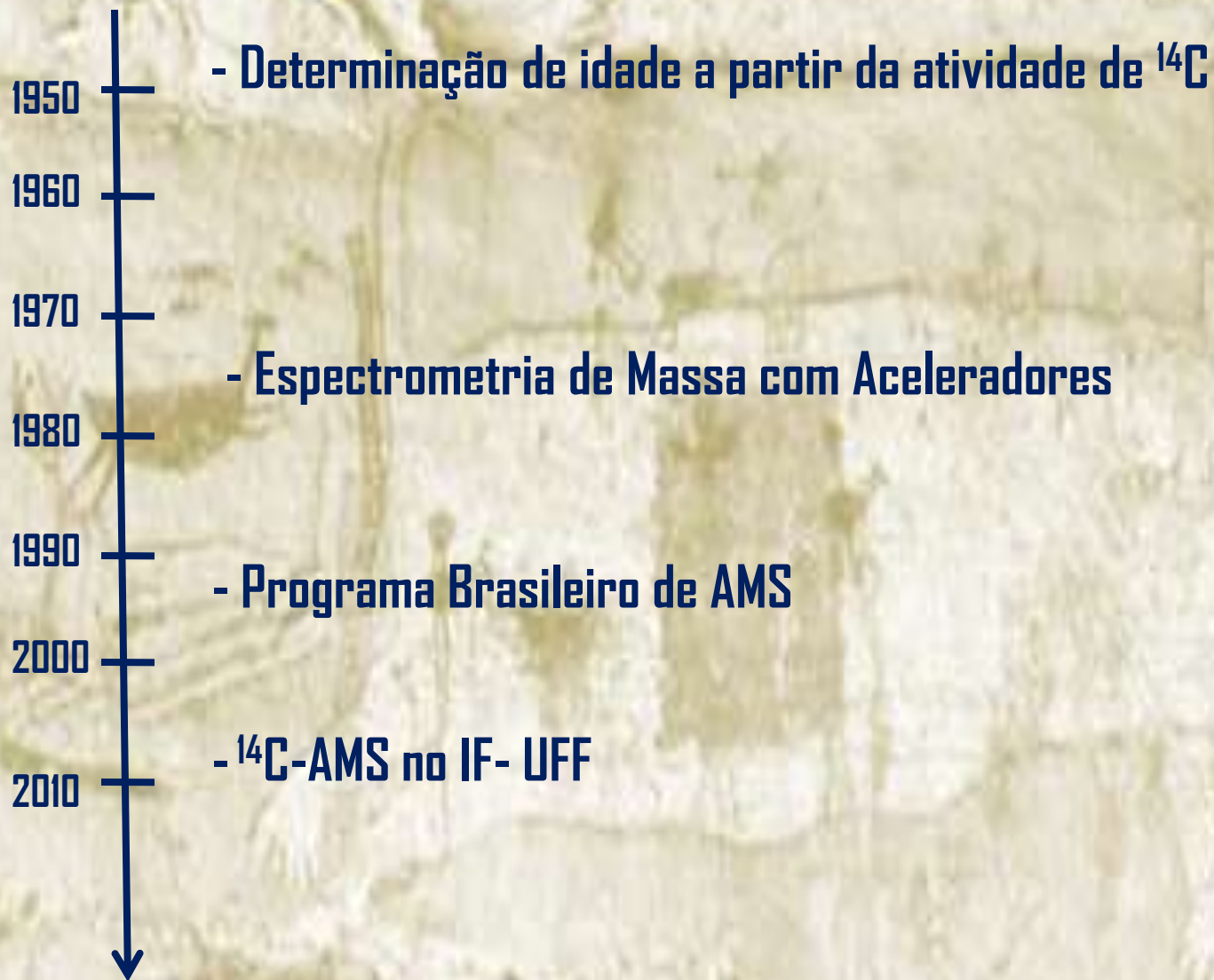


^{14}C AMS

**DATAÇÃO DE RADIOCARBONO POR
ESPECTROMETRIA DE MASSA COM ACELERADORES
NO BRASIL**

Kita Macario

Laboratório de Cronologia Nuclear

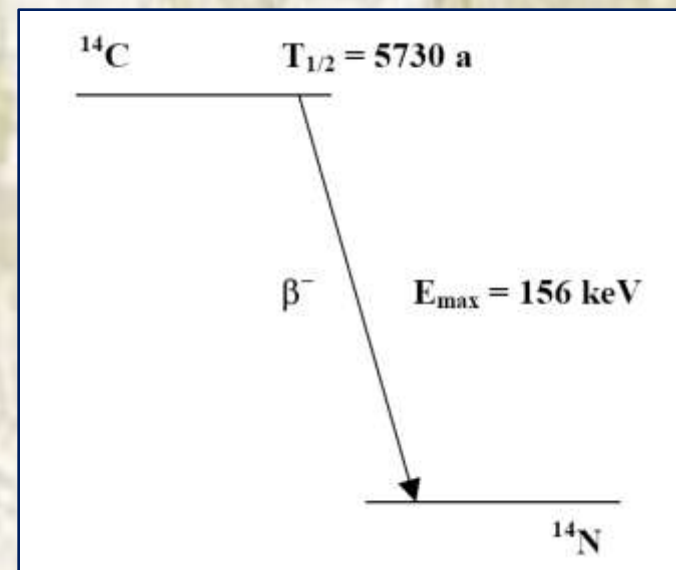


Carbono

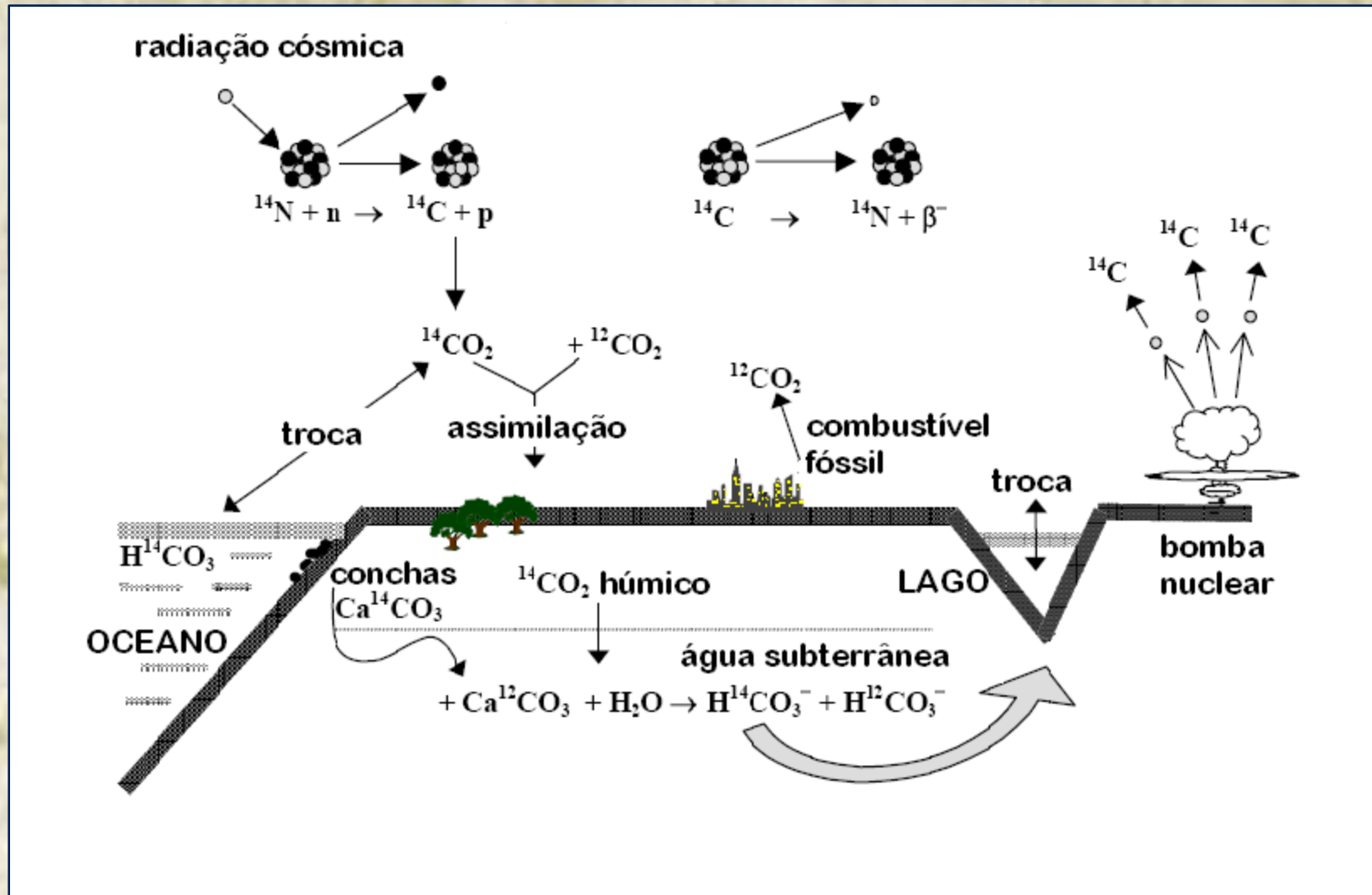
- Está presente na atmosfera terrestre e em todos os organismos vivos
- É encontrado na natureza na forma dos isótopos:

➤ ^{12}C	98,9%	} estáveis
➤ ^{13}C	1,1%	
➤ ^{14}C	10^{-12}	

→ radioativo



O Ciclo do Carbono



O carbono nos organismos vivos

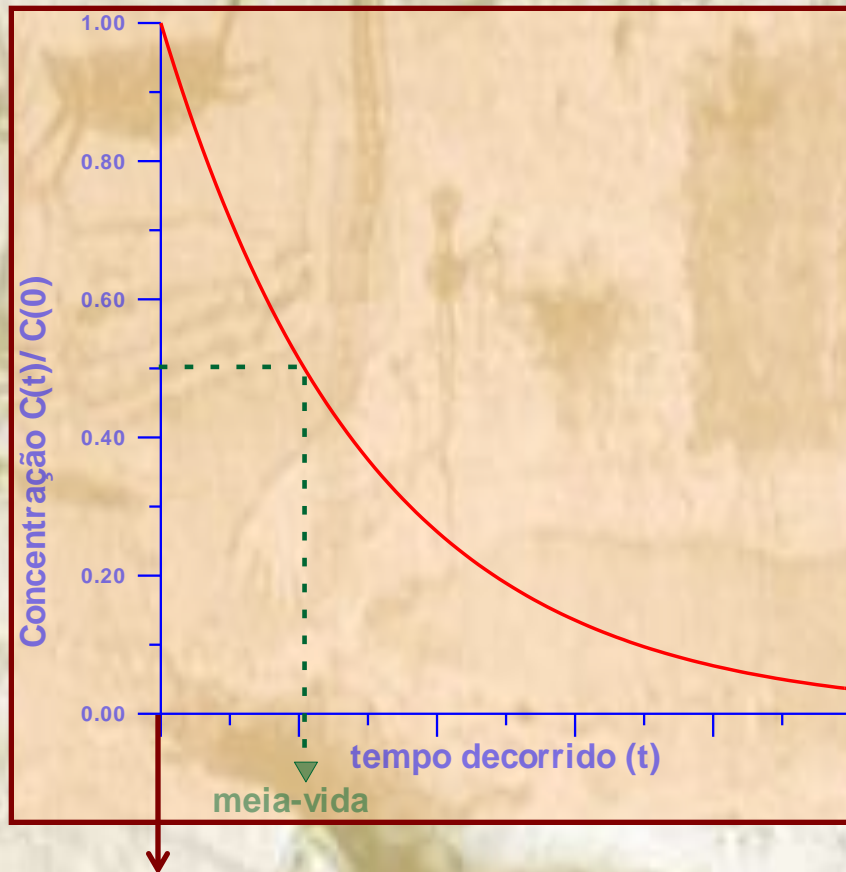
- **O meio ambiente é suposto em equilíbrio isotópico**
- **Os organismos vivos trocam carbono com o meio ambiente durante sua existência e assim permanecem em equilíbrio isotópico**
- **Quando o organismo morre, cessam as trocas de carbono com o meio ambiente e ele se torna um reservatório fechado**
- **Sua atividade inicial está em equilíbrio com a atmosférica e todas as perdas são devidas ao decaimento**

Modelo usado para datação

$t < 0$ organismo vivo $C(t) = \text{cte.}$

$t = 0$ organismo morre $C(t=0) = C_0$

$t > 0$ concentração cai exponencialmente



$$C(t) = C_0 e^{-\lambda t}$$

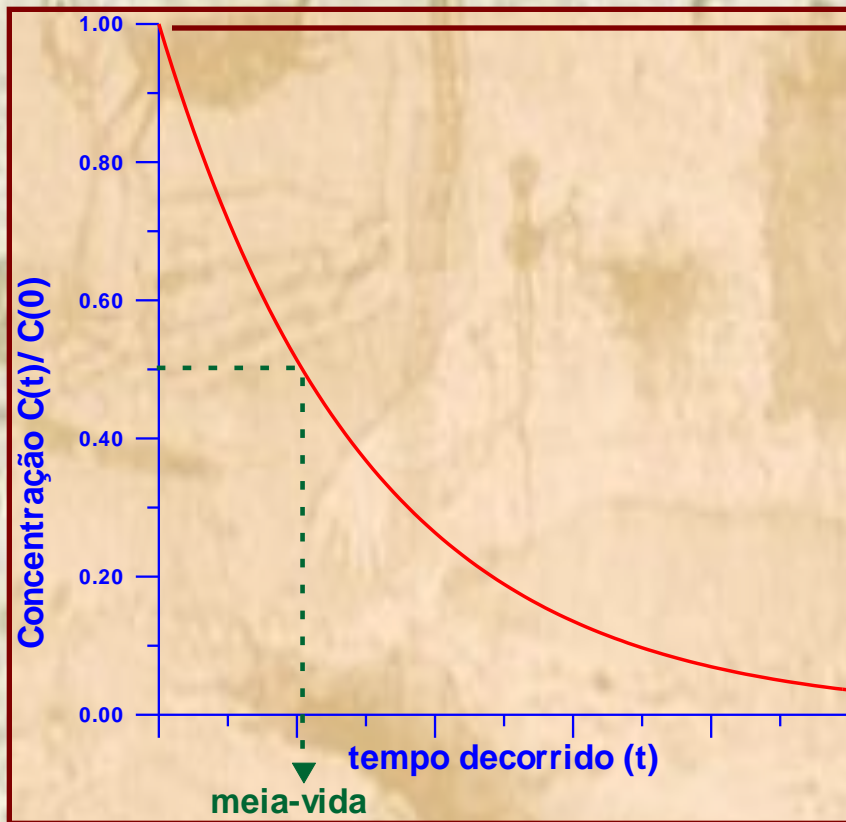
$$\Rightarrow t = -\frac{1}{\lambda} \ln\left(\frac{C(t)}{C_0}\right)$$

Concentração inicial em equilíbrio com o meio ambiente

Modelo usado para datação

➤ Enquanto isso...

...no meio ambiente:

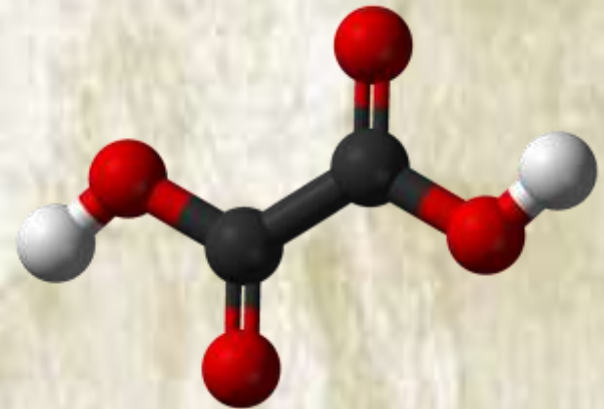


→ a taxa de produção de ^{14}C equilibra a perda com decaimentos

➤ Podemos estimar a concentração inicial da nossa amostra medindo a concentração de uma amostra "atual"

Padrão para comparação

- ▣ Amostra padrão de ácido oxálico [$C_2O_2(OH)_2$] cuja concentração isotópica se relaciona com amostra de madeira pré-industrial de 1890
- ▣ Corrigida para o ano de 1950
- ▣ Corrigida para fracionamento isotópico



Fracionamento isotópico

- **Equilíbrio isotópico não quer dizer exatamente mesma razão isotópica**
- **Quando um elemento químico passa por um processo pode haver uma distinção entre os diferentes isótopos**
- **Fracionamento isotópico é a absorção diferenciada de cada isótopo por um organismo**
- **O efeito acontece de forma equivalente entre os isótopos estáveis e o radioativo e também entre os dois isótopos estáveis**
- **Pode ser corrigida medindo a razão dos isótopos estáveis antes e depois do processo**

Correção para fracionamento isotópico

A atividade da amostra é corrigida para o efeito de fracionamento isotópico

$$A_{\text{corrigida}} = A_{\text{medida}} \left[\frac{\left(\frac{^{13}\text{C}}{^{12}\text{C}} \right)_{\text{abundância natural}}}{\left(\frac{^{13}\text{C}}{^{12}\text{C}} \right)_{\text{medida}}} \right]^2$$

Na prática as medidas são expressas em termos de uma amostra padrão

onde

$$\delta^{13}\text{C}_A = \left(\frac{\left(\frac{^{13}\text{C}}{^{12}\text{C}} \right)_A - \left(\frac{^{13}\text{C}}{^{12}\text{C}} \right)_{\text{PDB}}}{\left(\frac{^{13}\text{C}}{^{12}\text{C}} \right)_{\text{PDB}}} \right) 1000$$
$$\left(\frac{^{13}\text{C}}{^{12}\text{C}} \right)_A = \left(1 + \frac{\delta^{13}\text{C}_A}{1000} \right) \left(\frac{^{13}\text{C}}{^{12}\text{C}} \right)_{\text{PDB}}$$

Atividade atual da amostra

- A técnica convencional de datação por ^{14}C foi desenvolvida com base na detecção da radiação β emitida pela amostra
- A medição pode ser feita com:
 - ✓ detectores a gás
 - ✓ cintiladores

O tempo de medida depende da meia-vida do radionuclídeo

Técnica convencional

- ❖ (Determinação da idade através da medida da atividade da amostra)

1 grama de carbono x 12 horas = 10000 eventos (1% de precisão)

A atividade é então corrigida para o fracionamento isotópico através da razão dos isótopos estáveis medida por espectrometria de massa

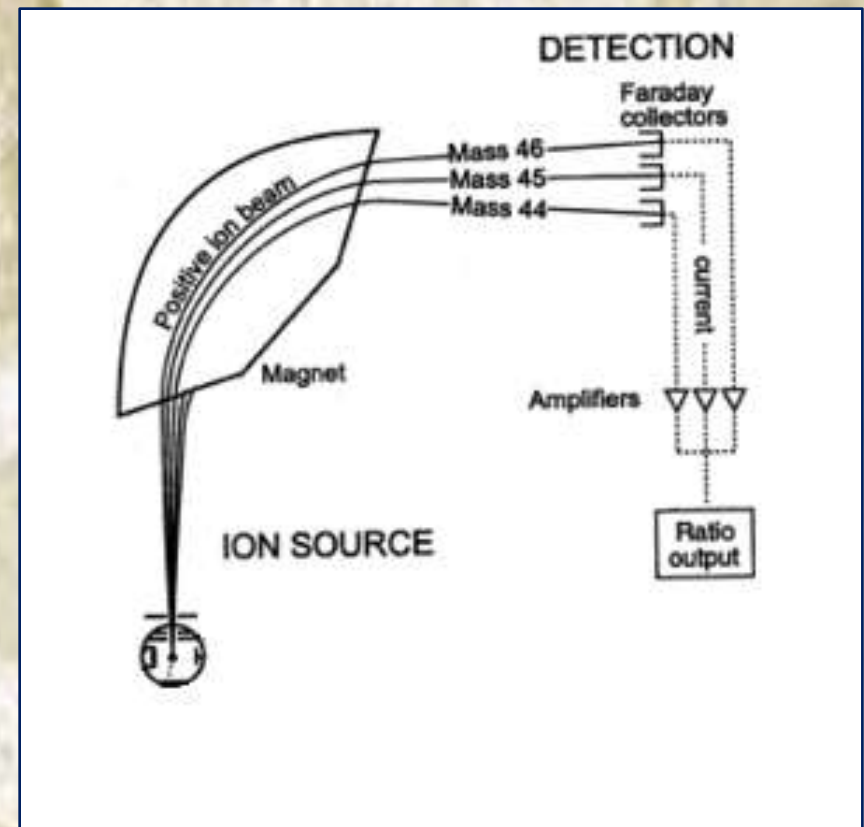
Espectrometria de Massa

- Separa os elementos em função da massa
- Possibilidade de determinar a razão isotópica diretamente

- Fonte de íons positivos

- Energia da ordem de dezenas de keV

- Sensibilidade de até 10^{-11}



Obstáculos para a detecção direta do ^{14}C

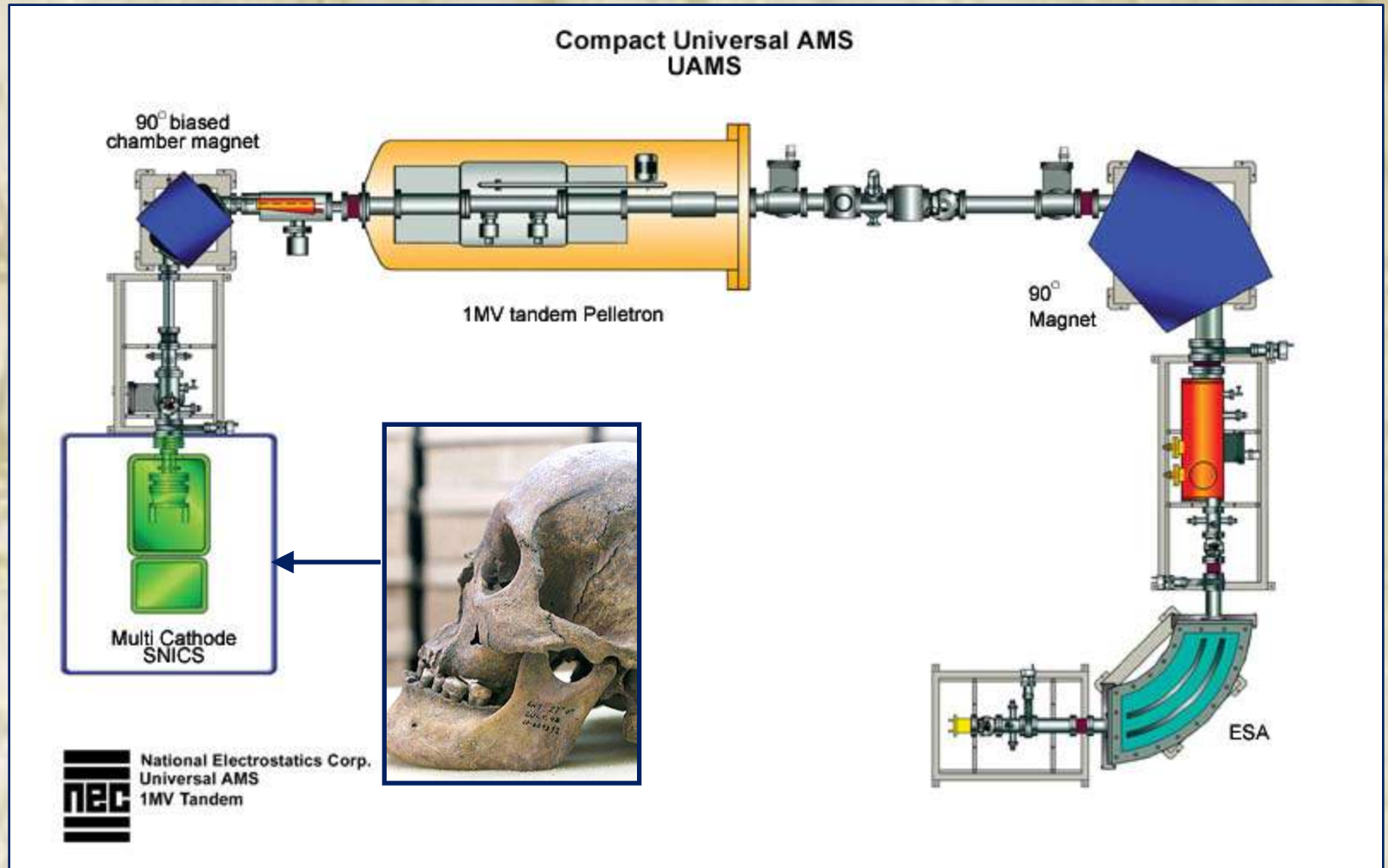
- ▣ 1 átomo em 10^{12} para amostras modernas
- ▣ Eliminar contaminação isobárica

^{14}N

^{13}CH , $^{12}\text{CH}_2$

2 ^7Li

Feixe de íons formado pelo material da amostra

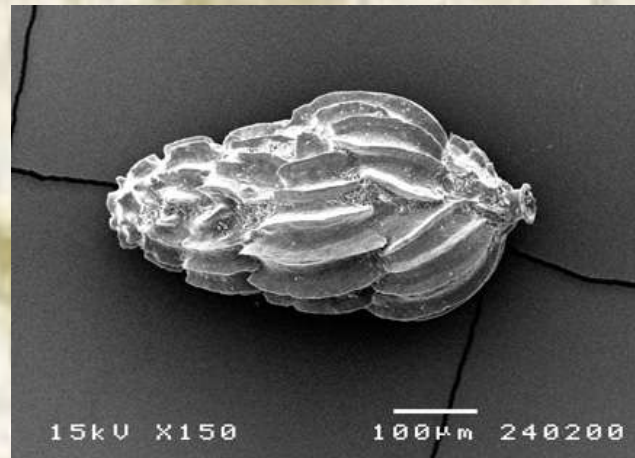


Espectrometria de Massa com Aceleradores

- ▣ 1 átomo em 10^{12} para amostras modernas – sensibilidade de 10^{-15}
- ▣ Eliminar contaminação isobárica
 - ^{14}N – fonte de íons negativos: N não forma íons negativos estáveis
 - ^{13}CH , $^{12}\text{CH}_2$ – stripper: arranca elétrons e quebra as moléculas
 - 2 ^7Li – escolha de estado de carga ímpar

Datação de ^{14}C por AMS

- O tempo de medida é reduzido a minutos (redução de 10^2)
- A quantidade de material é reduzida a miligramas (redução de até 10^4)



Isolando o Carbono original

- **Nem todo o carbono da amostra é contemporâneo de sua existência**
- **O carbono de interesse é aquele que fazia parte do organismo enquanto ele estava vivo**
- **O carbono aderido à amostra posteriormente, é considerado contaminante**
- **Para isolar o carbono original a amostra passa por um pré-tratamento físico e químico específico para cada tipo de material**

Pré-tratamento químico

Amostras inorgânicas

- ▣ conchas
- ▣ corais
- ▣ foraminíferos

Amostras orgânicas

- ▣ madeira
- ▣ carvão
- ▣ plantas
- ▣ sementes
- ▣ ossos

Exemplo de preparação de amostra: Tecido ósseo

As amostras são encontradas geralmente enterradas em sítios arqueológicos

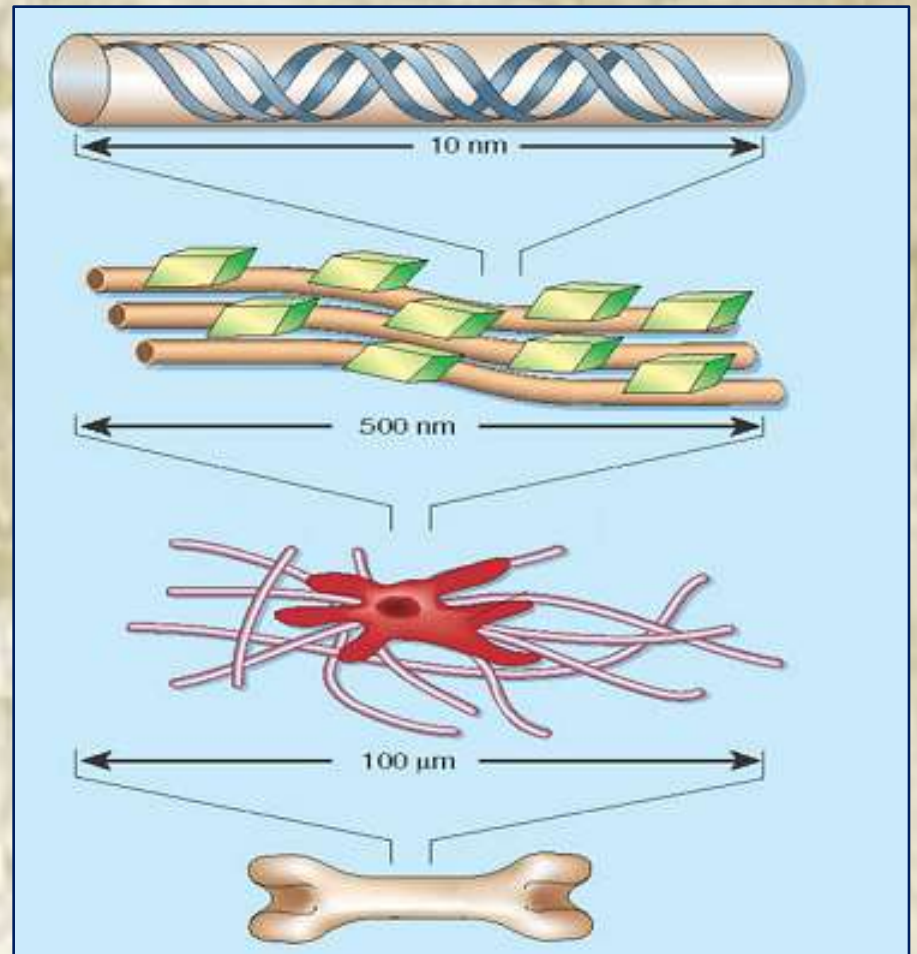


Muitas vezes em péssimo estado de preservação em função da acidez do solo

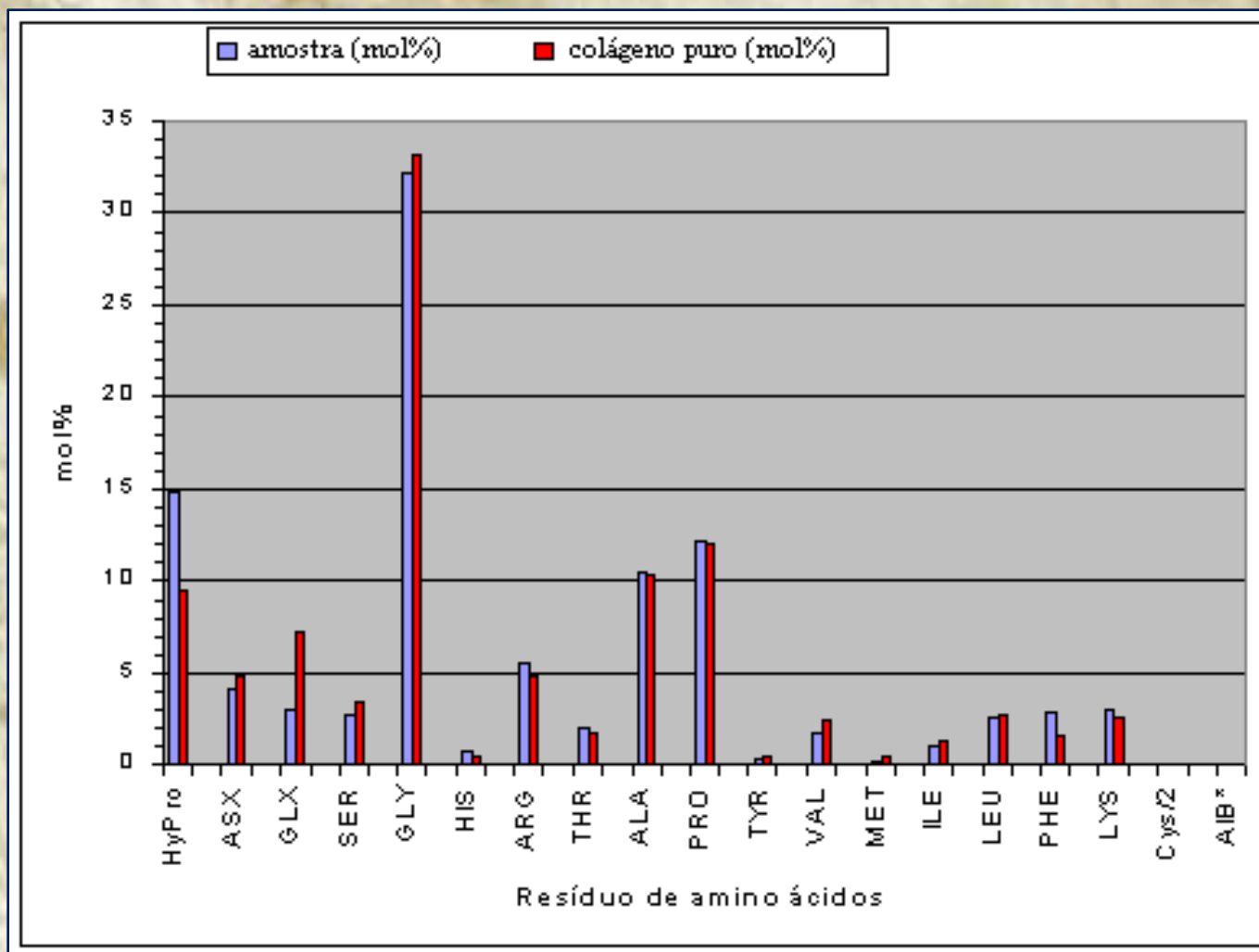
Qualquer carbono aderido a amostra durante o enterramento é considerado contaminante

Ossos são formados por materiais altamente passíveis de contaminação, assim uma forma de isolar o carbono original é separar apenas a fração de colágeno.

A molécula de colágeno é constituída de aminoácidos característicos em determinadas proporções



Análise da composição do tecido ósseo



➤ Preservação da molécula indica carbono original

Preparação da amostra de tecido ósseo

Isolamento químico da molécula de colágeno

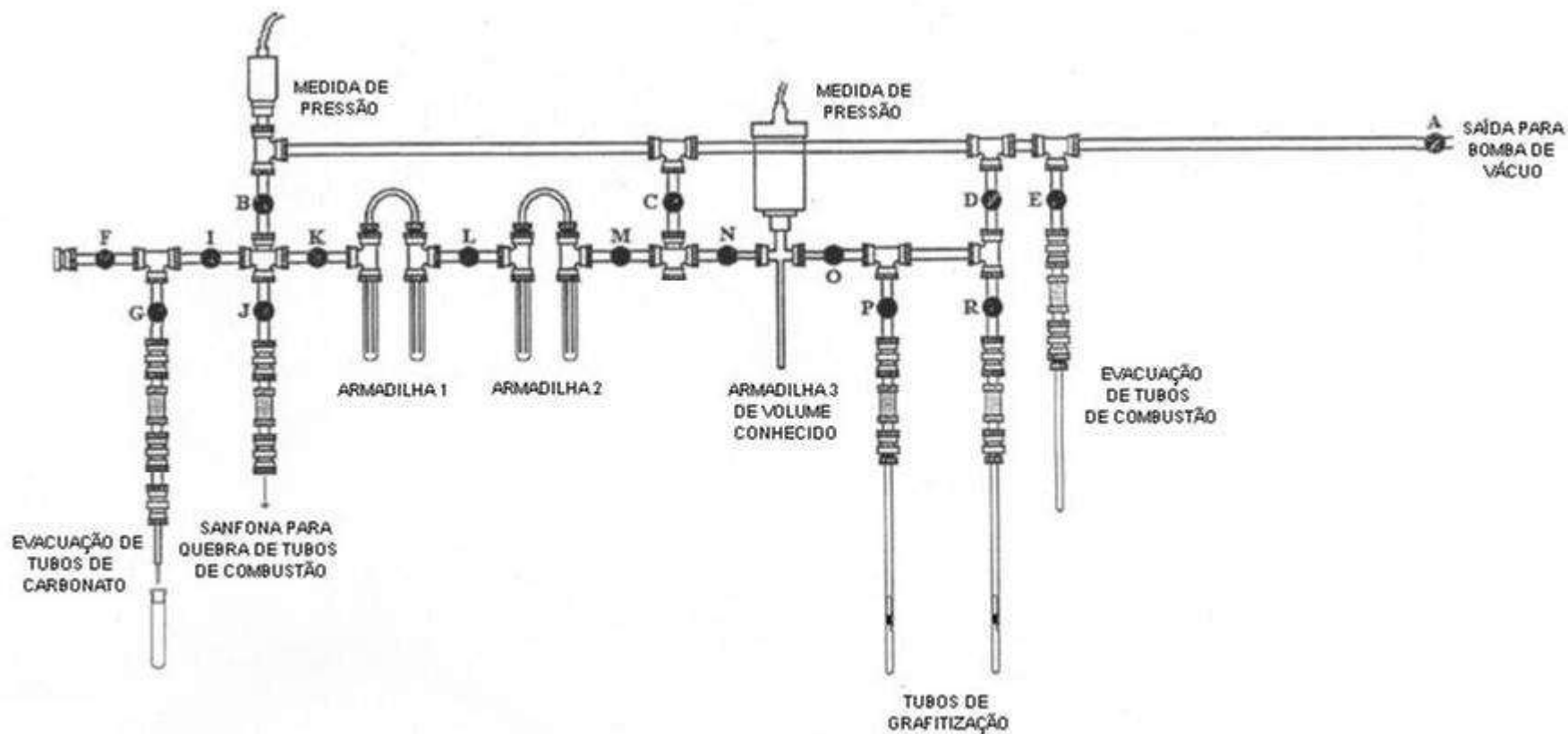
- Tratamento ácido para remoção de matéria inorgânica
- Tratamento básico para remoção de ácidos originários do processo de decomposição

- Gelatinização: tratamento ácido pH=3
- Filtragem
- Purificação na coluna de troca de íons

Preparação da amostra de tecido ósseo

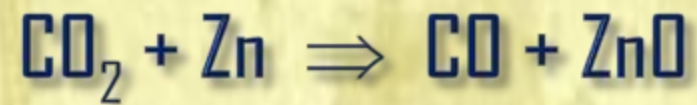
- ▣ **Evacuação e selagem dos tubos contendo colágeno**
- ▣ **Extração do CO_2 através de combustão**
- ▣ **Purificação do CO_2 através de armadilhas criogênicas**
- ▣ **Grafitização**

Purificação do CO₂

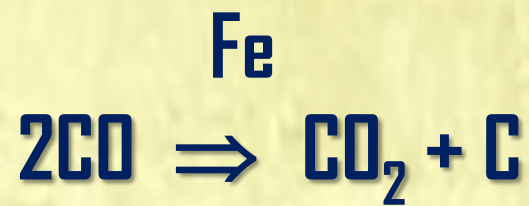


➤ **Aquecimento a 700° C**

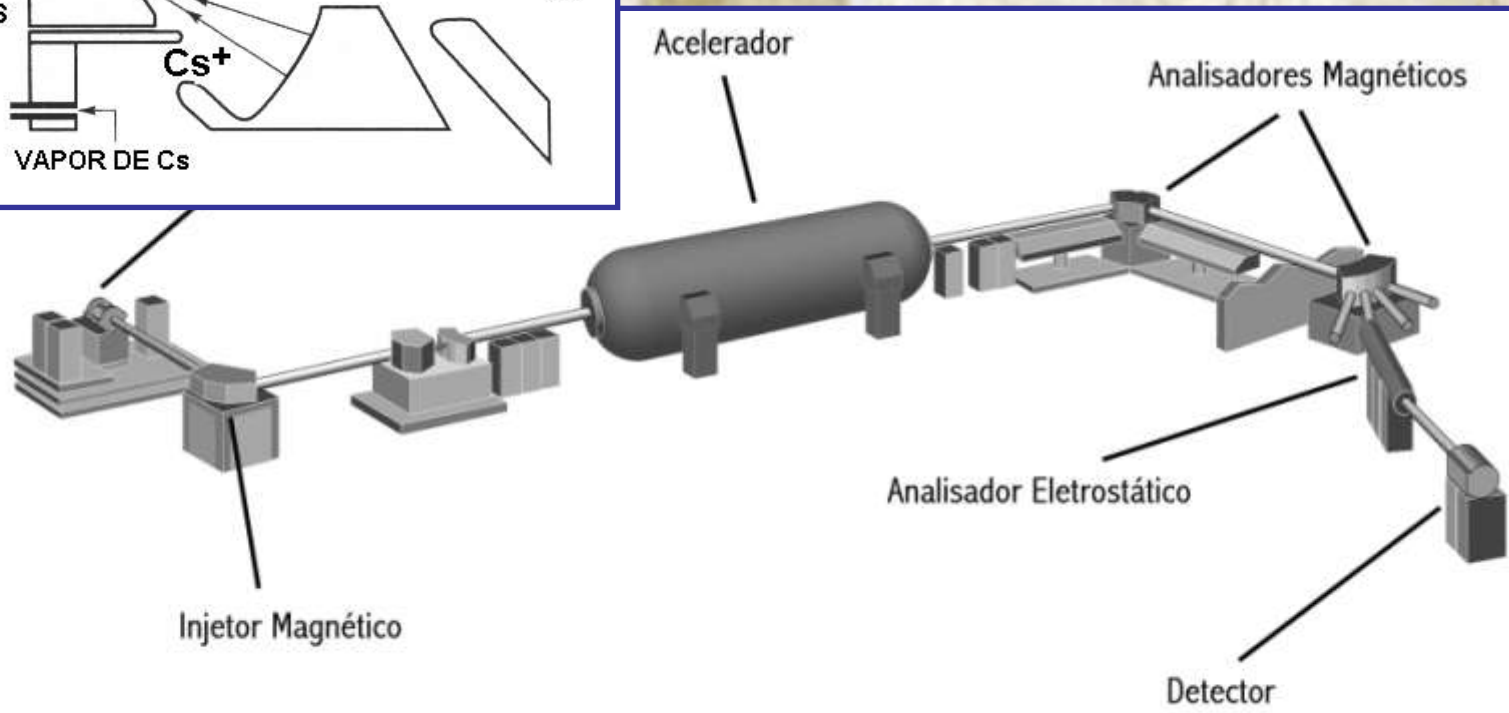
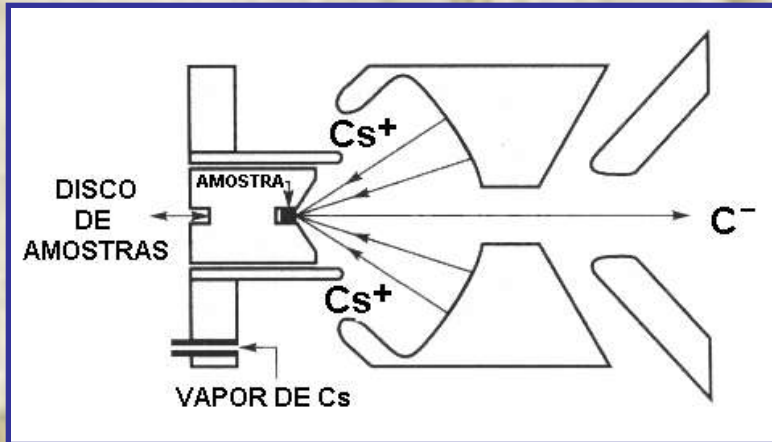
➤ **Zinco metálico**



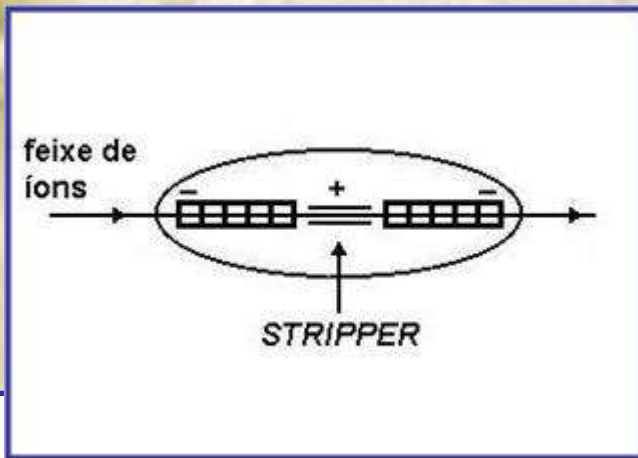
➤ **Tubo interno com ferro em pó**



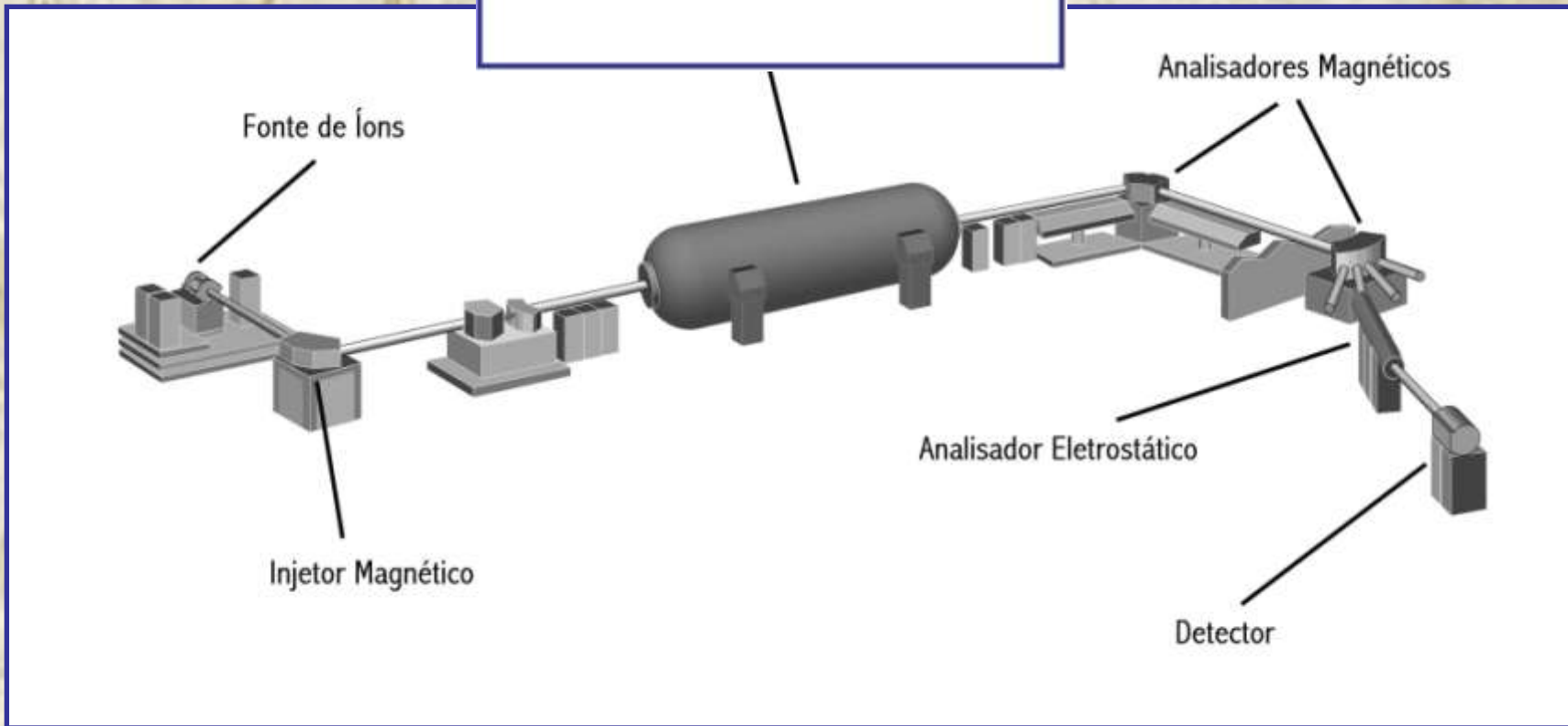
A amostra em forma de grafite é colocada em um cadinho de cobre e levada à fonte de íons

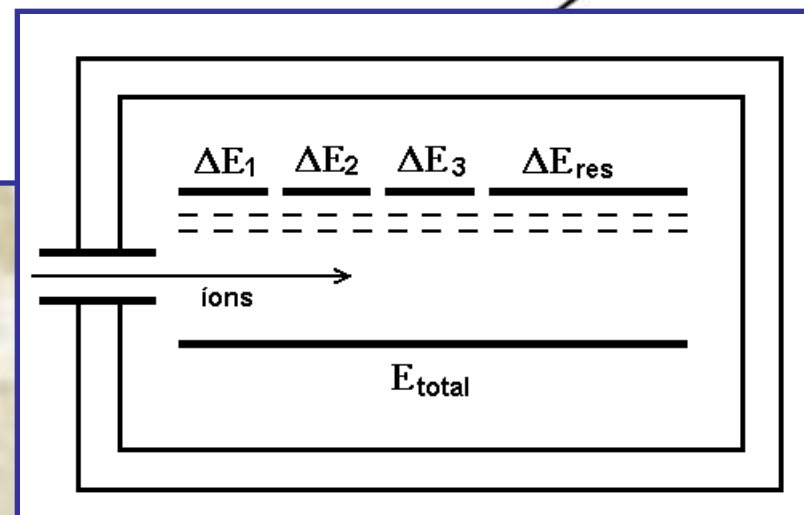
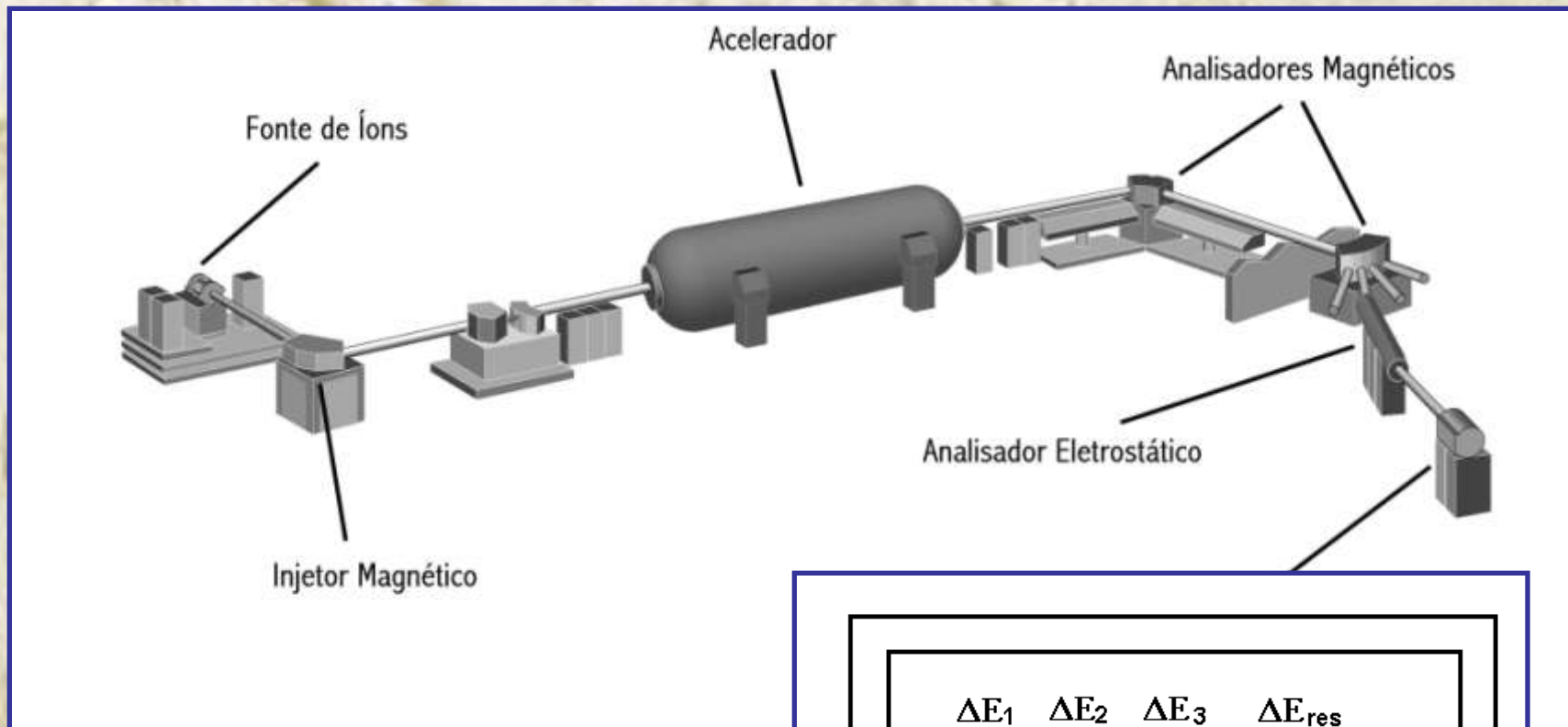


O feixe é acelerado



No *stripper* os elétrons são arrancados e o feixe fica positivo





A partir do espectro de energia obtido no detector é determinada a concentração de ^{14}C e então calculada a *Idade Convencional de Radiocarbono*

Idade convencional de radiocarbono

- Valor da meia vida: 5568 anos
- Idade em anos AP (antes de 1950)
- Correção para fracionamento isotópico
- Produção de ^{14}C constante no tempo

^{14}C -AMS como ferramenta de datação

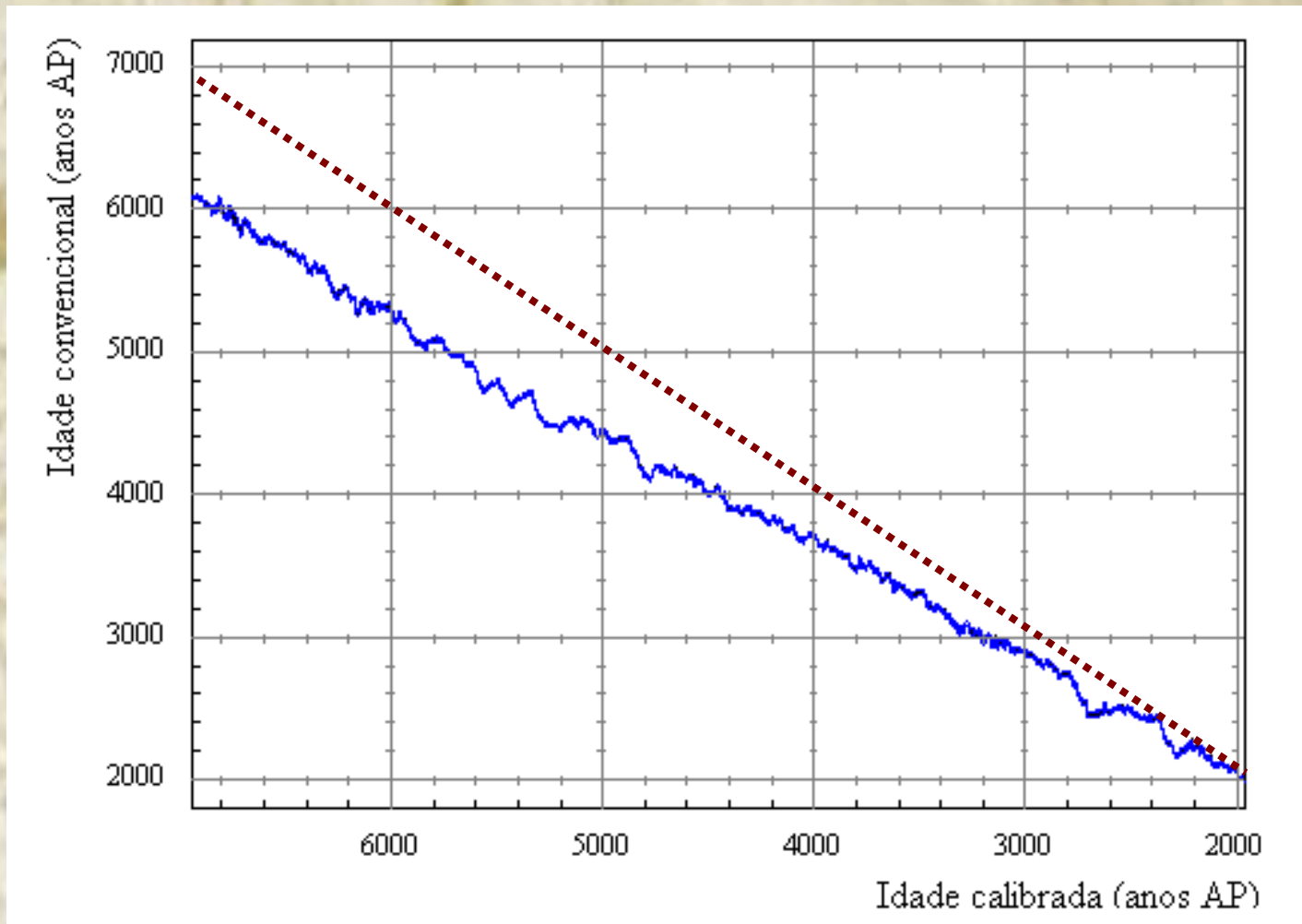
- **Acurácia no cálculo da idade**
- **Correção: calibração das idades**
- **Comparação dos valores medidos com valores conhecidos**

→ **Dendrocronologia**

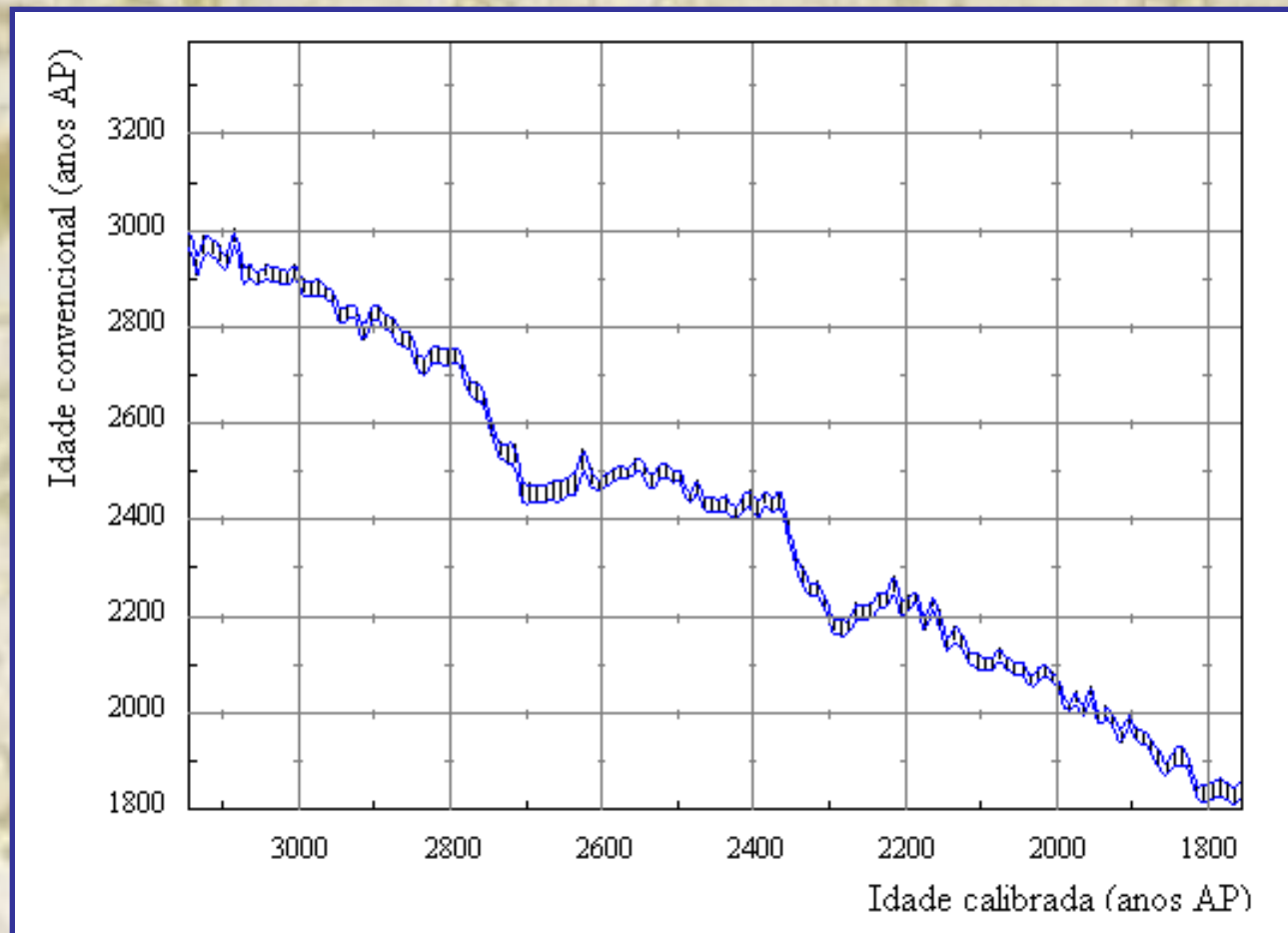
Dendrocronologia: datação por anéis de árvores



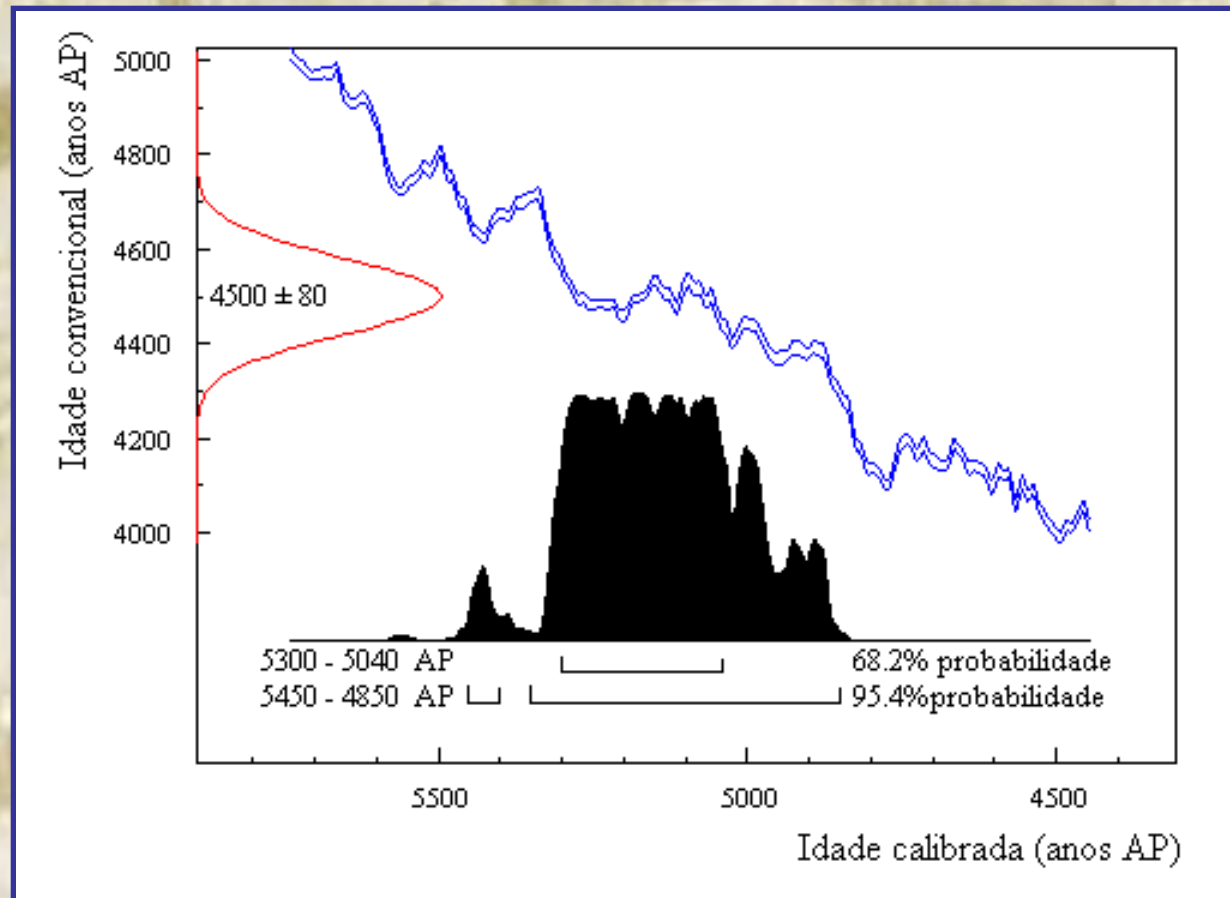
Curva de calibração



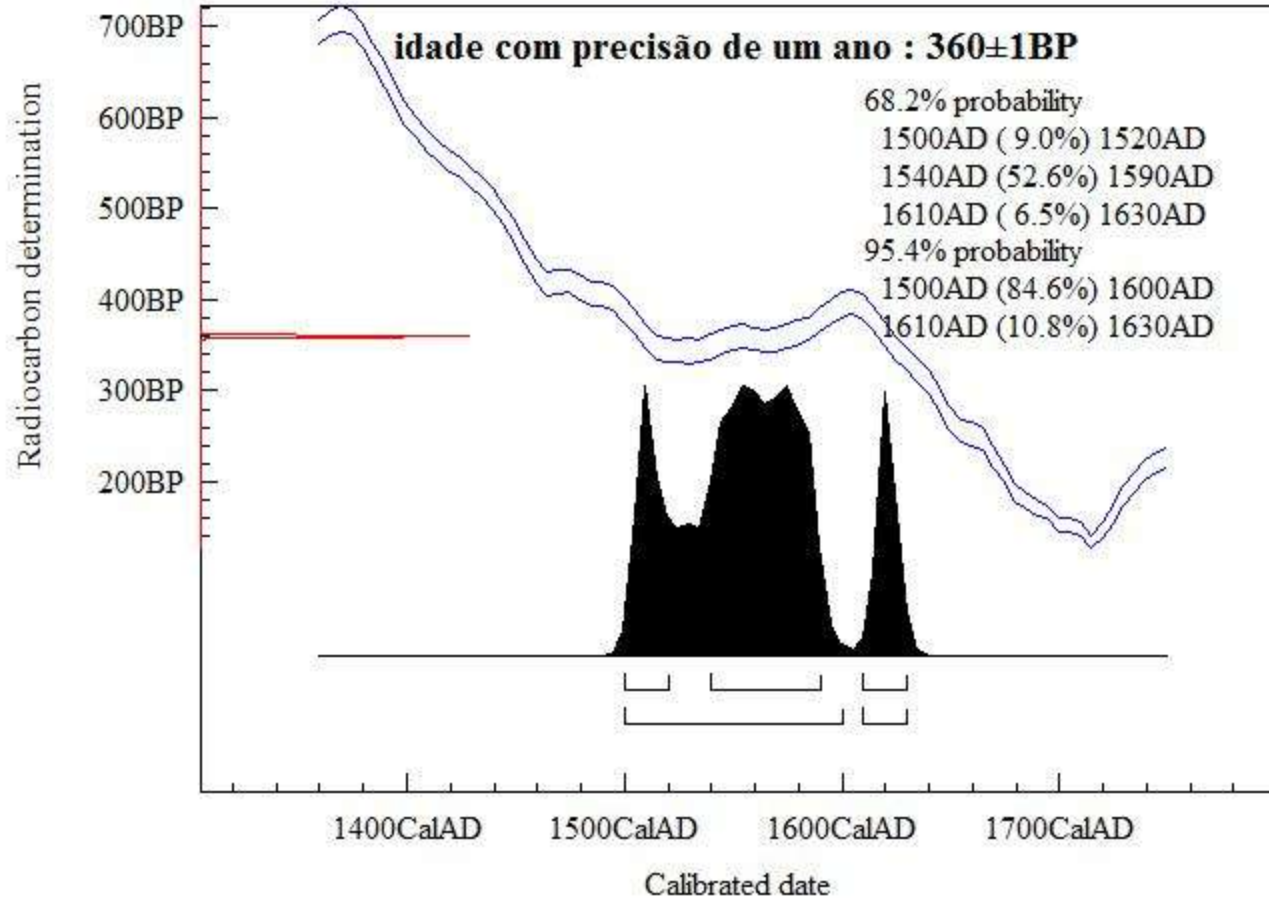
Curva de calibração



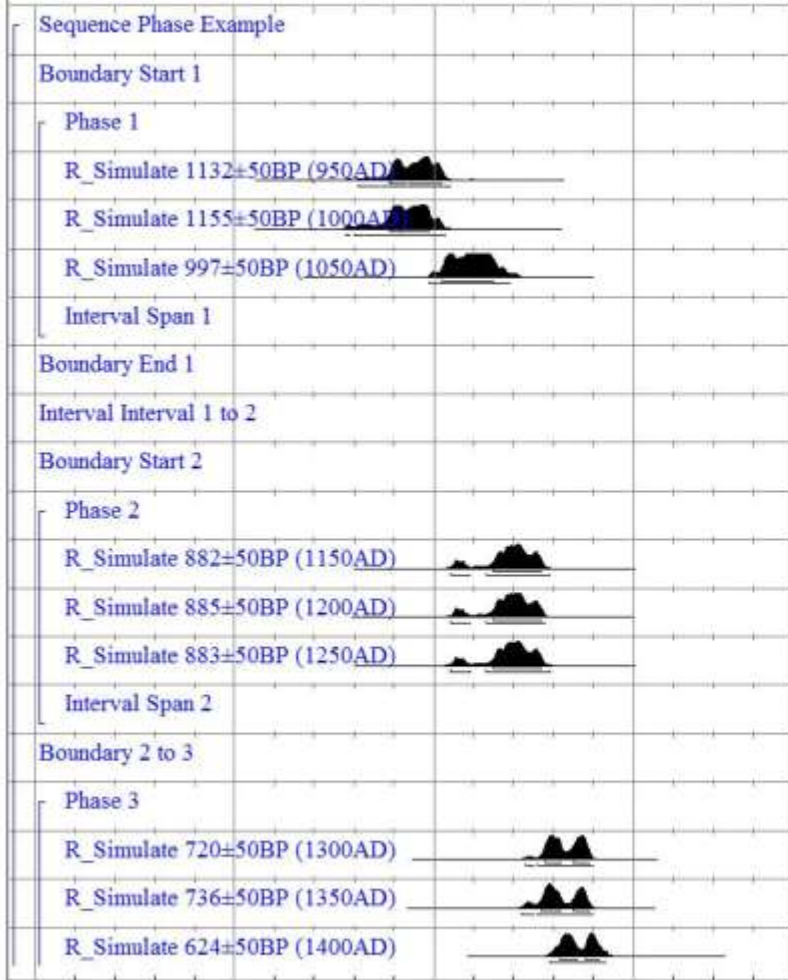
Exemplo de calibração



Southern Hemisphere Atmospheric data from McCormac et al (2004), OxCal v3.10 Bronk Ramsey (2005), sub r:5 sd:12 prob:exp[chron]



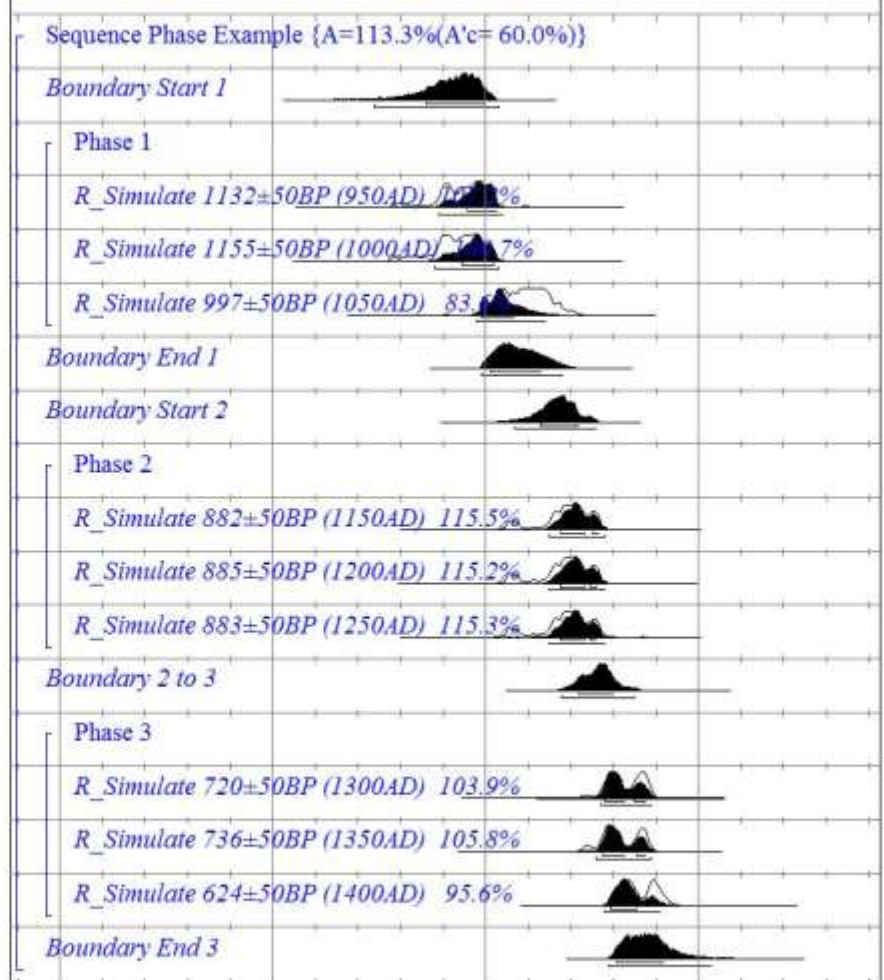
Sequence Phase Example



CalBC/CalAD 500CalAD 1000CalAD 1500CalAD

Calibrated date

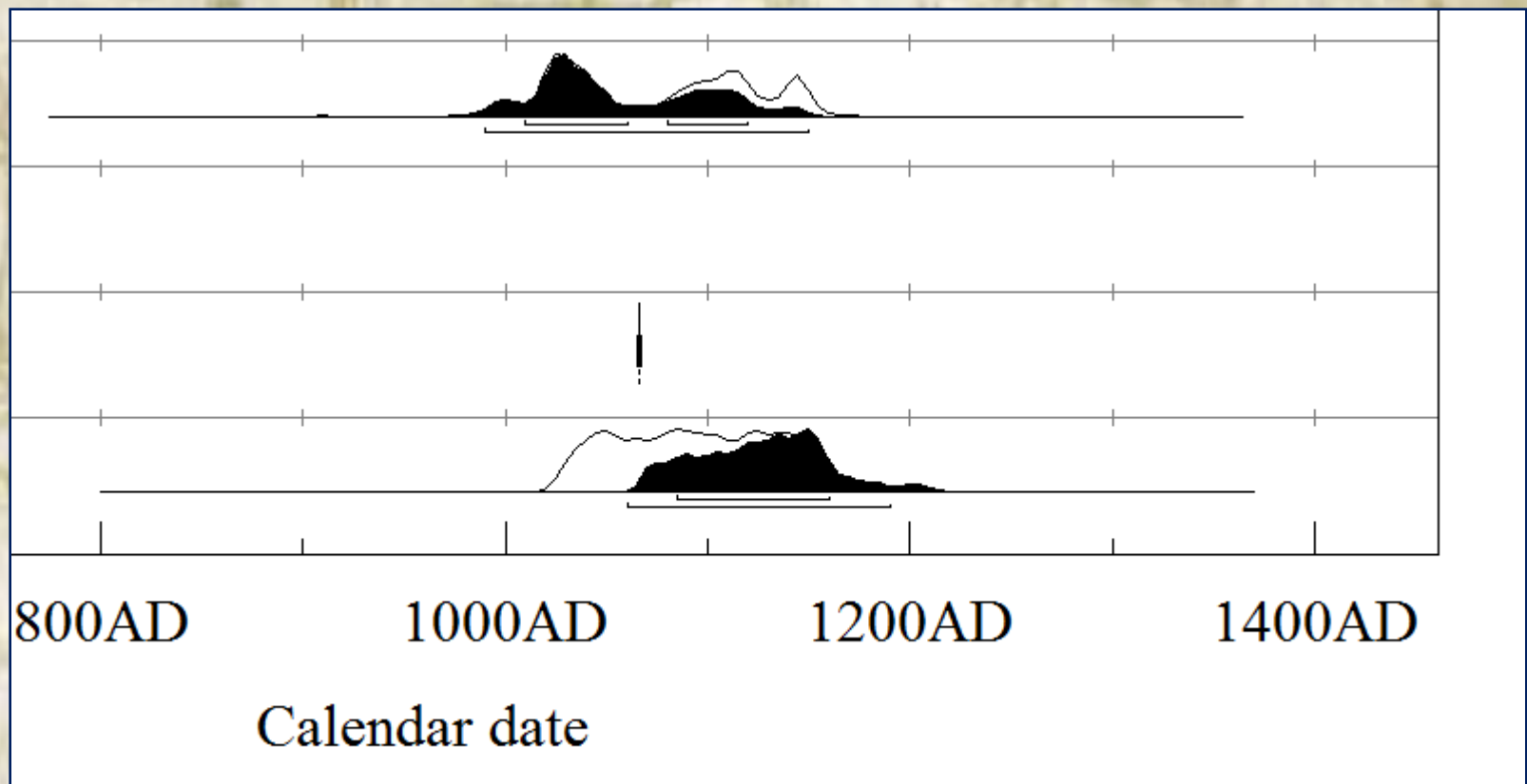
Sequence Phase Example



BC/AD 500AD 1000AD 1500AD

Calendar date

Exemplo: moeda de 1066 AD entre 2 camadas datadas



Calibração de amostras marinhas

- Trânsito mais lento do carbono atmosférico

Diferença que aumenta com a profundidade

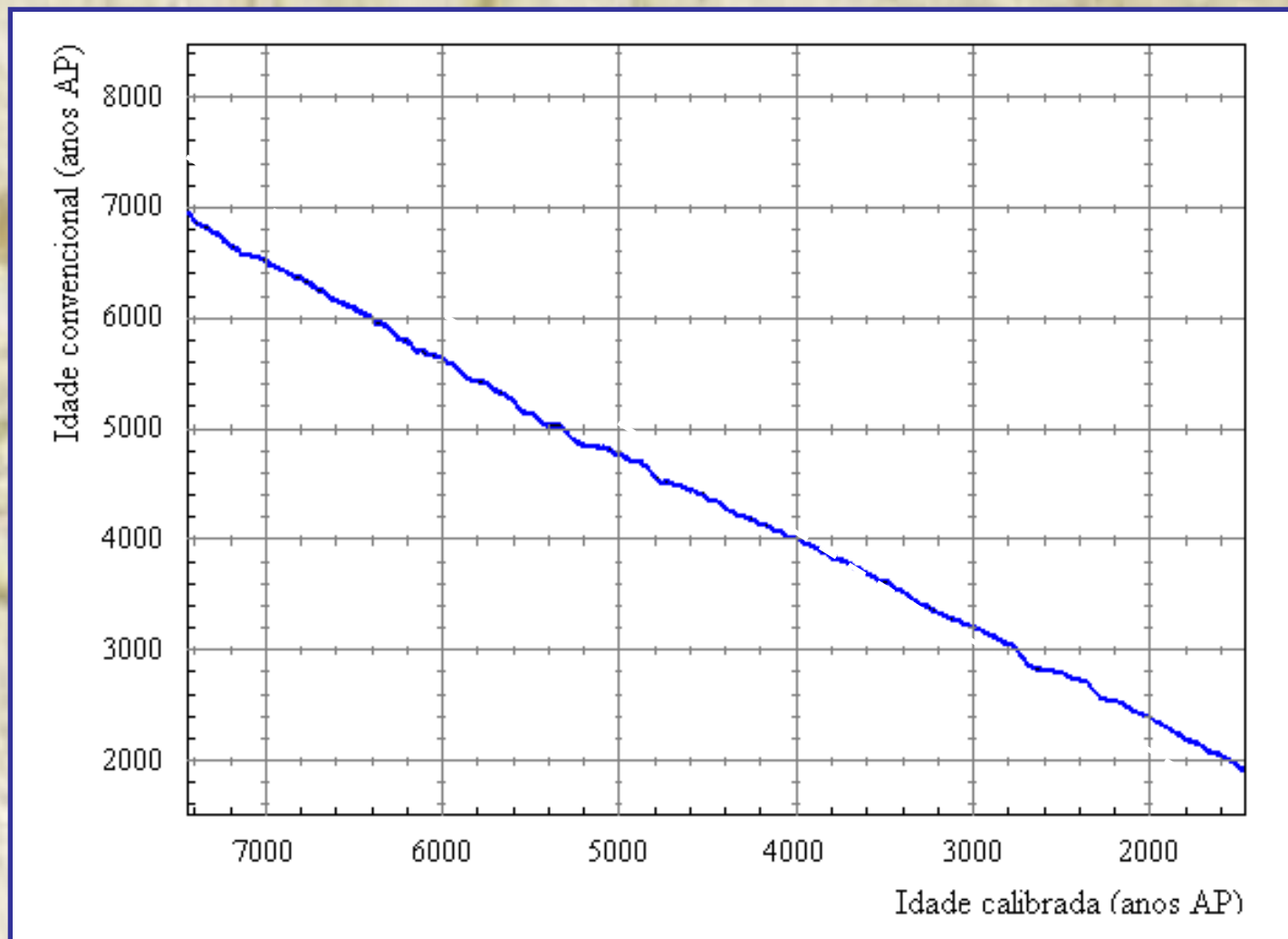
- Diferenças regionais

Correções empíricas independentes do tempo

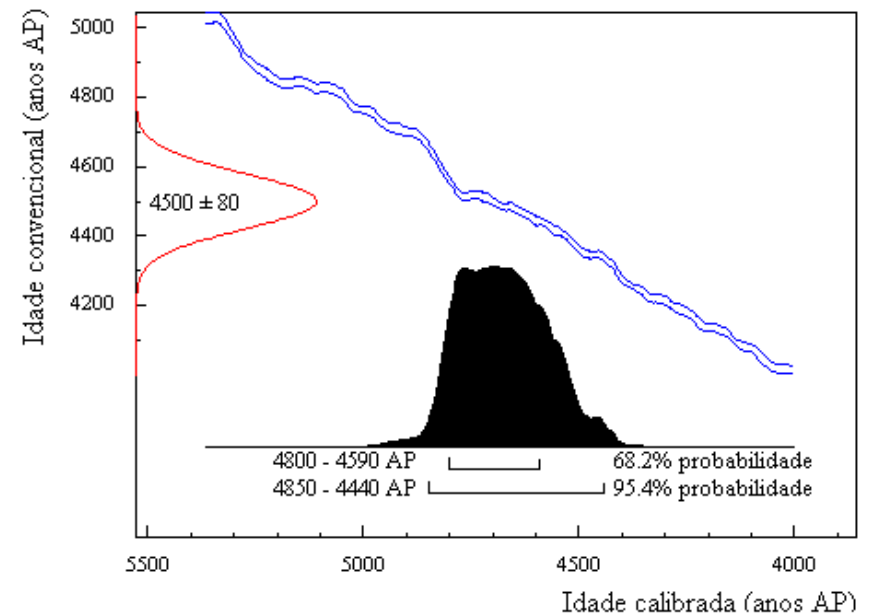
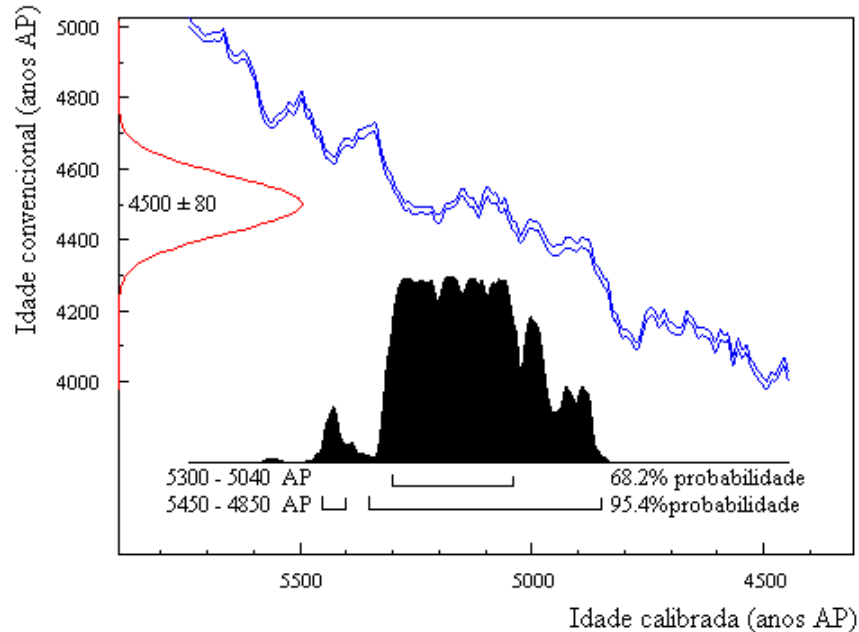
- Dissolução de carbonatos antigos na água

Amostras aparentemente mais antigas

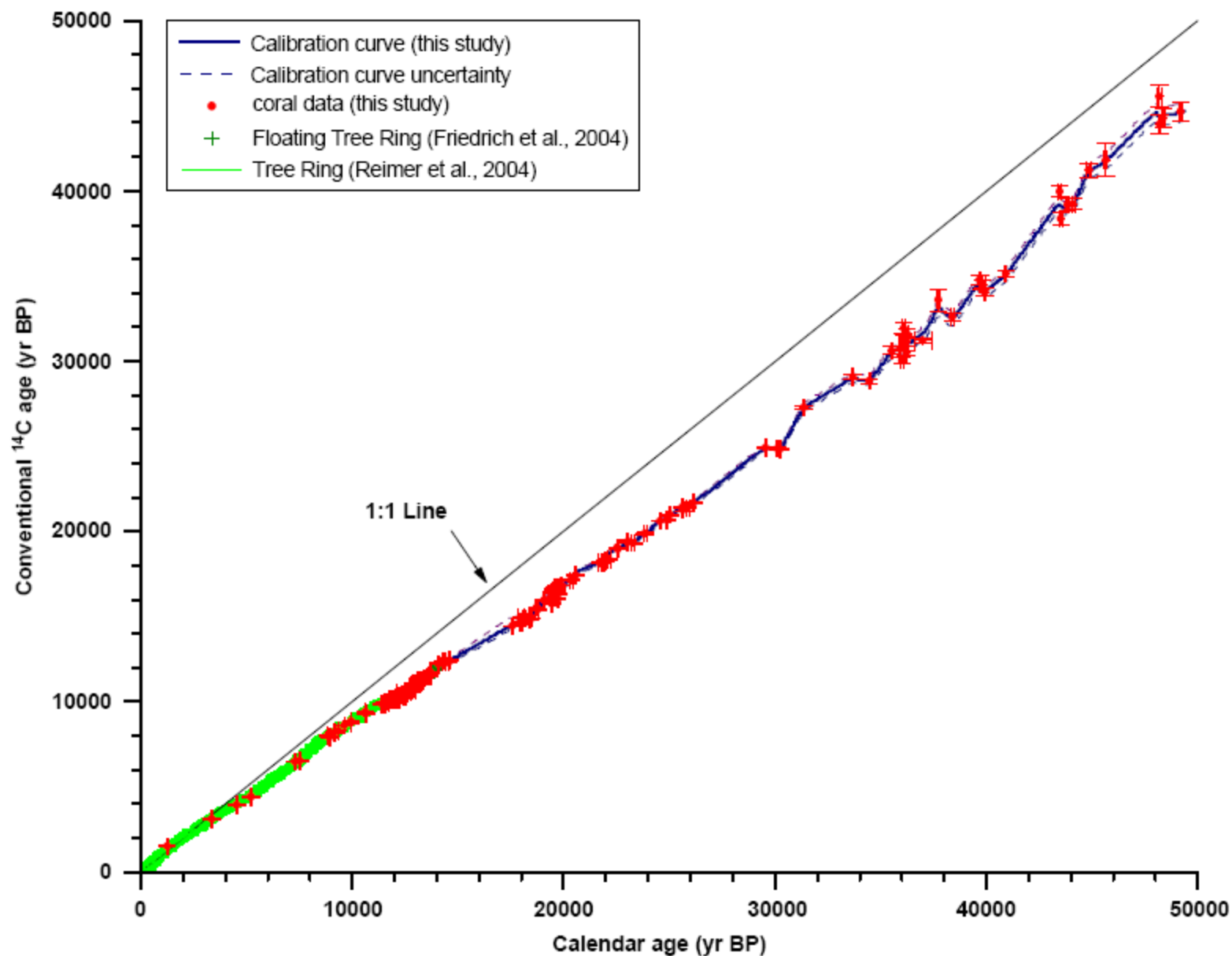
Curva de calibração marinha



Comparação entre as calibrações



Não se pode fazer comparações entre idades convencionais de amostras marinhas e de amostras atmosféricas



Preparação das amostras

Medida no acelerador

Tratamento de dados

Cálculo da Idade convencional

Calibração das idades

Interpretação dos resultados



Aplicações da técnica de ^{14}C -AMS

✓ **Arqueologia**

✓ **Geociências**

✓ **Biomedicina**



Aplicações da técnica de ^{14}C -AMS

✓ Arqueologia

✓ Geociências

✓ Biomedicina

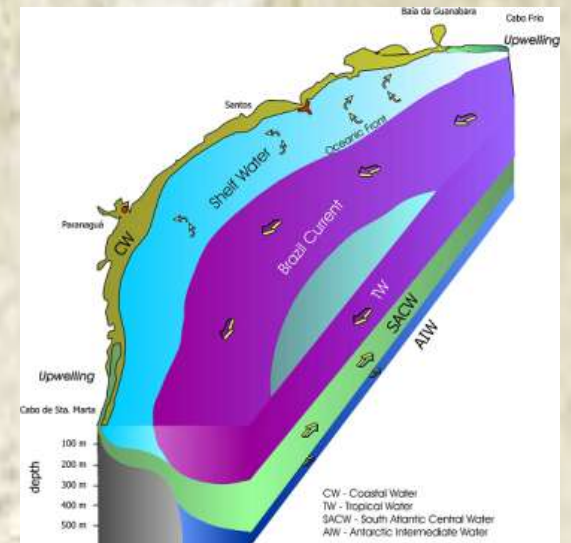
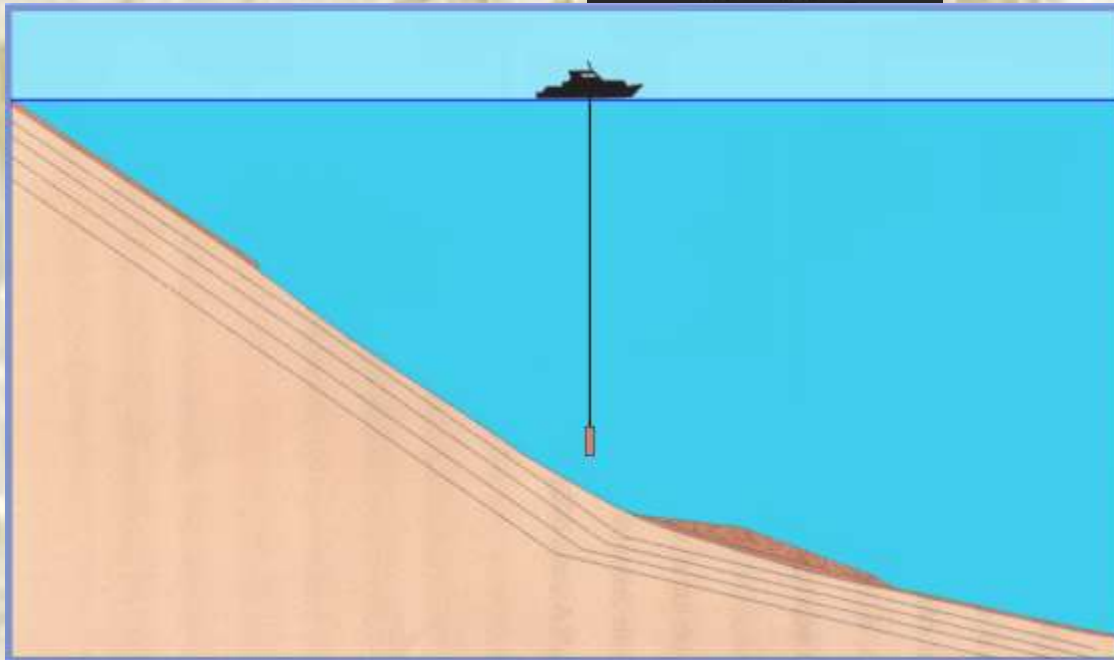
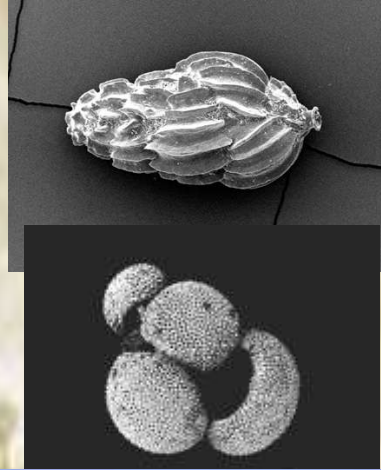


Aplicações da técnica de ^{14}C -AMS

✓ Arqueologia

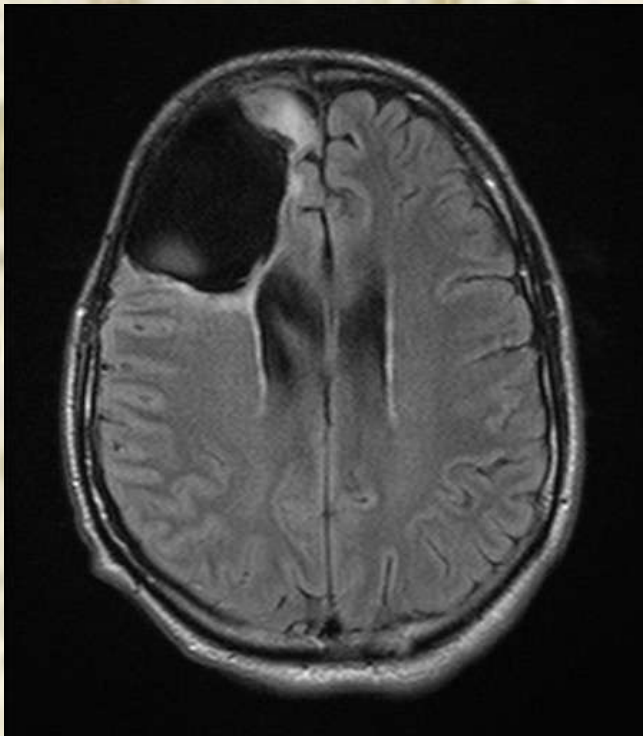
✓ Geociências

✓ Biomedicina



Aplicações da técnica de ^{14}C -AMS

- ✓ Arqueologia
- ✓ Geociências
- ✓ Biomedicina



Tópicos atuais no desenvolvimento da técnica

- ✓ **Reduzir contaminação**
- ✓ **Melhorar a precisão**
- ✓ **Aumentar o limite de tempo**
- ✓ **Diminuir a energia**
- ✓ **Calibração**



OCEANO GLACIAL ÁRTICO

CÍRCULO POLAR ÁRTICO

AMÉRICA DO NORTE

EUROPA

ÁSIA

PICO DE CÂNCER

AMÉRICA CENTRAL

ÁFRICA

QUADOR

AMÉRICA DO SUL

OCEANO ÍNDICO

OCEANIA

PICO DE CAPRICORNIO

OCEANO ATLÂNTICO

OCEANO PACÍFICO

CÍRCULO POLAR ANTÁRTICO

OCEANO GLACIAL ANTÁRTICO

ANTÁRTIDA



10

24

8

2

Programa Brasileiro de AMS

- ▣ **Iniciativa de implantar a técnica no Pelletron**
- ▣ **Detector de Bragg**
- ▣ **Possibilidade de utilização do acelerador da UFRJ**
- ▣ **Projeto de Instalação de Laboratório para Preparação de Amostras**
- ▣ **Colaboração com a ANU, Australia**
- ▣ **Colaboração com Purdue e Irvine, EUA**



L4CRON









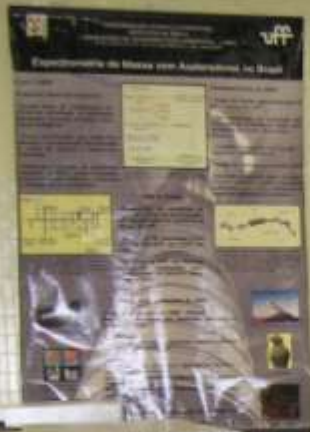
QUIMEX
5A 5000

NEIEC
Trichloroethane
5A
5000









Monitoração do vácuo

Armadilhas de temperatura

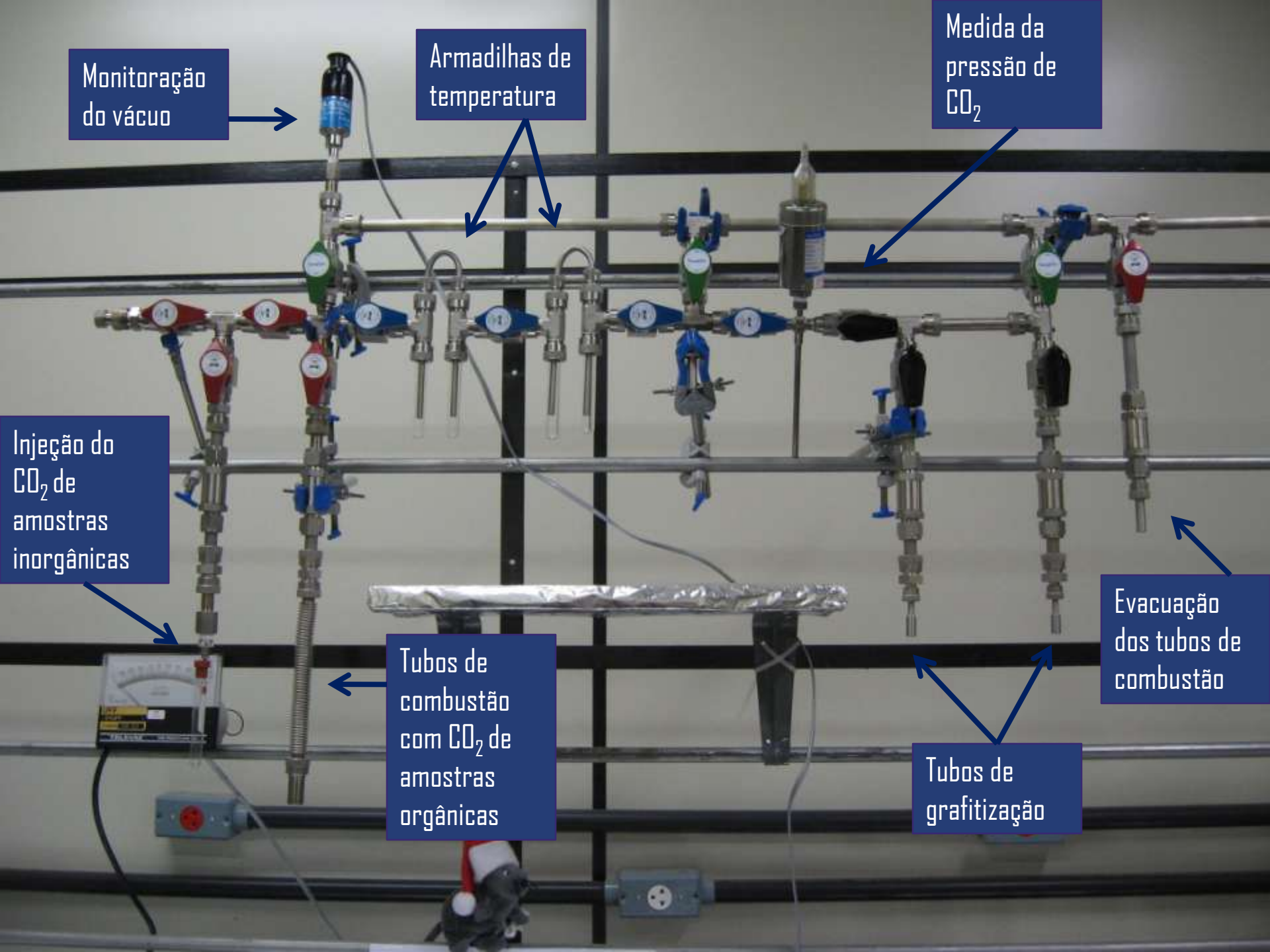
Medida da pressão de CO_2

Injeção do CO_2 de amostras inorgânicas

Tubos de combustão com CO_2 de amostras orgânicas

Tubos de grafitação

Evacuação dos tubos de combustão













Certificação do LACRON

- ✓ **Avaliação dos níveis de fundo dos materiais utilizados**
- ✓ **Preparação de amostras de referência**
- ✓ **Medição de amostras pareadas em colaboração com laboratórios externos**

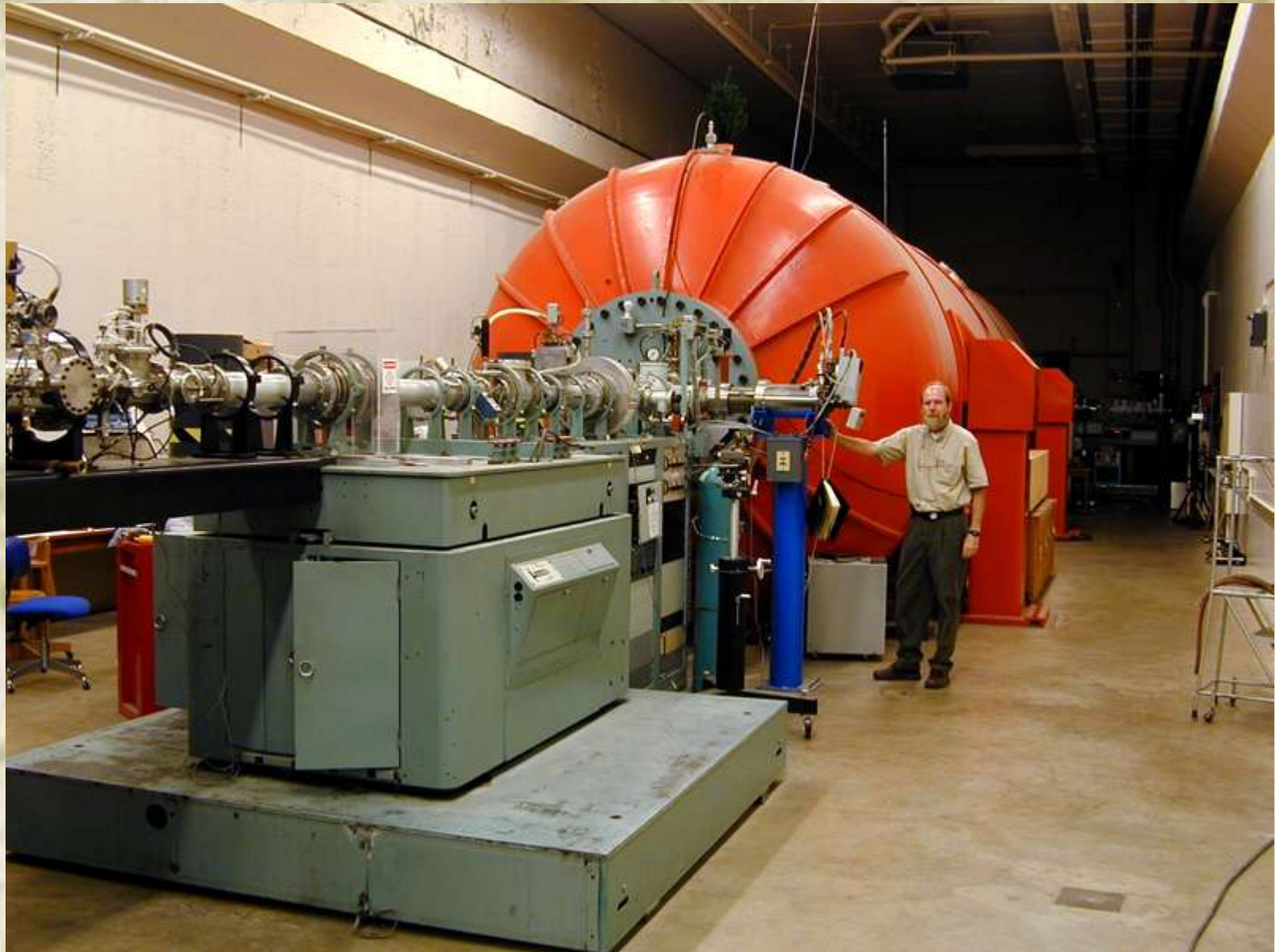
Certificação do LACRON

- ✓ **Avaliação dos níveis de fundo dos materiais utilizados**
- ✓ **Preparação de amostras de referência**
- ✓ **Medição de amostras pareadas em colaboração com laboratórios externos**

Instalação do Acelerador

- ✓ **Adquirido através do CT INFRA 2008**
- ✓ **SSAMS – Específico para separação e detecção dos isótopos do carbono**

PRIME Lab 8MV



Arizona 3MV

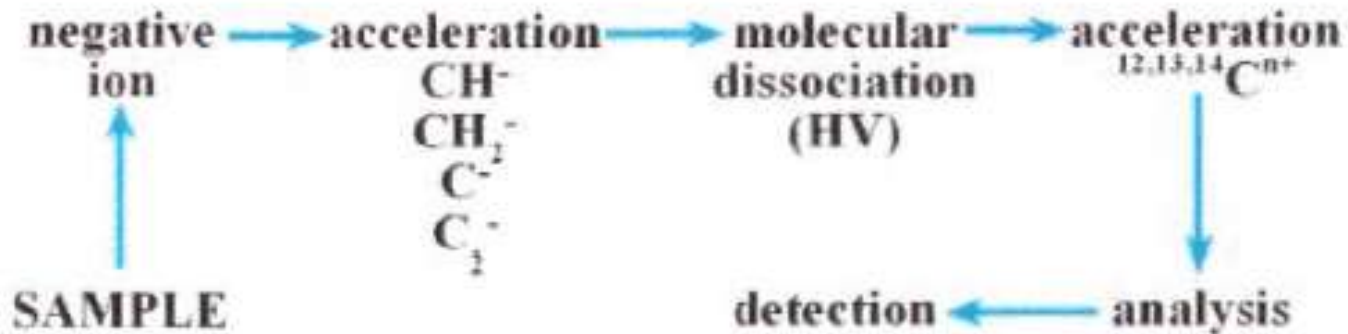


Irvine 500kV

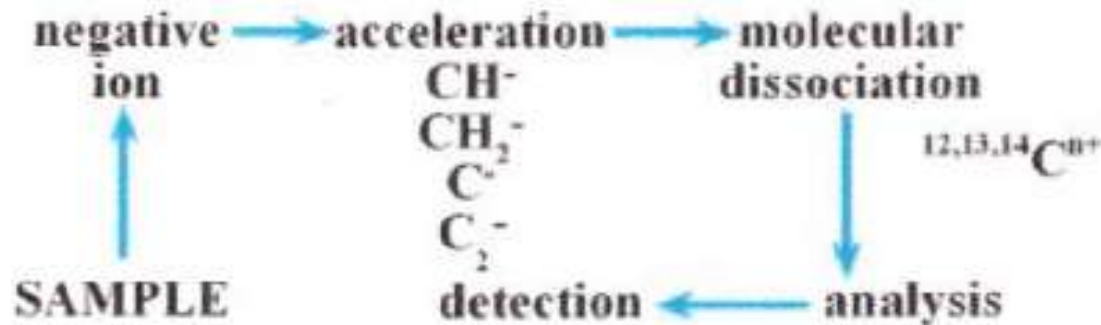


mais recente desenvolvimento para sistemas AMS: Single Stage AMS

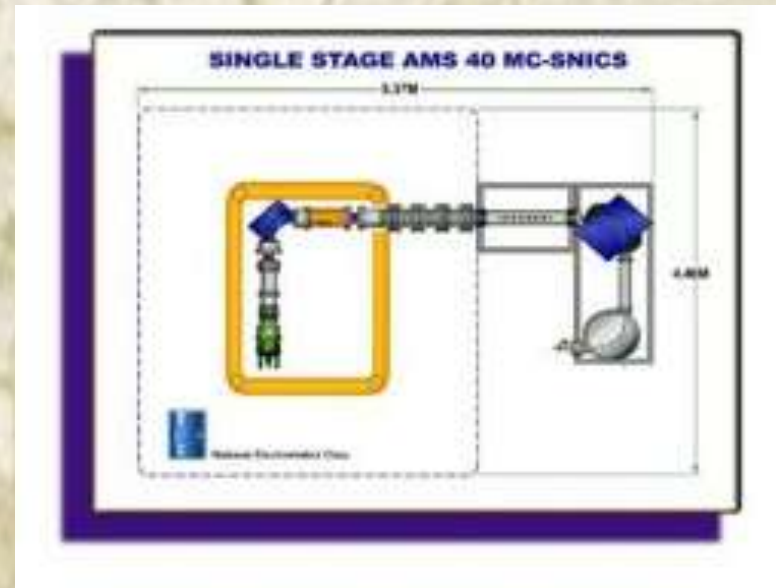
Tandem Accelerator Mass Spectrometry



Single Stage Accelerator Mass Spectrometry



Acelerador single-stage 250kV









L4CRON

**Kita Macario
Paulo Gomes
Roberto Meigikos
Roberto Linares
Carla Carvalho
Alberto Cid
Eduardo Queiroz**