

# DATAÇÃO DE MICRO-QUANTIDADES. TÉCNICA DE AMS

por

António M. Monge Soares\*

**Resumo:** Nos finais da década de setenta, o conceito de datação absoluta que fazia uso do fenómeno de desintegração radioactiva sofreu uma revolução ao ser sugerido que, em vez da detecção e medição da radiação emitida na desintegração dos átomos do isótopo radioactivo existente na amostra, se separassem e contassem esses átomos. A nova técnica, conhecida pelas iniciais AMS — Accelerator Mass Spectrometry — tornou possível não só a utilização de amostras muito mais pequenas do que até então (no caso do  $^{14}\text{C}$ , quantidades menores que 1 mg), mas também menores tempos de medição, além de ter permitido a utilização de diversas espécies cosmogénicas radioactivas em datação absoluta.

Serão discutidas as vantagens e limitações da utilização desta nova técnica em datação pelo  $^{14}\text{C}$  e focados alguns programas de datação tornados possíveis pelo uso da AMS, bem como exemplos demonstrativos da importância da associação da amostra com o contexto a datar.

**Palavras-chave:** Datação pelo radiocarbono. AMS. Micro-quantidades.

*The sensitivity of radioisotope dating is improved by counting atoms rather than decays.*

Richard A. Muller, 1977

A utilização de aceleradores de partículas em datação pelo  $^{14}\text{C}$  foi proposta, pela primeira vez, nos finais da década de 70, por Richard A. Muller (MULLER, 1977). Este físico, fazendo uso do ciclotrão do Laboratório Berkeley da Universidade da Califórnia, datou uma amostra de deutério (com a idade de 24 anos) tendo, para isso, determinado o número de átomos de  $^3\text{H}$  e  $^2\text{H}$  existentes na amostra. Baseado em fundamentos teóricos e no funcionamento do ciclotrão, Muller sugere que com esta técnica se poderá fazer uso do  $^{14}\text{C}$  e do  $^{10}\text{Be}$

---

\* Laboratório de Isótopos Ambientais. Departamento de Química, ICEN(INETI). 2685 - Sacavém.

para datação absoluta, e mesmo de radioisótopos mais pesados como  $^{26}\text{Al}$ ,  $^{53}\text{Mn}$ ,  $^{81}\text{Kr}$  e  $^{205}\text{Pb}$ , desde que estes existam em concentrações superiores a  $10^{-16}$  em relação aos respectivos isótopos estáveis. Sugere também que, em vez do ciclotrão se poderão utilizar os aceleradores lineares para o mesmo fim. Além disso, Muller afirma, no que diz respeito ao  $^{14}\text{C}$ , que esta técnica teria a potencialidade de datar amostras com massas de carbono de apenas 1 a 100 mg e de atingir idades entre 40000 e 100000 anos.

Alguns meses mais tarde, nesse mesmo ano em que Muller publicou o seu revolucionário artigo, NELSON *et al.* (1977) e BENNET *et al.* (1977) provaram a exequibilidade da utilização de aceleradores tandem electrostáticos de Van de Graaff na datação pelo  $^{14}\text{C}$ .

Estas técnicas que são conceptualmente idênticas às utilizadas na espectrometria de massa clássica mas diferindo desta, essencialmente, na aceleração a que os iões são sujeitos até atingirem elevadas energias, da ordem de dezenas de MeV, previamente à sua detecção e contagem, permitem a eliminação fácil de possíveis "contaminantes" (caso do isóbaro  $^{14}\text{N}$  em relação à medição do  $^{14}\text{C}$  ou do  $^{10}\text{B}$  em relação ao  $^{10}\text{Be}$ ). Torna-se assim possível a separação dos vários isótopos de um dado elemento e a contagem precisa do número de átomos correspondente a cada um deles. Os ciclotrões, os aceleradores lineares ou os aceleradores tandem de Van de Graaff podem funcionar, pois, como espectrómetros de massa e daí o nome pela qual esta técnica é conhecida — Accelerator Mass Spectrometry (A.M.S.).

Desde o início da conceptualização desta técnica que três grandes vantagens se tornaram evidentes em comparação com as técnicas baseadas na medição de radiações (cintilação líquida e detectores proporcionais de gás). São elas: menor dimensão das amostras a datar, maiores idades possíveis de serem determinadas e menores tempos de medição. No caso da datação pelo  $^{14}\text{C}$ , essas vantagens traduzir-se-iam pela utilização de amostras com massas de carbono da ordem de poucos miligramas comparadas com amostras de 1-6 g de carbono usadas nas técnicas clássicas, pelo limite de idade de cerca de 100000 anos, possível de atingir devido à não interferência da radiação cósmica de fundo, comparada com a de 40000-50000 anos das outras técnicas e por tempos de medição de apenas alguns minutos ou poucas horas comparados com os de muitas horas ou dias que são necessários para que o número de impulsos registados devidos à radiação  $\beta$  do  $^{14}\text{C}$  seja estatisticamente significativo.

Estas eram as expectativas reinantes em finais da década de setenta. Em 1982, existiam já 13 laboratórios envolvidos nas pesquisas tendentes a colocar em fase de rotina a nova técnica (HALL, 1983). No entanto, apenas um único laboratório, o de Zurique/Berna, tinha, nessa altura, publicado datas e possuía um programa de datações. Desses 13 laboratórios, 7 estavam interessados princi-

palmente na medição do  $^{14}\text{C}$  enquanto o interesse dos restantes incidia no  $^{10}\text{Be}$ , no  $^{36}\text{Cl}$  e no  $^{26}\text{Al}$ .

Nos finais da década de 80, contavam-se por mais de trinta o número de laboratórios espalhados por todo o Mundo que utilizavam a técnica de AMS em datação. Em muitos deles, as medições dos radioisótopos  $^3\text{H}$ ,  $^{10}\text{Be}$ ,  $^{14}\text{C}$ ,  $^{26}\text{Al}$ ,  $^{36}\text{Cl}$ ,  $^{41}\text{Ca}$  e  $^{129}\text{I}$  eram efectuadas numa base de rotina, enquanto técnicas de medição de outros, tais como,  $^{22}\text{Na}$ ,  $^{24}\text{Na}$ ,  $^{32}\text{Si}$ ,  $^{44}\text{Ti}$ ,  $^{53}\text{Mn}$  e  $^{244}\text{Pu}$  eram experimentadas e testadas (WÖLFLI, 1987).

Como se disse, desde o início da utilização de aceleradores de partículas em datação, dois tipos de equipamentos têm sido usados: os já existentes, principalmente os de elevada energia (75MV), como sejam os ciclotrões, e equipamentos novos de baixas energias (2-10 MV) — os aceleradores tandem electrostáticos. Para a datação pelo  $^{14}\text{C}$  têm sido preferidos estes últimos, devido não tanto aos problemas do fundo existente nos velhos equipamentos resultantes da sua longa utilização com variadíssimos elementos mas sim, e principalmente, devido à facilidade de resolução do problema do isóbaro  $^{14}\text{N}$  nos aceleradores electrostáticos, uma vez que nestes se dá a formação de feixes de iões negativos, sendo impossível obtê-los a partir do  $^{14}\text{N}$ , dado que o azoto não forma iões negativos estáveis ou metaestáveis.

Na Fig. 1 apresenta-se um esquema de um acelerador tandem electrostático de Van de Graaff utilizado na datação pelo  $^{14}\text{C}$ . Resumidamente, o seu esquema de funcionamento é o seguinte: o carbono da amostra a ser datada é introduzido no sistema sob a forma de grafite a qual, sob vácuo, é bombardeada por um feixe de  $\text{Cs}^+$ . Entre outras partículas, iões  $\text{C}^-$  são arrancados do alvo e acelerados na primeira metade do acelerador. O feixe de  $\text{C}^-$  entra, então, numa câmara com um gás ionizante (“stripper gas”) - Ar - onde vários electrões são arrancados aos iões  $\text{C}^-$  convertendo-os em iões  $\text{C}^{3+}$ . Estes são acelerados na segunda metade do acelerador, passam através de uma série de magnetos e filtros de velocidade, o que dá lugar à separação dos iões  $\text{C}^{3+}$  das outras partículas que os acompanham. As várias espécies iónicas de carbono são, então, separadas por um analisador magnético (deflecção  $90^\circ$ ), sendo os iões  $^{14}\text{C}^{3+}$  finalmente dirigidos para um detector de gás onde se determina a sua energia total e também a sua perda de energia ao interagir com esse gás, o que permite uma identificação e contagem precisa do número de iões  $^{14}\text{C}^{3+}$  que atingem o detector. Várias vezes por segundo o feixe é comutado e os feixes de iões  $^{12}\text{C}^{3+}$  e  $^{13}\text{C}^{3+}$  são detectados e medidos em diferentes gaiolas de Faraday.

Um dos desenvolvimentos mais recentes desta técnica consistiu na substituição do alvo de grafite por um gás ( $\text{CO}_2$ ), o que permite reduzir a quantidade de amostra susceptível de ser datada. Deste modo, é possível utilizar amostras de  $50\mu\text{g}$  de C (WÖLFLI, 1987) e julga-se que será possível reduzir ainda mais:

para cerca de 20 $\mu$ g (RAISBECK *et al.*, 1986) ou mesmo para 5-10 $\mu$ g (NELSON *et al.*, 1986). Além da redução da dimensão da amostra, a utilização do CO<sub>2</sub> tem também a vantagem de eliminar uma das possibilidades de contaminação por carbono moderno (quando da grafitização da amostra). Na verdade, o problema da contaminação põe-se com grande acuidade na técnica AMS, não tendo sido até hoje satisfatoriamente resolvido. Pode considerar-se mesmo como constituindo um insucesso da técnica, tendo presente o conjunto de expectativas geradas desde o início. Como se referiu, esperava-se atingir os 100000 anos, dada a nula contribuição da radiação cósmica para o fundo, e apenas a estatística de contagem determinar o limite de idade passível de ser conseguido. No entanto, o melhor que se obteve até hoje foi uma idade de 70000 anos para uma amostra de grafite geológica, totalmente processada sob atmosfera de argon, e de cerca de 50000 anos para amostras que sofreram uma preparação física e química normais (SCHMIDT *et al.*, 1987), isto é, um limite de idade idêntico ao conseguido nos laboratórios que usam a medição da radiação  $\beta$ . A origem deste fundo, o qual parece ser só em parte devido a contaminação durante o processamento das amostras, ainda não se conhece devidamente e continua a ser objecto de investigação. De qualquer modo, se o limite máximo de idade que a técnica AMS permitiria atingir, e divulgado pelos primeiros investigadores que a desenvolveram, continua a ser um objectivo por preencher, outros houve que foram ultrapassados.

Uma das grandes vantagens da aplicação da técnica AMS, ainda não referida, mas implícita na utilização de amostras de reduzidíssima dimensão, reside no alargar ou na abertura de novos campos de aplicação do método de datação pelo radiocarbono. É o caso, por exemplo, da determinação de idades das camadas de gelo das calotes polares através da extracção e datação do CO<sub>2</sub> nelas retido (OESCHGER, 1987), da datação mais precisa das sondagens efectuadas nos fundos oceânicos pela utilização de amostras constituídas apenas por conchas de foraminíferos bentónicos ou planctónicos (BROECKER *et al.*, 1984; JONES *et al.*, 1989) ou da datação de obras de arte ou relíquias religiosas, em que a datação do Sudário de Turim (DAMON *et al.*, 1989) constituirá o exemplo mais publicitado e, por isso, mais espectacular para o grande público, na aplicação desta técnica.

Uma outra aplicação importantíssima traduz-se em permitir estender as curvas de calibração para além do limite possível de conseguir apenas com anéis de árvores dendrocronologicamente datados. BARD *et al.* (1993), fazendo uso da técnica de AMS e da espectrometria de massa em datação pelo U/Th, dataram com elevada precisão corais dos Barbados. O desenvolvimento deste programa de datação já possibilitou a calibração de datas convencionais de radiocarbono obtidas a partir de amostras da biosfera terrestre até um limite de

idade de cerca de 20000 AC (STUIVER e REIMER, 1993), da biosfera marinha até 10000 AC (STUIVER e BRAZIUNAS, 1993) e deverá conduzir, em futuro próximo, a limites ainda mais antigos.

No que diz respeito especificamente à Arqueologia, um dos campos privilegiados de aplicação do método de datação pelo radiocarbono, a introdução da técnica AMS, pela possibilidade que oferece de datação individual de grãos de sementes e pela utilização preferencial de amostras de ossos, irá permitir o estabelecimento e o aprofundamento de uma cronologia absoluta para algumas etapas da História da Humanidade que dificilmente seria conseguida com os métodos clássicos. Note-se que os ossos, desde que contenham ainda matéria orgânica em quantidade que torne possível isolar e purificar um qualquer aminoácido que dela faça parte, são o material por excelência para a datação pelo  $^{14}\text{C}$ , dado que a sua correlação estratigráfica é normalmente segura. Ora, a utilização de aceleradores de partículas, além de tornar possível a utilização de apenas um único aminoácido da matéria proteica óssea, sem necessidade de destruição de grandes quantidades de material ósseo, abriu a possibilidade de datar artefactos desse material que, pela sua raridade e valor científico ou museológico, não poderiam ser destruídos total ou parcialmente como as técnicas clássicas exigiriam.

Assim, e tomando como exemplo o Laboratório de Oxford, cuja actividade de datação é dirigida na sua quase totalidade para a Arqueologia, foi possível elaborar programas de datação tendo em vista, nomeadamente, estabelecer uma cronologia absoluta para as várias culturas do Paleolítico Superior, datar o aparecimento dos primeiros homens da América fazendo uso, em ambos, da datação quase exclusiva de amostras de ossos ou, ainda, determinar as origens e rotas de disseminação da Agricultura no Velho Mundo pela datação preferencial de sementes de cereais (grãos individuais) e de ossos de animais domesticados, encontrados em contextos arqueológicos no Médio Oriente (Síria, Jordânia, Israel, Egipto) julgados importantes para a resolução deste problema (GOWLETT e HEDGES (Eds.), 1986).

## BIBLIOGRAFIA

- BARD, E.; ARNOLD, M.; FAIRBANKS, R.G.; HAMELIN, B., 1993 - " $^{230}\text{Th}$ - $^{234}\text{U}$  and  $^{14}\text{C}$  Ages Obtained by Mass Spectrometry on Corals", *Radiocarbon*, 35(1), pp. 191-199.
- BENNETT, C.L.; BEUKENS, R.P.; CLOVER, M.R.; GOVE, H.E.; LIEBERT, R.B.; LIETHERLAND, A.E.; PURSER, K.H.; SONDHEIM, W.E., 1977 - "Radiocarbon Dating Using Electrostatic Accelerators: Negative Ions Provide the Key", *Science*, 198, pp. 508-510.

- BONANI, G.; HOFMANN, H-J; MORENZONI, E; NESSI, M.; SUTER, M.; WÖLFLI, W., 1986 - "The ETH/SIN Dating Facility: a status report", *Radiocarbon*, 28(2A), pp. 246-255.
- BROECKER, W.; MIX, A.; ANDREE, M.; OESCHGER, H., 1984 - "Radiocarbon measurements on coexisting benthic and planktic foraminifera shells: potential for reconstructing ocean ventilation times over the past 20000 years", *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research*, B5, pp. 331-339.
- DAMON, P.E.; DONAHUE, D.J.; GORE, B.H.; HATHEWAY, A.L.; JULL, A.J.T.; LINICK, T.W.; SERCEL, P.J.; TOOLIN, L.J.; BRONK, C.R.; HALL, E.T.; HEDGES, R.E.M.; HOUSLEY, R.A.; LAW, I.A.; PERRY, C.; BONANI, G.; TRUMBORE, S.; WOELFFI, W.; AMBERS, J.C.; BOWMAN, S.G.E.; LEESE, M.H.; TITE, M.S., 1989 - "Radiocarbon dating of the Shroud of Turim", *Nature*, 337(6208), pp. 611-615.
- GOWLETT, J.A.J.; HEDGES, R.E.M. (Eds.), 1986 - "Archaeological Results from Accelerator Dating", *Oxford University Committee for Archaeology, Monograph 11*, Oxford, 170 pp.
- HALL, E.T., 1983 - "Radiocarbon Dating by Accelerator - a Progress Report", in *Proceedings of 22<sup>nd</sup> Symposium on Archaeometry*, Bradford, pp. 130-134.
- JONES, G.A.; JULL, A.J.T.; LINICK, T.W.; DONAHUE, D.J., 1989 - "Radiocarbon dating of deep-sea sediments: a comparison of accelerator mass spectrometer and Beta-decay methods", *Radiocarbon*, 31(2), pp. 105-116.
- MULLER, R.A., 1977 - "Radioisotope Dating With a Cyclotron", *Science*, 196, pp. 489-494.
- NELSON, D.E.; KORTELING, R.G.; STOTT, W.R., 1977 - "Carbon-14: Direct Detection at Natural Concentrations", *Science*, 198, pp. 507-508.
- NELSON, D.E.; VOGEL, J.S.; SOUTHON, J.R.; BROWN, T.A., 1986 - "Accelerator Radiocarbon Dating at SFU", *Radiocarbon*, 28(2A), pp. 215-222.
- OESCHGER, H., 1987 - "Accelerator Mass Spectrometry and Ice Core Research", *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research*, B29, pp. 196-202.
- RAISBECK, G.M.; YIOU, F.; ARNOLD, M.; DUPLESSY, J.C., 1986 - "Measurement of  $^{14}\text{C}$  directly from  $\text{CO}_2$  using a Tandem Accelerator Mass Spectrometer Facility", *Radiocarbon*, 28(2A), pp. 211-214.
- SCHMIDT, F.H.; BALSLEY, D.R.; LEACH, D.D., 1987 - "Early expectations of AMS: greater ages and tiny fractions. One failure? - One success", *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research*, B29, pp. 97-99.
- STUIVER, M.; BRAZIUNAS, T.F., 1993 - "Modeling Atmospheric  $^{14}\text{C}$  Influences and  $^{14}\text{C}$  Ages of Marine Samples to 10,000 BC", *Radiocarbon*, 35(1), pp. 137-189.
- STUIVER, M.; REIMER, P.J., 1993 - "Extended  $^{14}\text{C}$  Data Base and Revised CALIB 3.0  $^{14}\text{C}$  Age Calibration Program", *Radiocarbon*, 35(1), pp. 215-230.
- WÖLFLI, 1987 - "Advances in Accelerator Mass Spectrometry", *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research*, B29, pp. 1-13.

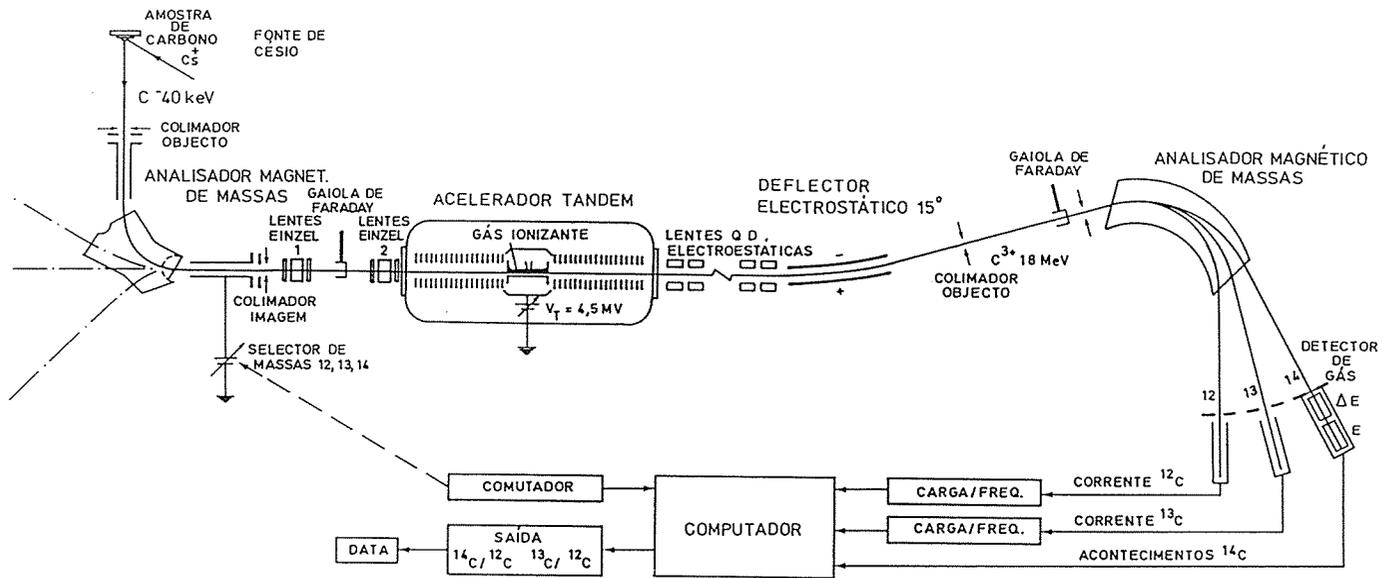


Fig. 1 — Configuração esquemática do equipamento de espectrometria de massa com acelerador (AMS) utilizado em datação pelo  $^{14}\text{C}$  no laboratório de Zurique (segundo BONANI *et al.*, 1986, Fig. 1).