

DATAÇÃO DE CERÂMICAS ARQUEOLÓGICAS COM AS TÉCNICAS DE TERMOLUMINESCÊNCIA OTICAMENTE ESTIMULADA (OSL) E RESSONÂNCIA PARAMAGNÉTICA ELETRÔNICA (ESR)

*Shiguo Watanabe**
*Debashish Sengupta***

WATANABE, S.; SENGUPTA, D. Datação de cerâmicas arqueológicas com as técnicas de termoluminescência oticamente estimulada (OSL) e ressonância paramagnética eletrônica (ESR). *Rev. do Museu de Arqueologia e Etnologia*, São Paulo, Suplemento 2: 161-166, 1997.

RESUMO: São descritas as propriedades de luminescência térmica ou oticamente estimulada em cristais iônicos, particularmente nos grãos de quartzo, visando suas aplicações na datação de vasos cerâmicos, terras queimadas, telhas e tijolos antigos. Essa luminescência é induzida pelas radiações provenientes de radioatividade natural do subsolo, onde as cerâmicas arqueológicas são coletadas.

UNITERMOS: Termoluminescência — Ressonância paramagnética eletrônica (ESR) — Datação arqueológica.

Introdução

Um cristal sólido é formado de íons regularmente distribuídos. Os cristais iônicos são devido a íons de cargas opostas, formando uma rede periódica. A solidez é garantida pela atração coulombiana das cargas positivas e negativas. A rede cristalina mais simples pode ser encontrada nas substâncias chamadas haletos (ou halogenetos) de alcalinos, sendo o sal de cozinha, o NaCl, o exemplo mais típico. O cristal de NaCl se forma pela atração eletrostática de íons positivos Na^+ (cátions), e íons negativos Cl^- (ânion) e, a Fig. 1 dá a idéia da distribuição periódica desses íons. É claro que existem cristais iônicos de estrutura muito mais complexa.

Essa distribuição periódica produz em muitos casos, o sólido com forma externa regular e típica, como o cristal de quartzo (incolor, ametista, citrino, etc.), de berilo (água marinha, esmeralda etc.).

(*) Instituto de Física, Universidade de São Paulo.

(**) Professor Visitante vindo do Indian Institute of Technology, Karagpur, Índia.

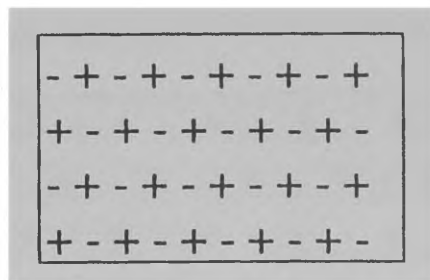


Fig. 1 — Cristal de NaCl, onde (+) é cátion Na^+ e (-) é o ânion Cl^-

Uma análise microscópica mostra, porém, que não há nenhum cristal perfeito. As imperfeições da rede cristalina, também chamadas de defeitos, podem ser classificadas em:

- 1) intrínsecas ou extrínsecas dependendo, se são devido à própria estrutura do cristal ou porque elementos estranhos à matriz estão presentes;
- 2) pontuais ou extensas, dependendo se somente um número muito pequeno de íons é envolvido ou se mais de algumas dezenas deles participam. Aqui só nos interessam os defeitos pontuais.

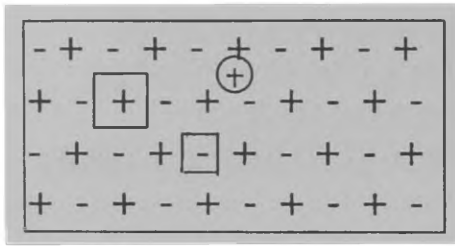


Fig. 2 — \square^+ é uma vacância catiônica, \square^- é uma vacância aniônica, \oplus intersticial catiônica.

O calor, mesmo na temperatura ambiente, provoca a saída de alguns íons de suas posições normais na rede e a ausência de um íon chama-se vacância (Fig. 2). Os íons que saíram da rede, podem ocupar o espaço entre os íons que permaneceram, quando recebem o nome de íons intersticiais, Fig. 2. Porém muitos deles imigram até a superfície do cristal.

Esses defeitos dão origem a propriedades do cristal antes inexistentes. A ausência, por exemplo, de um íon negativo, isto é, uma vacância aniônica, comporta-se como uma carga positiva e pode capturar um elétron negativo; é quando os elétrons são liberados pela radiação. Ao capturar o elétron, a vacância aniônica passa a ter o nome de centro - F, de Farbezentrum (centro de cor), pois, o cristal que era incolor, torna-se colorido, quando um número

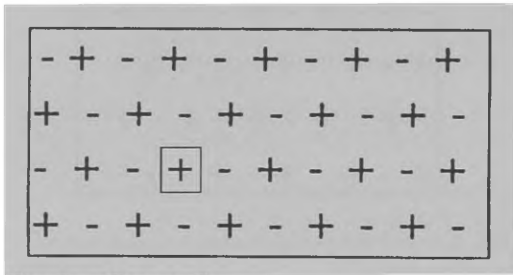


Fig. 3 — Centro -F.

muito elevado da ordem de 10^{17} por cm^3 de centros - F são produzidos.

O leitor pode perceber que vários tipos de centros de cor podem ser produzidos.

Note-se que, quando um cristal é irradiado com raios X ou raios γ , criam-se vacâncias, cujo número cresce com intensidade da radiação. Diga-se de passagem que esse fato constitui a base da datação.

A radiação traz, ainda, como consequência, a ionização do cristal, isto é, são liberados elétrons dos íons a que pertencem.

Note-se que quando um elétron é arrancado de um íon (ou átomo) deixa um vazio, que recebe o nome de buraco. Os buracos, com carga positiva, são tão importantes quando os elétrons dentro de um sólido. Uma vacância catiônica que é negativa pode capturar um buraco e formar um centro de buraco.

Um átomo (ou íon) estranho ao cristal, criando um defeito extrínseco, é chamado, também de impureza. Frequentemente, são encontrados íons monovalentes como K, e Tl ou divalentes como Mg e Mn num cristal de NaCl.

O íon Mg é divalente; Mg^{2+} . Incorporados dentro do cristal de NaCl, os íons Mg^{2+} tomam o lugar dos íons Na^+ . Diz-se que um íon Mg^{2+} entrou substitucionalmente no lugar de um íon Na^+ . Ocorre, no caso, então o seguinte, como Mg^{2+} tem duas cargas positivas e substitui Na^+ com uma carga positiva, vai haver um excesso de carga positiva em torno de Mg^{2+} (Fig.4).

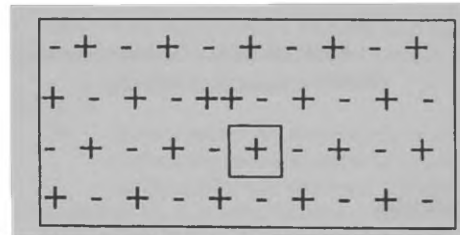


Fig. 4 — ++ é uma impureza divalente.

A natureza não permite esse desequilíbrio, mesmo local, de carga, forçando a saída de um cátion (+) vizinho. O par de impureza e a vacância catiônica formam um dipolo elétrico, cuja presença pode ser detectada por uma técnica denominada corrente de despolarização termicamente estimulada (CDTE). Não será ela considerada aqui. Mas esse dípolo é um tipo de defeito pontual e altera a propriedade do cristal.

Um cristal encontrado na natureza e, há uma infinidade deles, contém várias impurezas que definem as propriedades do cristal. Assim, por exemplo, a presença de cromo (Cr^{3+}) ou vanádio (V^{3+}) num cristal de berilo torna este verde, quando recebe o nome de esmeralda; mas a presença de Fe produz cor azul, dando lugar à água-marinha e, assim por diante.

De um modo geral, pode-se dizer que quando em defeito pontual qualquer captura um ou mais

elétrons (ou buracos) ele se transforma num centro com as seguintes propriedades:

1) quando um feixe de luz infravermelho, visível ou ultravioleta incide sobre um centro, parte ou total do feixe pode ser absorvido; é o fenômeno de absorção ótica (AO);

2) quando o cristal é aquecido, a uma dada temperatura os elétrons são liberados e, estes vagueiam através do cristal até encontrarem centros de buracos, chamados centros de recombinação, pois um elétron chegando num centro de buraco, recombina-se emitindo luz, em geral: é o fenômeno de termoluminescência (TL);

3) ao invés de aquecer o cristal, irradiando o cristal com luz ultravioleta energética ou com luz laser, elétrons podem ser liberados dos centros até se recombinarem com os buracos nos centros de recombinação, imitando luz, é o fenômeno de luminescência opticamente estimulada (OSL);

4) se incidir uma onda eletromagnética de frequência apropriada, o elétron do centro é capaz de absorver energia magnética correspondente; é o fenômeno de ressonância paramagnética eletrônica (EPR ou ESR);

No presente trabalho, a atenção será concentrada nas técnicas de TL e OSL, pois, outro autor cuidará da EPR.

Quartzo

O quartzo, SiO_2 dióxido de silício, é um dos minerais mais abundantes da crosta terrestre. Na natureza encontra-se, na maioria das vezes, cristalizado, mas, nas lavas vulcânicas esfriadas pode

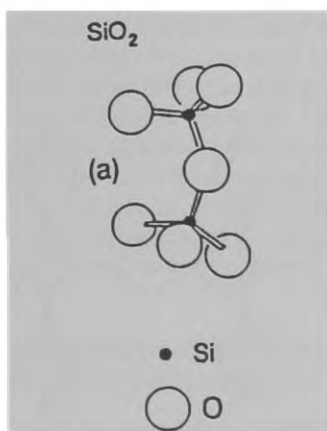


Fig. 5 — Dois dos tetraedros de SiO_4 .

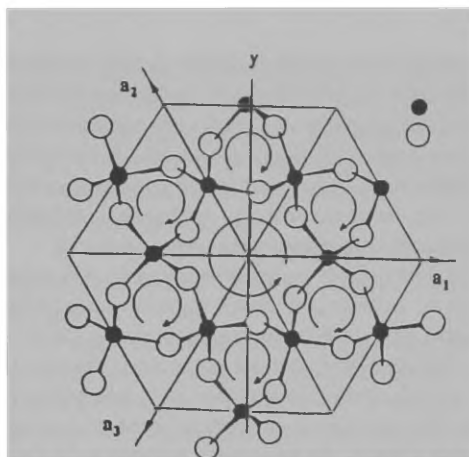


Fig. 6 — Projeção da estrutura cristalina sobre um plano perpendicular ao eixo-c.

aparecer vitrificado, isto é, amorfo. A sua estrutura cristalina, muito mais complexa do que a de haletos alcalinos (Fig. 1, 2 e 3) é uma sucessão periódica tridimensional de tetraedros SiO_4 , onde o íon Si^{4+} ocupa o centro do tetraedro e dos íons O^{2-} , um em cada um dos vértices (Fig.5). A Fig. 6 mostra a projeção da rede cristalina do quartzo sobre um plano perpendicular ao eixo-c que se vê na Fig. 7.

Defeitos no quartzo

Como é amplamente conhecido, hoje em dia, é possível fazer crescer em laboratório (até industrialmente) cristais de quartzo. Partindo de químicos bastante puros, obtém-se cristal com somente traços de impureza.

Que defeitos podem ser encontrados num cristal puro de quartzo?

Como já foi mencionado acima, por questão térmica e por irradiação, alguns íons de O^{2-} , podem ser

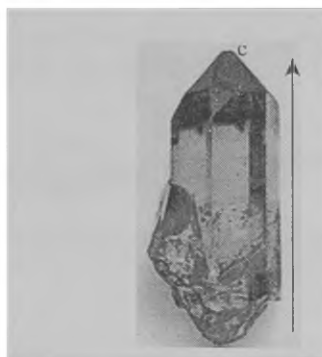


Fig. 7 — Eixo de um cristal de quartzo.

arrancadas fora da suas posições na rede, deixando vacâncias de oxigênio. Essas vacâncias desempenham um papel importante na datação arqueológica ou geológica, como será visto mais adiante. Pode ocorrer vacância de Si; mas com muito mais dificuldades. É claro que, de modo análogo, vacâncias de oxigênio e silício são encontradas em cristais naturais.

Nos cristais de quartzo produzidos pela mãe-natureza, é óbvio que muitas impurezas são incorporadas. Dessas, as mais importantes são; (1) ferro (Fe) em ametista e cítrinos, cujas cores são devido aos íons de ferro; (2) alumínio (Al) que está presente mesmo no quartzo artificial, produzido usando ingredientes, os mais puros possíveis; (3) íons metálicos alcalinos, principalmente o lítio (Li) e em menor proporção o sódio (Na); (4) com menor frequência o germânio (Ge) e o titânio (Ti) podem ser encontrados.

O que essas impurezas fazem e como contribuem para o processo de datação?

O íon de alumínio Al^{3+} é trivalente positivo e entra na rede cristalina do quartzo, substituindo o Si^{4+} , provocando na sua vizinhança, falta de uma carga positiva. Para restabelecer a neutralidade de carga, um íon alcalino monovalente (em geral o Li^+) é atraído para a proximidade do Al^{3+} . Como foi visto, a molécula básica do cristal de quartzo é SiO_4 . Quando um íon de alumínio substitui o íon de silício, tem-se a molécula AlO_4 , mas com uma carga positiva a menos, por isso é costume indicá-la com a notação $[AlO_4]^-$. A presença de um íon alcalino, indicando com M^+ forma a molécula $[AlO_4/M]^0$ que é neutro (Fig. 8).

A experiência mostra que, quando o quartzo recebe radiação na temperatura ambiente o complexo $[AlO_4/M]^0$ se desfaz, com a liberação do íon M^+ que migra para uma outra posição, recuperando $[AlO_4]^-$. Como já foi visto, a radiação libera também elétrons (e^-) e buracos (h^+). Um buraco positivo h^+ ao passar perto de $[AlO_4]^-$ pode ser capturado por este e dar lugar a $[AlO_4/h]^0$ que recebeu o nome de centro de alumínio.

Já foi mencionado atrás que a radiação produz, também vacâncias de oxigênio indicadas com Vo^{2+} além de elétrons e buracos. Vo^{2+} é claro, pode capturar 2 elétrons dando origem a uma entidade neutra Vo^0 .

Mecanismo de emissão de luz TL na região de 300°-350°C

Nesta seção será explicado o que acontece quando uma pequena porção de grãos de quartzo pulverizado é aquecida, no aparelho, que lê a luz TL emitida pelo aquecimento.

Antes, porém, é importante saber que os grãos de quartzo, por exemplo, extraídos de um vaso de cerâmica arqueológica, após moídos e — cerca de 35 a 50 mg de pó — aquecidos numa placa, dentro de um aparelho leitor de luz TL, emitem luz TL que é transformada em corrente elétrica. Na forma de corrente elétrica I, esta pode ser plotada num registrador em função da temperatura de aquecimento, resultando uma curva chamada curva de emissão. A Fig. 9 mostra uma curva de emissão de grãos de quartzo, separadas de um vaso antigo, encontrado em Arequipa, Peru.

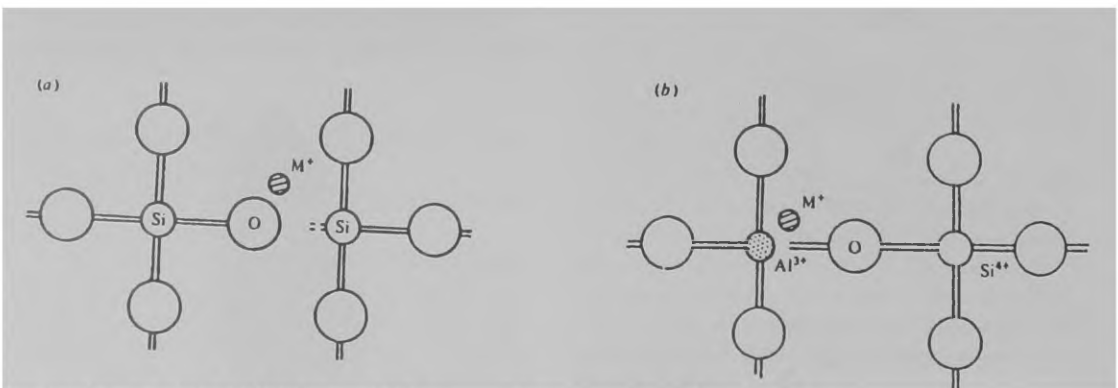


Fig. 8 — (a) O íon Si^{4+} à direita SiO_4 , tem um elo quebrado, um íon alcalino M^+ compensa a mudança. (b) $[AlO_4]^-$ atrai um M^+ para compensar a carga e forma um centro de alumínio $[AlO_4/M]^0$.

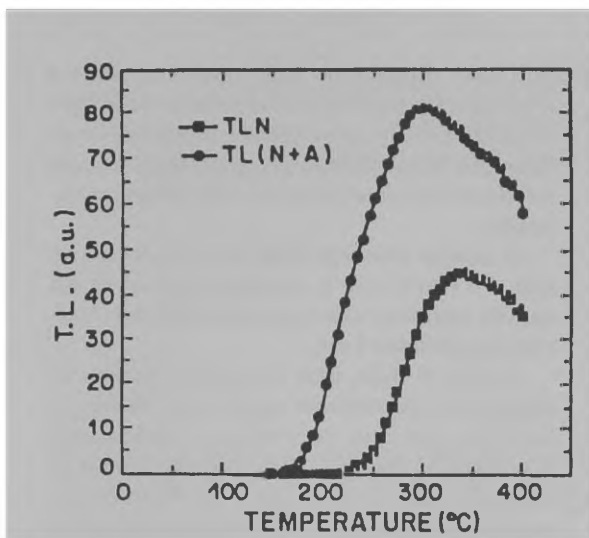


Fig. 9 — Curva emissão típica de grãos de uma cerâmica arqueológica de Arequipa, Peru.

Com raras exceções, a curva de emissão de qualquer substância apresenta picos.

Cada pico é devido a um tipo de defeito ou aglomerado de defeitos no cristal. Na curva de emissão de grãos de quartzo da Fig. 9, o pico que aparece em torno de 325°C, é aquele usado na datação, porque este pico, no decorrer de milhares ou mais anos, mantém-se estável.

Como a luz TL em torno de 325°C é emitida?

Foi mostrado experimentalmente que, durante o aquecimento, a partir de 200°C o centro de alumínio $[AlO^4/h]^0$ começa a se decompor, liberando o buraco h^+

Aceita-se que o buraco h^+ liberado recombina-se com um dos elétrons do centro Vo^0 , emitindo a luz TL, e deixando o centro Vo^+ , que é a vacância de oxigênio com um elétron, chamado Centro E'_1 .

O centro E'_1 havia sido observado já em 1956 e só agora ficou esclarecido como ele é produzido. Dados experimentais indicam que, a medida que o centro de alumínio é decomposto (entre 200°C e 400°C) a concentração de centros E'_1 cresce, confirmando o modelo de emissão TL do pico de 325°C.

Datação de cerâmicas antigas, terras queimadas, tijolos e telhas antigas

Há dois fatos básicos em que se baseia a determinação de idade de objetos arqueológicos.

(1) – Como já foi dito, o quartzo é um dos materiais mais abundantes na Terra e, quando se produz uma cerâmica, um tijolo ou uma telha, a partir de argila junto com estes grãos de quartzo, estes são incorporados, inescapavelmente, e serão usados em qualquer datação.

(2) – O molde de argila é queimado em temperatura acima de 600°C para dar origem à cerâmica, ao tijolo ou à telha.

O aquecimento acima de 300°C elimina dos grãos de quartzo, toda a termoluminescência previamente induzida isto é ele estabelece o marco zero da idade do objeto arqueológico, cuja idade se deseja obter.

No caso de vasos cerâmicos dos habitantes pré-históricos, muitos deles foram enterrados intencionalmente ou por processos naturais. Pensemos o caso de uma urna funerária. A partir do momento em que ela foi enterrada, começa a receber radiações da radioatividade natural da vizinhança. Com isso, os grãos de quartzo começam a acumular a termoluminescência. Portanto, se extrairmos grãos de quartzo de uma cerâmica arqueológica, após a separação e lavagens padrões, determina-se a $(TL)_{ac}$, TL acumulada. É possível então determinar no laboratório a dose da radiação D_{ac} , que induziria essa $(TL)_{ac}$.
E se agora for conhecida a dose anual D_{an} da radiação, que a radioatividade natural do lugar onde o objeto arqueológico foi encontrado, a idade deste pode ser obtido de:

$$Idade = \frac{D_{ac}}{D_{an}}$$

Esse tipo de medida pode ser usado para tijolos, telhas antigas, como do continente europeu, terra queimada no local de fogueira, etc. No caso de tijolo ou telha que não é enterrado, a radiação que induz TL é devido a raios cósmicos e a própria argila de que eles são feitos.

Determinação da dose anual

O acima exposto diz que é fundamental o conhecimento da dose anual D_{an} do local onde o objeto a ser datado foi encontrado. As duas maneiras mais usuais são:

(a) deixar enterrados dosímetros TL, no local por 3, 6 a 9 meses, e ler as doses acumuladas;

WATANABE, S.; SENGUPTA, D. Datação de cerâmicas arqueológicas com as técnicas de termoluminescência opticamente estimulada (OSL) e ressonância paramagnética eletrônica (ESR). *Rev. do Museu de Arqueologia e Etnologia*, São Paulo, Suplemento 2: 161-166, 1997.

(b) fazer a análise espectrográfica das radiações emitidas por uma pequena amostra da terra onde o objeto foi encontrado; esse método fornece o teor de urânio, tório e potássio radioemissores, a partir do qual se determina a dose anual.

O método TL é destrutivo, isto é, embora só 100 a 200g de caco cerâmico, ou de tijolo, ou de telha, ou de terra queimada, sejam suficientes, o material não pode ser recuperado.

O método TL é bastante preciso, isto é, havendo quantidade razoável (mais do que 200g) para datação, erros inferiores a 5% podem ser esperados.

Inúmeros trabalhos de datação por TL já foram realizados no mundo e publicados.

Luminescência opticamente estimulada (OSL)

Na termoluminescência, o calor libera elétrons, retidos nas armadilhas. Os elétrons liberados ao se moverem dentro do cristal e ao encontrarem buracos nos centros de recombinação, recombina-se com os buracos e emitem luz. Na luminescência opticamente estimulada, o cristal recebe luz, ao invés do calor, e os elétrons são ejetados e seguem o mesmo caminho como no caso da TL para emitir a luz. A luz que estimula a liberação de elétrons pode

ser a visível, sendo a verde a mais usada, e a infravermelha próxima, pode ser na forma de laser ou proveniente de uma lâmpada de xenônio ou de halogênio. Neste último caso, usa-se um filtro para selecionar a luz monocromática (frequência, apropriada).

O aspecto mais significativo do fenômeno de OSL é o fato de que o decaimento inicial da luz emitida representa centros ou armadilhas externamente sensíveis à luz.

A OSL é, hoje, uma importante técnica de datação e foi inicialmente sugerida por Huntley et al.(1985) como uma das técnicas de datação, que observaram o sinal de OSL de grãos de quartzo de areias de praia. Notaram que a luz libera os elétrons armadilhados mais eficientemente do que o calor.

Ao incidir o feixe de luz laser, um sinal luminoso muito intenso foi obtido na região de luz ultravioleta próxima. A intensidade luminosa emitida é maior para amostras mais antigas. Em princípio, a técnica de OSL é utilizável em materiais biogênicos, como ossos dentes e conchas.

A técnica de OSL, além de ser um método muito sensível, permite uma leitura rápida e automática de luz.

Além de datação arqueológica, essa técnica vem sendo usada muito em geocronologia.

WATANABE, S.; SENGUPTA, D. Dating archaeological pottery through optically stimulated thermoluminescence (OSL) and electron paramagnetic resonance (ESR). *Rev. do Museu de Arqueologia e Etnologia*, São Paulo, Suplemento 2: 161-166, 1997.

ABSTRACT: We describe here the characteristics of the thermic or optically stimulated luminescence in ionic crystals, specially in quartz grains, aiming its use in the dating of ancient ceramic vases, burned soil, roof tiles and bricks. This luminescence is induced by radiations of the natural radioactivity of the subsoil, where the ancient materials were deposited.

UNITERMS: Thermoluminescence — Electron paramagnetic resonance (ESR) — Archaeological dating.

Referência bibliográfica

HUNTLEY D.J.; GODFREY-SMITH, D.I.; THEWALT, M.L.W.

1985 Optical dating sediments, *Nature* 313: 105.