

5 Resultados e discussão

5.1 Separação de U e Th por extração cromatográfica em coluna

5.1.1 Separação com coluna TOPO-silicagel

Como o método desenvolvido por Lauria (1986) e Godoy *et al* (1994) tinha como objetivo ser um método geral, aplicável a amostras ambientais em geral, o volume da solução de alimentação era de 1 litro, que correspondia ao volume empregado nas amostras de água. Desta forma, definiu-se um fluxo da solução de alimentação de 10 mL min^{-1} , o que, por sua vez, determinou a altura e o diâmetro da coluna TOPO-silicagel. Entretanto, este elevado fluxo impactou na resolução U/Th obtida e, conseqüentemente, a etapa de preparo das fontes para espectrometria alfa foi escolhida como forma adicional de separação U/Th, aumentando os fatores de descontaminação obtidos.

Entretanto, o presente trabalho visa apenas amostras sólidas, espeleotemas e corais, e não havendo a necessidade de um volume de alimentação tão grande, abrindo a possibilidade de se trabalhar com colunas menores a fluxos mais reduzidos, melhorando a resolução U/Th obtida. Decidiu-se trabalhar com uma coluna semelhante à coluna TRU-Eichrom, com 1 cm de diâmetro interno, preenchida até 5 cm de altura com TOPO-silicagel. A seqüência de experimentos realizada teve como objetivo otimizar a separação U/Th.

Como o volume de eluição do tório no trabalho de Lauria (1986) e Godoy *et al* (1994) era limitado pelo início da co-eluição do urânio, durante a eluição do Th, resolveu-se, inicialmente, verificar se seria possível empregar o eluente do Th (H_2SO_4 0,3 M) como eluente, também, do urânio. Foi realizado o experimento constante da Tabela 5.1, no qual a solução de alimentação foi dopada com U_{nat} e Th_{nat} . Após a adição de 50 mL de H_2SO_4 0,3 M não se observou uma presença significativa de U no eluido. Por outro lado, a eluição do Th apresentou um efeito

cauda pronunciado (figura 5.1), tendo sido recuperado cerca de 90% do Th, inicialmente, presente.

Tabela 5.1 - Parâmetros experimentais iniciais do estudo da separação U/Th em coluna TOPO-silicagel

Coluna	TOPO-silicagel
Alimentação	25 mL HNO ₃ 1M com 1mg U e Th
Lavagem	20 mL HNO ₃ 1M
Eluição Th e U	50mL de H ₂ SO ₄ 0,3M (alíquotas de 1mL)
Determinação do ²³² Th e ²³⁸ U	ICP-MS

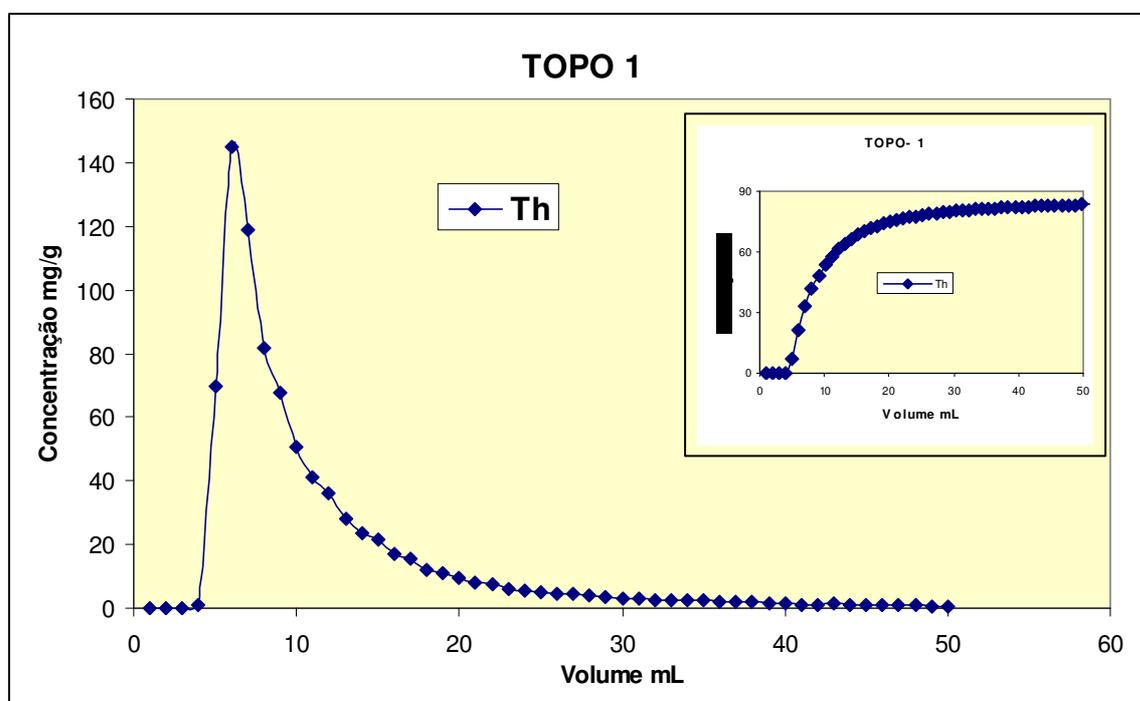


Figura 5.1 - Eluição do Th com H₂SO₄ 0,3M

Como H₂SO₄ 0,3M era a concentração ótima para a eluição de Th, segundo Lauria (1986), resolveu-se manter esta concentração e adicionar um segundo eluente para a remoção do urânio. Empregando NH₄F 1M, foi realizado o experimento constante da Tabela 5.2. Observa-se na Figura 5.2 que há uma boa separação do U da fração do Th, ficando a presença do Th na fração do U condicionada ao volume de H₂SO₄ 0,3M escolhido.

Tabela 5.2 - Parâmetros experimentais do estudo da separação U/Th em coluna TOPO-silicagel – Estudo da eluição do Th e do U

Coluna	TOPO-silicagel
Alimentação	25 mL HNO ₃ 1M com 1mg U e Th
Lavagem	20 mL HNO ₃ 1M
Eluição Th	60 mL de H ₂ SO ₄ 0,3M (alíquotas de 2mL)
Eluição U	80mL de NH ₄ F 1M (alíquotas de 2mL)
Determinação do ²³² Th e ²³⁸ U	ICP-MS

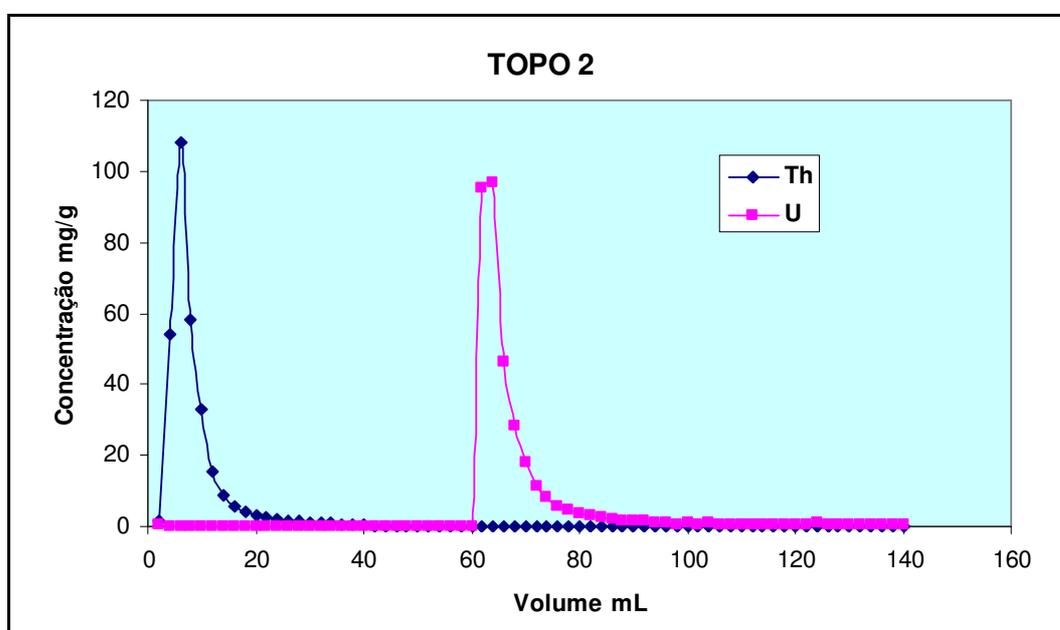


Figura 5.2 – Eluição seqüencial do Th com H₂SO₄ 0,3M e U com NH₄F 1M.

Por questões operacionais, resolveu-se condicionar a escolha dos volumes a um tempo total de separação de cerca de 3 horas, de modo que esta pudesse ser realizada durante o equivalente a parte da manhã ou da tarde de um dia de trabalho de oito horas. Assim, partindo de um volume de alimentação de 25-30 mL e 20 mL de solução de lavagem, fixou-se o volume de eluição de Th e de U em 50 mL. A figura 5.3 mostra a percentagem de Th e U é recuperada em função do volume do eluente e a Tabela 5.3 resume os resultados obtidos. Nota-se que não há perdas de Th e U nas etapas de alimentação e lavagem. Cerca de 95% do

Th são recuperados no volume fixado, sendo o restante co-eluído com o urânio. Por outro lado, não há uma co-eluição do urânio na fração do tório. Como consequência, não há a necessidade de uma etapa adicional de separação do urânio na fração do tório, mas esta etapa se faz necessária para o tório na fração do urânio. Desta forma, a etapa subsequente do presente trabalho foi o estudo do preparo das fontes de U e Th para espectrometria alfa e sua aplicação como etapa adicional de separação U/Th.

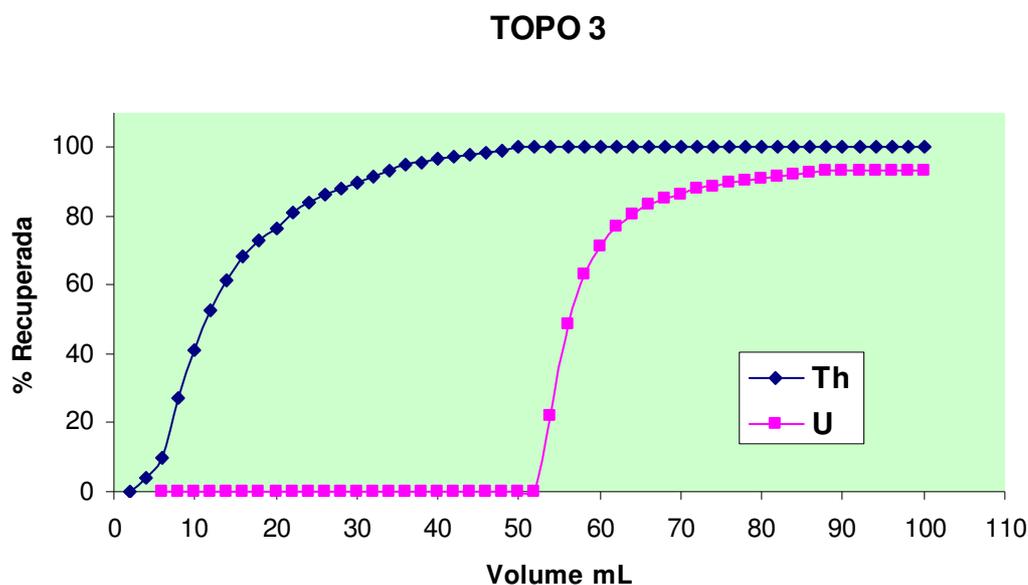


Figura 5.3 - Percentagem acumulada de Th e U recuperados em função do volume de eluente.

Tabela 5.3 - Percentagens de Th e U recuperados nas diversas frações obtidas

Solução	Volume	Th (μg)	U (μg)	Th (%)	U (%)
Alimentação – Pré-coluna	25	108,3	113,8		
Alimentação – Pós-coluna	25	0,0	0,0	0,0	0,0
Lavagem	20	0,0	0,0	0,0	0,0
Eluído do Th	50	100,2	0,1	94,4	0,045
Eluído do U	50	2,7	108,1	2,6	94,7

5.1.2 Separação Th e U em coluna TRU

Os procedimentos propostos pela própria Eichrom® (<http://www.eichrom.com>), para os actinídeos de um modo geral, sempre empregam uma etapa de ajuste da matriz, de modo a serem de aplicáveis a todas as matrizes ambientais. Esta etapa envolve uma co-precipitação com $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ e sua dissolução em HNO_3 2M. No entanto, como a aplicação prevista é restrita a amostras de sedimento e corais, resolveu-se não incluir esta etapa no presente estudo.

A chamada resina TRU é preparada de modo semelhante ao sistema TOPO-silicagel: sobre um suporte inerte é depositado um filme, neste caso de octil-N,N,-isobutil carbamoil óxido de fosfina (CMPO), dissolvido em fosfato de tributila (TBP). A mistura CMPO-TBP dá origem a um sinergismo que eleva os coeficientes de distribuição (K_d) para Th e U, em meio nítrico para valores na faixa de 10^3 - 10^5 , aumentando com a concentração de HNO_3 . Trabalhando em meio HNO_3 4M, ao invés de 2M, como nos procedimentos da Eichrom, há um aumento no K_d do Th de 2×10^4 para 4×10^4 e de 2×10^3 para 8×10^3 no caso de U. Em contra-partida, há um aumento do K_d do Fe(III) de 2 para 20, o que pode ter um efeito negativo na retenção do U e do Th.

Como o princípio ativo das duas colunas é semelhante, TOPO e CMPO, resolveu-se tentar como eluente para o tório o H_2SO_4 0,3 M. No entanto, numa primeira tentativa, apenas 1% do tório foi eluído com 25 mL deste eluente. Desta forma, o eluente do tório foi modificado para HCl 1,5 M (Horwitz, 1992) e utilizado $(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4$ 0,1M para o U. Foi realizado o experimento detalhado na Tabela 5.4, nota-se que foi adicionada uma outra etapa de lavagem (HCl 9M), de modo a condicionar o meio de nítrico para clorídrico e auxiliar na eluição do Th. As curvas de eluição para Th e U aparecem na Figura 5.4. A eluição do tório só começa após 20 mL de HCl 1,5 M, não sendo completa mesmo após 80 mL, havendo um segundo pico de eluição do Th junto com o pico de U com $(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4$.

Coluna	TRU- Eichrom [®]
Alimentação	25 mL HNO ₃ 4M com 1mg U e Th
1 ^a Lavagem	20 mL HNO ₃ 4M
2 ^a Lavagem	2 mL HCl 9M
Eluição Th	80 mL de HCl 1,5M (alíquotas de 2mL)
Eluição U	50mL de (NH ₄) ₂ C ₂ O ₄ 0,1M (alíquotas de 2mL)
Determinação do ²³² Th e ²³⁸ U	ICP-MS

Tabela 5.4 - Parâmetros experimentais do estudo da separação U/Th em coluna TRU-Eichrom[®] – Estudo da eluição do Th e do U

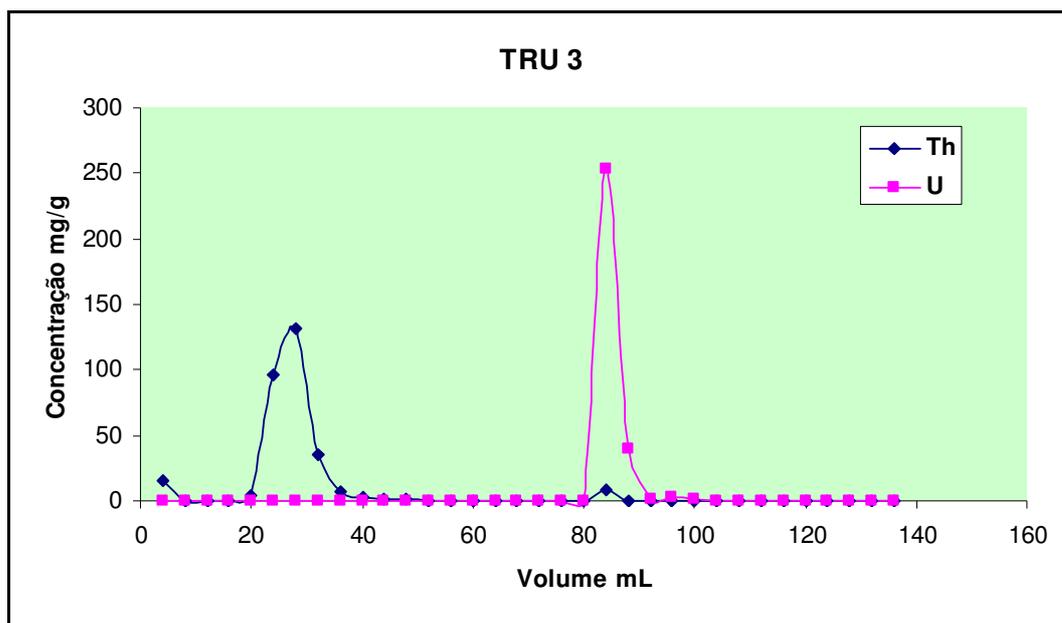


Figura 5.4 - Eluição sequencial de Th com HCl 1,5M e U com (NH₄)₂C₂O₄ 0,1M

De modo que a eluição do Th começasse mais cedo, resolveu-se diminuir a concentração do HCl na segunda lavagem de 9M para 6M. Com isto, a eluição do Th começou a partir dos 10 mL, Figura 5.5, atingindo uma certa saturação após adição de 40 mL HCl 1,5M. A eluição do urânio com (NH₄)₂C₂O₄ 0,1M é mais eficiente, atingindo esta saturação após 15 mL.

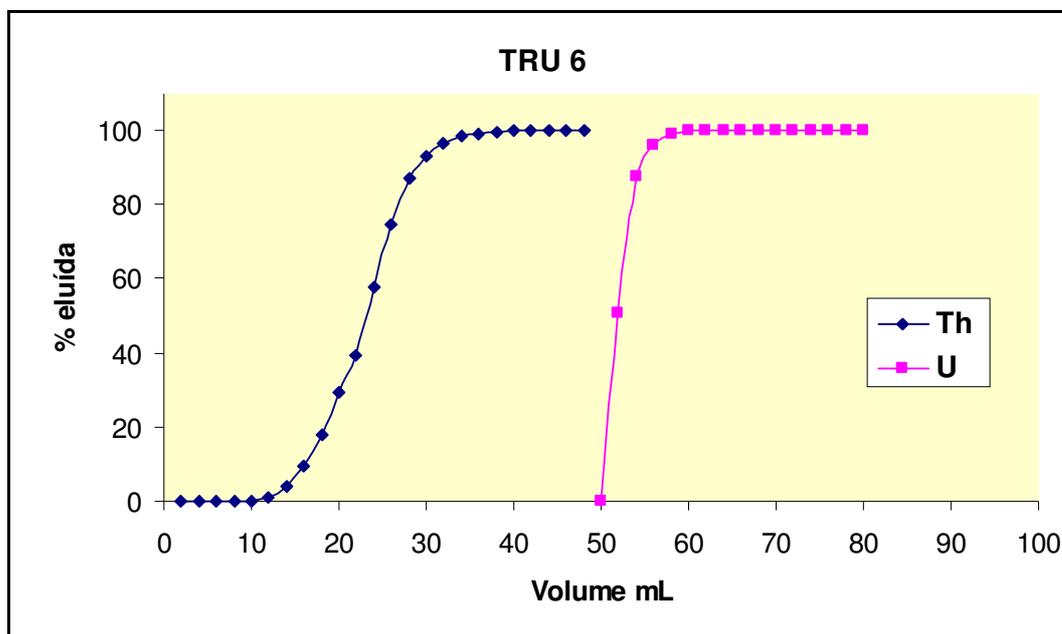


Figura 5.5 – Porcentagem eluída em função do volume do eluente: HCL 1,0M para Th e $(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4$ 0,1M para U.

A Tabela 5.5 mostra a recuperação do U e do Th nas diferentes frações do método proposto. Verifica-se que, não há perdas nas etapas de alimentação e lavagens, havendo uma recuperação de 98,5% do Th na sua fração, enquanto os restantes 1,5% aparecem na fração correspondente ao U. Desta forma, assim como no caso do sistema TOPO-silicagel, há a necessidade de uma etapa posterior para aumentar a descontaminação U/Th.

Ao compararmos os dois sistemas, TOPO-silicagel e TRU, nota-se que ambos possuem pós e contras. Enquanto o sistema TOPO-silicagel utiliza apenas uma etapa de lavagem, o outro sistema emprega uma etapa adicional com HCl. Por outro lado, o sistema TRU trabalha com uma concentração de HNO_3 mais elevada, 4M ao invés de 1M. Adicionalmente, o volume de eluição do urânio é inferior, 20 mL contra 50 mL, e menos Th é encontrado na fração do U, 1,5% ao invés de 2,6%.

Tabela 5.5 - Percentagens de Th e U recuperados nas diversas frações obtidas

Solução	Volume	Th (μg)	U (μg)	Th (%)	U (%)
Alimentação – Pré-coluna	25	106,1	114,1		
Alimentação – Pós-coluna	25	0,0	0,0	0,0	0,0
Lavagem 1	20	0,0	0,0	0,0	0,0
Lavagem 2	2	0,0	0,0		
Eluído do Th	40	109,5	0,0	100,2	0,0
Eluído do U	20	1,6	109,5	1,5	95,9

5.1.3

Preparo de fontes para espectrometria alfa

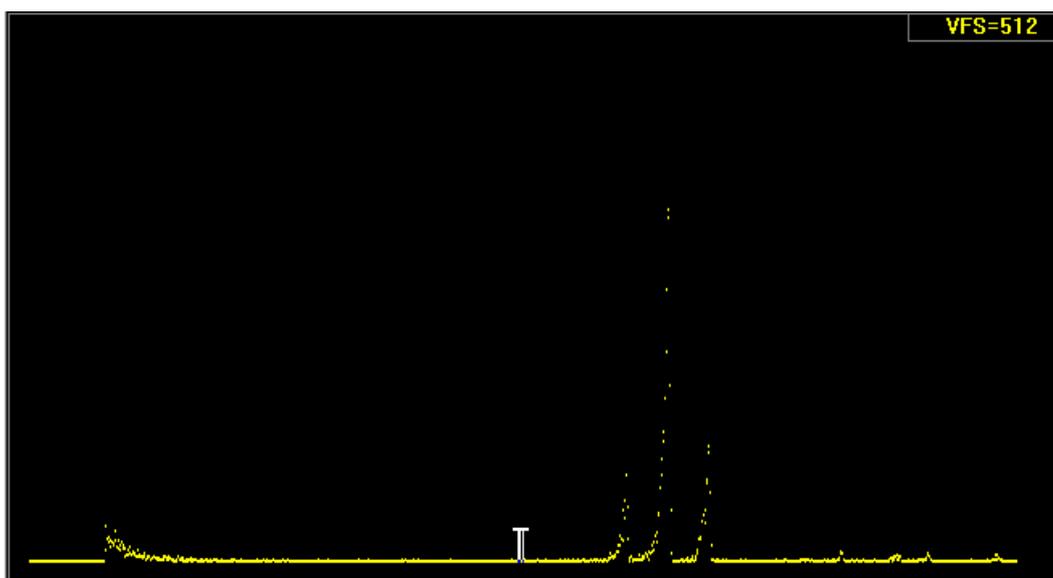
Como pode ser percebido nas tabelas 5.3 e 5.5 o fator de descontaminação alcançado para urânio na fração do tório é elevado ($>2 \times 10^3$) em ambos os sistemas estudados. No entanto, cerca de 1-2% do tório é ainda encontrado na fração do urânio. Desta forma, a etapa de preparo da fonte para espectrometria alfa necessita ser aproveitada para aumentar a separação, de tório na solução de urânio.

Nos trabalhos de Godoy (1983), Lauria (1986), Lauria e Godoy (1988) e Godoy et al. (1994), o preparo da fonte para a espectrometria alfa do tório era realizado através de uma micro-precipitação com LaF_3 . Esta micro-precipitação tem um rendimento de 100% para o tório e mesmos de 1% do urânio, na forma de U(VI), é co-precipitado, elevando de modo substancial o fator de descontaminação U/Th. No entanto, Godoy et al. (1994) introduziram uma etapa adicional com limalhas de cobre, visando depositar o ^{210}Po presente, elevando o fator de descontaminação de 34 para 3×10^4 . Uma vez que não há a necessidade deste aumento no fator de descontaminação U/Th, o preparo da fonte para a determinação do tório por espectrometria alfa poderia ser realizada por meio da deposição em filme de TOPO (Sachett et al., 1984) em meio nítrico 1M. Utilizando esta forma de preparo de fonte, há uma etapa de calcinação da fonte a 450°C , após a deposição e, como o polônio é volatilizado a esta temperatura, não haveria a necessidade desta separação do polônio com cobre. Testes realizados com volumes de 20 mL e 5 mL HNO_3 1M, na célula de deposição, mostraram um rendimento considerado baixo, $(66,5 \pm 4,5)\%$ e $(77,4 \pm 2,2)\%$, respectivamente, em

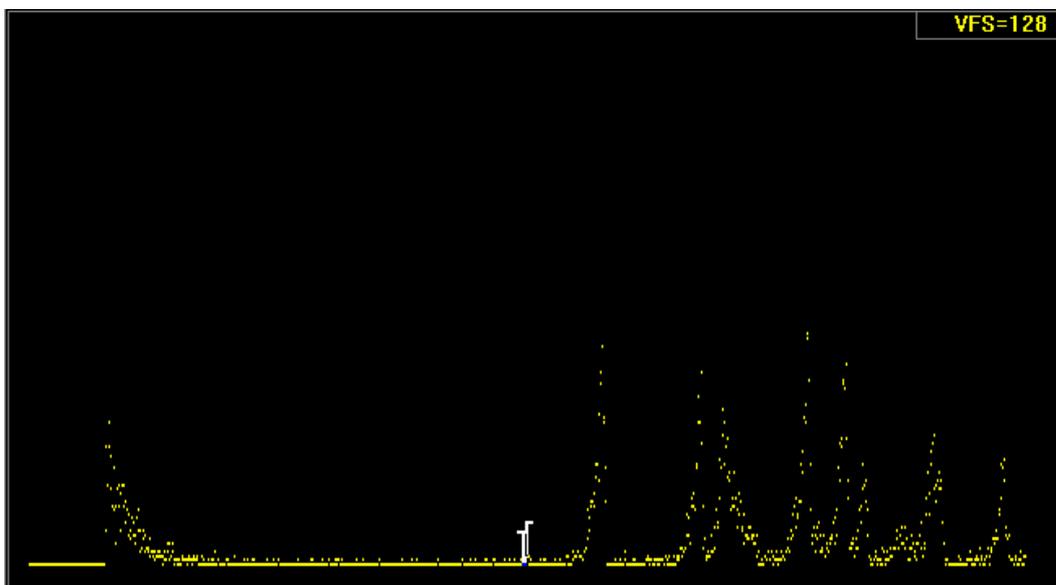
relação aos 100% obtidos com a micro-precipitação. Desta forma, foi mantida a micro-precipitação com LaF_3 , como forma de preparo da fonte para a espectrometria alfa do tório, precedida por uma etapa de deposição do polônio em limalhas de cobre. Ambas as etapas são realizadas, diretamente, na fração do tório, sem a necessidade de evaporação e mudança de meio, seja em meio HCl 1,5M ou H_2SO_4 0,3M.

Quanto ao preparo da fonte de urânio, haveria, também, a possibilidade do preparo através da micro-precipitação, após a redução do U(VI) para U(IV) (Godoy, 1983), ou da deposição em filme de TOPO. Ambas as metodologias requerem a evaporação do eluído contendo U e sua retomada no meio HCl . No entanto, no caso de micro-precipitação há a necessidade de uma etapa de redução do U(VI) . Desta forma, no presente trabalho, investigou-se a possibilidade do uso de um volume maior de HCl para a retomada do resíduo da evaporação. Com 20 mL de solução. O rendimento, após 3 horas de deposição, foi baixo e bastante disperso, em contraste com a deposição a partir de um volume de 5 mL, cujo rendimento foi de $(97,4 \pm 1,1)\%$. Nestas condições, há um aumento na descontaminação do Th presente na fração do U de um fator de 10 (Lauria, 1986).

A Figura 5.6 (a) e (b) apresenta um espectro alfa obtido para o urânio e tório, respectivamente, na amostra IAEA 327, nota-se que a resolução obtida é suficiente para separar, em particular, os picos do ^{229}Th e ^{230}Th .



(a)



(b)

Figura 5.6 - Espectros alfa para urânio (a) e tório (b) na amostra IAEA-327

5.1.4 Aplicação à amostra de referência certificada

Dada a exposição de motivos do item 5.1.2, optou-se por restringir a aplicação à amostra de referência certificada ao método empregando a resina TRU. Foram tomadas alíquotas de um grama do material de referência certificado, IAEA 327 (solo), após a adição de cerca de 74 mBq dos traçadores ^{229}Th e ^{236}U , foi realizada uma dissolução total da amostra com mistura ($\text{HNO}_3 + \text{HF} + \text{HClO}_4$). O resíduo foi retomado em 25 mL HNO_3 4M + 1 mL 1M $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$, foi realizada a determinação de ^{238}U , ^{234}U , ^{232}Th e ^{230}Th conforme o fluxograma abaixo (Figura 5.7), que representa uma consolidação do fluxograma originalmente idealizado (item 4.4.2). Os resultados obtidos são apresentados na Tabela 5.6. Considerando a incerteza associada, pode-se afirmar que, com um grau de confiança estatístico de 95%, os valores médios para ^{238}U , ^{234}U , ^{232}Th e ^{230}Th encontra-se dentro da faixa de aceitação para estes radionuclídeos nesta amostra. Entretanto, para fins de

datação a incerteza associada é muito elevada, de 11% para os isótopos de urânio e de 17% para os isótopos de tório. Uma possível explicação para esta incerteza associada ao tório está no uso do ^{229}Th como traçador. O ^{229}Th emite partículas alfas de diferentes energias, resultando num pico mais largo do que o ^{230}Th , seu vizinho, podendo, em função da resolução obtida, ocasionar uma menor contagem na região do ^{229}Th e, como consequência, uma pseudomaior concentração do ^{232}Th e do ^{230}Th . Outra fonte de incerteza é a própria estatística de contagem, para mil minutos de contagem, obteve-se cerca de 4% de incerteza associada a área dos picos de cada um dos radionuclídeos de interesse. Situação esta que tende para situações piores à medida que a concentração de urânio e tório se torna menor, como as observadas nas amostras de espeleotema.

Tabela 5.6 - Resultados da determinação de ^{238}U , ^{234}U , ^{232}Th e ^{230}Th na amostra de referência certificada, IAEA 327, por espectrometria alfa, valores em Bq kg^{-1} .

Alíquota	^{238}U	^{234}U	^{232}Th	^{230}Th
1	27,8±1,6	31,9±1,9	29,9±1,7	29,3±1,7
2	32,0±1,9	37,2±2,0	31,4±1,8	30,8±1,8
3	25,9±1,9	40,2±2,0	40,8±2,3	40,0±2,4
Média (SD)	28,6±3,1	36,4±4,2	34,0±5,9	33,4±5,8
Valor certificado	31,4-34,2	30,4-33,4	37,2-40,2	32,4-35,8

± = um desvio padrão

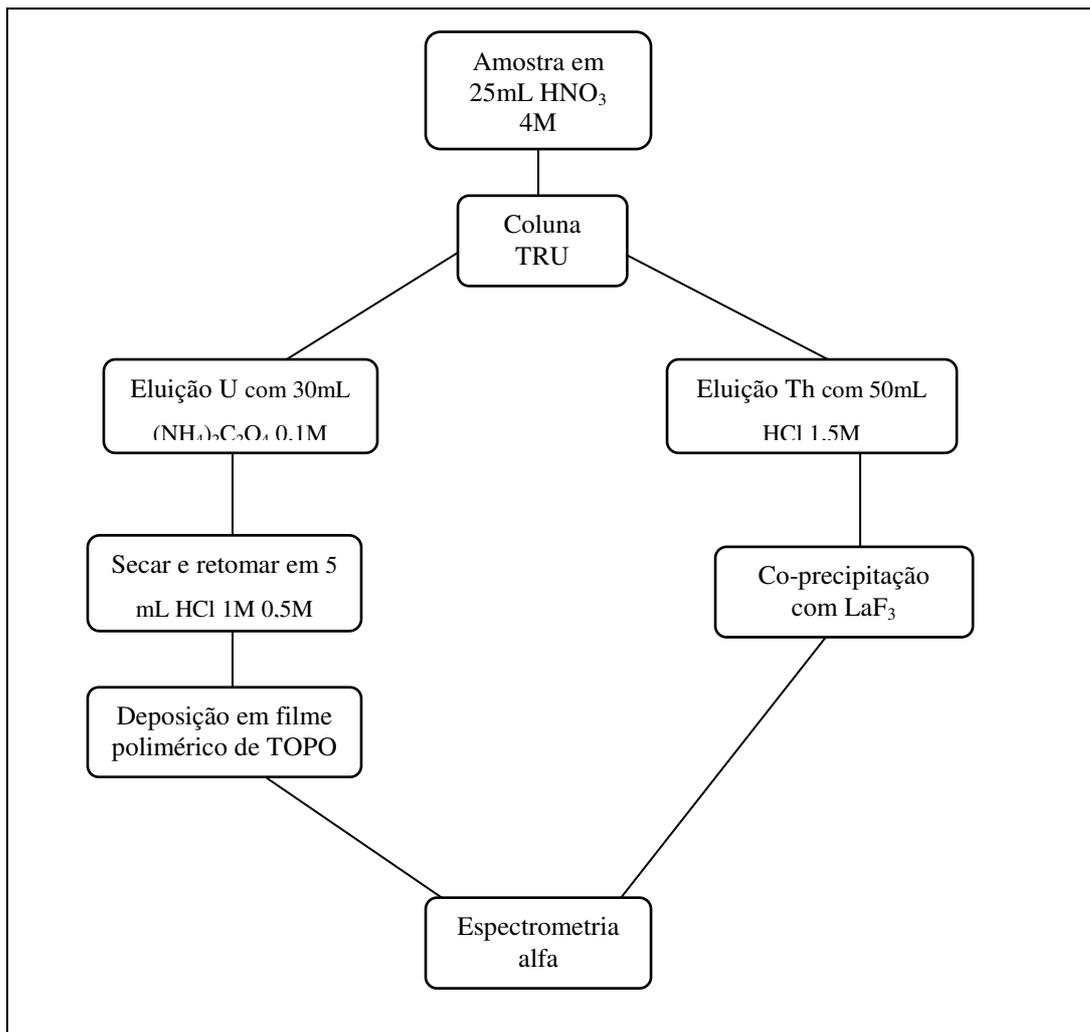


Figura 5.7 - Fluxograma da separação U e Th utilizando a TRU-resina e posterior quantificação pela técnica de espectrometria alfa

5.2 Determinação de ^{230}Th e ^{234}U por FIA-ICP-MS

A primeira etapa do programa apresentada na tabela 4.2 visava condicionar a coluna com HNO_3 4M, antes da injeção da amostra. O tempo e o fluxo escolhidos para etapa de alimentação correspondem a um volume de amostra de 10 mL. Esta etapa pode ser repetida, bem como o fluxo ser ajustado, de modo a compatibilizar com o volume de amostra obtido, até um volume máximo de alimentação de 50 mL. A etapa de lavagem visa à retirada da coluna do restante da amostra. Durante estas três etapas o efluente da coluna é descartado, enquanto apenas água qualidade Mill-Q[®] é aspirada em direção ao nebulizador. Durante a eluição há a reversão da direção do fluxo na coluna, havendo a leitura (40 s), apenas, após 20 segundos do início da eluição, de modo a evitar uma eventual contaminação do detector. Estes dois períodos foram ajustados após acompanhamento do sinal espectral e podem, eventualmente, ser modificados em função de um efeito matriz.

Terminada a leitura, segue-se uma etapa adicional com $(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4$, destinada a remover urânio e tório ainda presentes na coluna, e duas outras etapas de lavagem da coluna, uma com HNO_3 4M e outra com H_2O , visando preparar a coluna para uma nova amostra. Entretanto, de modo a evitar uma contaminação cruzada entre as amostras, passou-se a correr um branco, apenas com HNO_3 4M, entre uma amostra e outra.

A quantidade de ^{229}Th e ^{236}U adicionada foi tal que fosse obtido um mínimo de 40000 impulsos, o que equivalente a uma incerteza associada de 0,5%. Para tal, tomava-se 50 mg dos traçadores ^{229}Th (9,24 Bq g⁻¹) e ^{236}U (8,07 mBq g⁻¹). A Figura 5.8 apresenta um cromatograma obtido após a percolação de 10 mL HNO_3 4M, contendo ^{229}Th e ^{236}U nestas quantidades. Seis brancos foram realizados nestas condições e, baseado nos resultados obtidos, foi alcançado um limite de detecção de 0,35 e 0,05 mBq g⁻¹ para ^{230}Th e ^{234}U , respectivamente, para um grama de amostra. Estes limites são compatíveis com uma posterior aplicação na datação de corais fósseis pelo método $^{230}\text{Th}/^{234}\text{U}$ (Lomitschka and Mangini, 1999; Stirling et al., 1995).

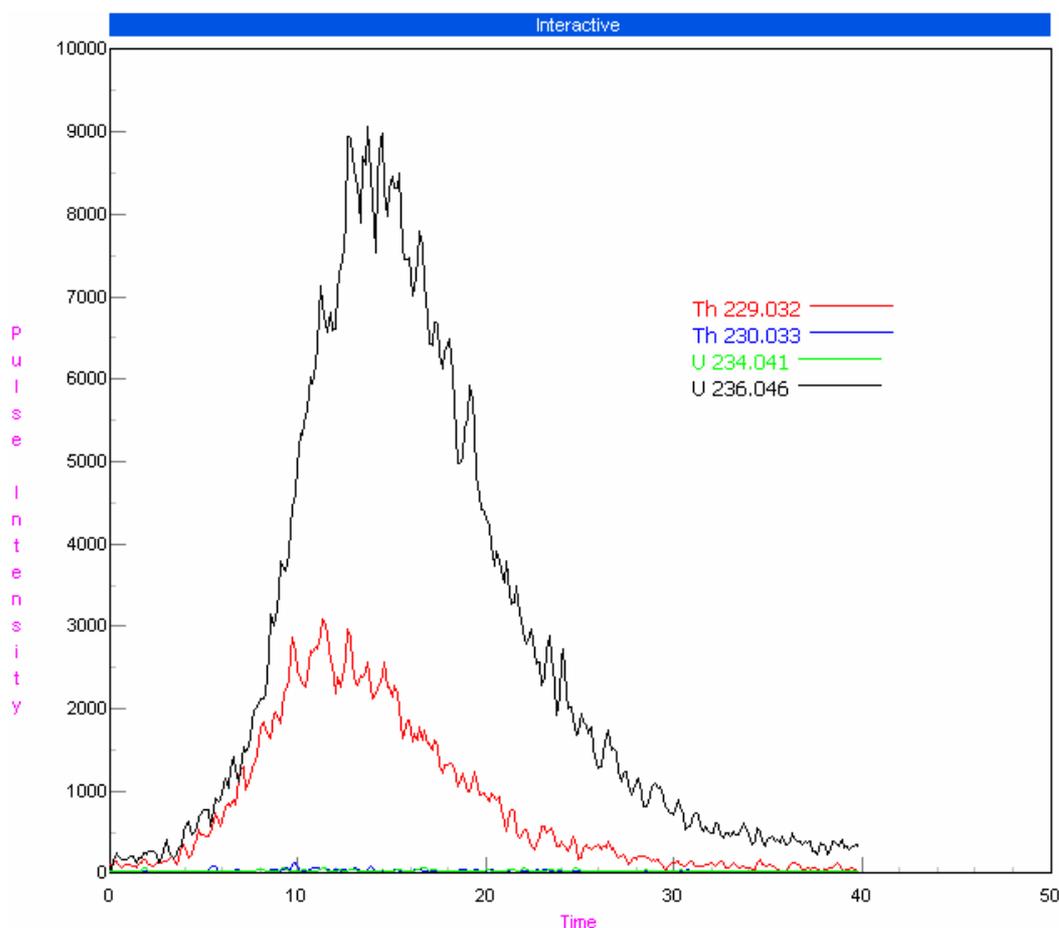


Figura 5.8 - Cromatograma obtido após a separação de uma solução padrão contendo ^{229}Th e ^{234}U

Foi investigada uma eventual interferência isobárica do ^{235}UH na região do ^{236}U . A razão massa/carga 239 representa a formação do ^{238}UH e pode ser empregada como um monitor desta interferência UH. Nas condições empregadas, a formação do ^{235}UH representa apenas $3,2 \times 10^{-3}\%$ da área do pico do ^{235}U e é desprezível em relação ao ^{236}U adicionado, sendo este resultado similar ao relatado por Hollembach et al. (1995), $6 \times 10^{-3}\%$.

O método foi validado através da análise da amostra de referência certificada IAEA-327 (Tabela 5.7). O valor médio obtido para concentração de ^{234}U obtida é concordante com o valor certificado. Adicionalmente, o desvio padrão observado (2%) é compatível com a aplicação pretendida. Por outro lado, observa-se uma tendência para valores de ^{230}Th inferiores ao valor certificado. Comparando o valor do ^{238}U certificado e as concentrações de ^{234}U e ^{230}Th

medidas, observa-se um equilíbrio secular na série do ^{238}U nesta amostra de solo. Um segundo material de referência certificado foi analisado, NIST SRM 4357 solo, e os valores de ^{234}U e ^{230}Th obtidos aparecem na Tabela 5.8. Pode-se notar que, a concentração de ^{230}Th obtida está em concordância com o valor certificado. Apesar do fato do valor de ^{234}U ser apenas de referência, e não certificado, também, para este radionuclídeo observa-se uma boa concordância. Uma possível explicação para a diferente performance observada para ambos materiais de referência certificados é o número de valores aceitos para o estabelecimento do valor certificado, dez e dezoito respectivamente. A incerteza associada para ambos radionuclídeos é similar à esperada para determinações destes por espectrometria de massa (Chen et al., 1998).

Tabela 5.7 - Valores obtidos na determinação de ^{234}U e ^{230}Th na amostra de referência certificada IAEA-327, valores em Bq kg^{-1} (n=4)

Radionuclídeo	Valor referência	95% intervalo confiança	Média	SD
^{234}U	31.9	30.4-33.4	30.73	0.56
^{230}Th	34.1	32.4-35.8	31.52	0.65

Tabela 5.8 - Valores obtidos na determinação de ^{234}U e ^{230}Th na amostra de referência certificada NIST SRM 4357, valores em Bq kg^{-1} (n=6)

Radionuclídeo	Valor referência	95% intervalo confiança	Média	SD
^{234}U	12	9-15	12.38	0.61
^{230}Th	12.0	9.6-14.48	13.83	0.21

5.3

Determinação de U e Th por ICP-MS com separação “off line”

Uma das dificuldades encontradas na determinação de ^{230}Th em amostras de coral, em particular, corais mais recentes, está nos longo tempo de contagem necessário para se reduzir à incerteza estatística associada. Por outro lado, a determinação de ^{230}Th e ^{234}U em amostras de espeleotema mostrou ser necessária, não apenas uma, mas sim, duas corridas do branco para haver um retorno da leitura na região do pico correspondente ao ^{230}Th e ^{234}U aos valores iniciais. Isto acabou acarretando que para cada amostra de espeleotema com suas quatro classe de tamanho fosse necessário operar o equipamento por cerca de quatro horas, ininterruptamente. Como alternativa, verificou-se a possibilidade de se realizar a separação do U e Th da matriz “off-line”, reduzindo o tempo de operação do equipamento/amostra ao tempo de aspiração de uma solução contendo o urânio e o tório pré-concentrados. Como não há a necessidade de se eluir, separadamente, urânio e tório como na espectrometria alfa, já que não há interferências espectrais entre os isótopos de urânio e de tório de interesse (^{236}U , ^{234}U , ^{230}Th e ^{229}Th), a eluição poderia se restringir a eluição de U e Th juntos na fração do urânio, para ambos os sistemas TOPO e TRU.

Desta forma, partindo-se de 25 mL HNO_3 1M contendo 100 μg de U e Th, tomou-se uma coluna com TOPO-silicagel, realizou-se as etapas de alimentação e lavagem, e elui-se U e Th com 50 mL NH_4F 1M e verificou-se que 93% do Th 100% do U foram eluídos.

O mesmo procedimento foi repetido empregando-se coluna contendo TRU e realizando a eluição com 30mL $(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4$ 0,1M. Embora 100% do urânio tivesse sido recuperado neste volume, apenas 50% do tório foi encontrado nesta fração. O experimento foi repetido e os mesmo resultados foram obtidos. Embora este resultado possa parecer contraditório, frente aos resultados observados empregando uma separação on-line, deve-se lembrar que neste caso a eluição se dá com a injeção do eluente em sentido contrário ao da alimentação. Dado o elevado K_d para Th nas resinas TRU em meio nítrico, é de se esperar que o tório fique retido na parte superior da coluna, sendo, então, eluído mais facilmente com a injeção do eluente ao revés. Foi realizada uma tentativa de se trabalhar com um eluente misto, $(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4$ 0,1M + HCl 1,5M. No entanto, dado a baixa constante

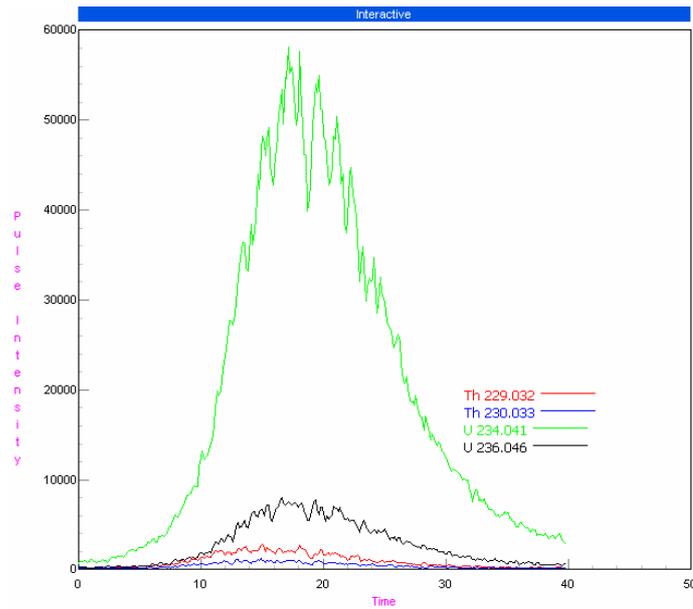
de dissociação do ácido oxálico, a presença do ácido clorídrico reduziu a eluição do urânio a menos da metade, enquanto 87% do Th foram eluídos.

Como conclusão, verifica-se que para se empregar uma determinação de ^{230}Th e ^{234}U baseada numa separação em batelada e quantificação por ICP-MS, deve-se optar pelo uso do sistema TOPO-silicagel. Entretanto, como são utilizados, como eluente, 50 mL de NH_4F 1M, há a necessidade de uma evaporação da solução, eliminação do NH_4F por aquecimento, e retomada do resíduo em HNO_3 , antes da injeção da solução no ICP-MS.

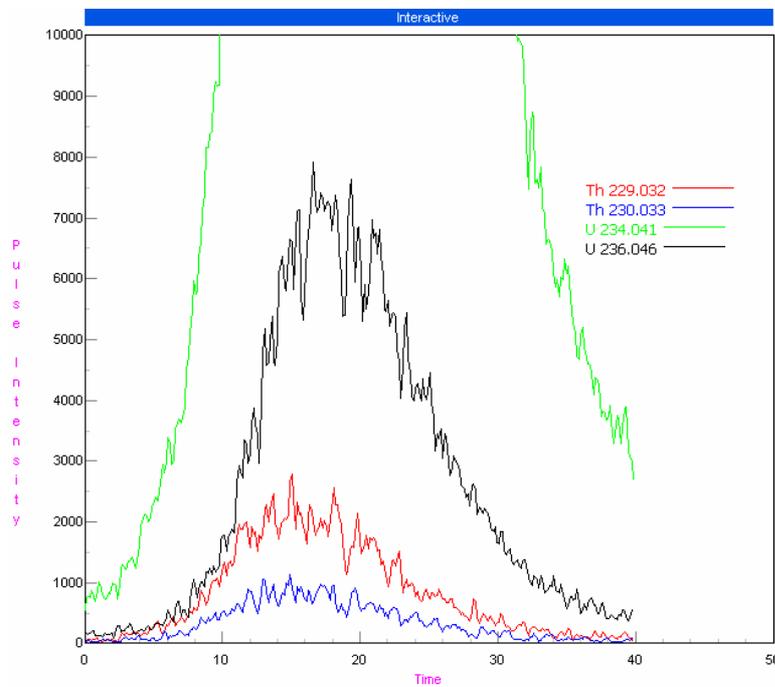
5.4 Datações pelo método $^{230}\text{Th}/^{234}\text{U}$

5.4.1 Coral

A aplicabilidade do método $^{230}\text{Th}/^{234}\text{U}$ a este tipo de amostra é, em grande parte, dependente da concentração de urânio na amostra, para corais, em geral, 1-2 $\mu\text{g g}^{-1}$. Para amostra analisada, foi obtida uma concentração de urânio de 3,46 $\mu\text{g g}^{-1}$ ($\pm 1\%$), por outro lado, a concentração de tório (^{232}Th) observada foi bem reduzida, 0,033 $\mu\text{g g}^{-1}$, indicando uma baixa contaminação com material de terrígeno. Como a relação entre as atividades de $^{238}\text{U}/^{232}\text{Th}$ observada foi de 317, foi empregada a equação 5 para o cálculo da idade da amostra de coral analisada com determinação dos radionuclídeos por ICPMS *on line*. Partindo de 5,0 gramas de amostra, foram obtidas cerca de 12000 contagens na região do ^{230}Th , o que significa uma incerteza associada inferior a 1%, a figura 5.9 mostra o cromatograma obtido para a amostra. A razão entre as atividades de $^{230}\text{Th}/^{234}\text{U}$ obtida foi de 0,0853 ($\pm 3\%$), aplicando a razão de massa U/Th de 0,17 observada por Godoy et al. (2006), para sedimento de água profunda da região da Bacia de Campos, esta razão é corrigida para 0,0828, o que equivale a uma diferença de cerca de 3%. Utilizando este valor, a idade obtida foi de 9,4($\pm 3\%$) k anos.



(a)



(b)

Figura 5.9 - Cromatograma observado após a separação de tório e urânio contido em 5,0 gramas de coral. Dada a elevada concentração de ^{234}U a escala original (a) foi modificada de modo a ressaltar as curvas referentes ao ^{229}Th e ^{230}Th (b).

5.4.2 Espeleotemas

As dez amostras disponíveis foram analisadas no presente trabalho e as concentrações de Unat e Thnat nas quatro frações correspondentes a cada amostra aparecem na Tabela 5.9 Cada valor apresentado corresponde a média de três leituras, sendo a incerteza correspondente de 1%. As concentrações de urânio observadas são bem inferiores a obtida para a amostra de coral, em particular, para a Amostra 1. A tabela 5.10 apresenta as concentrações de ^{230}Th e ^{234}U nas mesmas frações. Dado a baixa concentração de urânio, em particular, nas amostras 1 e 2, a concentração de ^{230}Th encontrada foi bem baixa, sendo menor que o limite de detecção em duas delas. Também a incerteza associada a cada valor foi maior do que no caso da amostra de coral. Nota-se na amostra 10 um situação de equilíbrio radioativo entre ^{234}U e ^{230}Th , enquanto observa-se um claro desequilíbrio para as demais amostras, em particular, para as amostra 2 e 3.

Para o cálculo das razões $^{230}\text{Th}/^{234}\text{U}$ e $^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$, construí-se gráficos X-Y com as razões de atividade $^{230}\text{Th}/^{232}\text{Th}$, $^{234}\text{U}/^{232}\text{Th}$ e $^{238}\text{U}/^{232}\text{Th}$, conforme exemplificado na Figura 5.10 (a) e (b). O coeficiente angular destas duas curvas fornece as razões $^{230}\text{Th}/^{234}\text{U}$ e $^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$ como ressaltado nas figuras. A incerteza associada a estes coeficientes angular é que irá ser determinante na incerteza associada às idades $^{230}\text{Th}/^{234}\text{U}$ calculadas. A Tabela 5.11 apresenta as razões de atividade obtidas para cada amostra e a idade calculada segundo a equação 4. Para a amostra 10 não foi possível calcular a idade uma vez que a amostra se encontra já no equilíbrio radioativo. Para amostra 1, o segundo valor de ^{230}Th mais baixo (fração 48-100 mesh) também foi descartado, restando apenas dois valores para a estimativa da razão $^{230}\text{Th}/^{234}\text{U}$, desta forma não foi realizado um cálculo de erro para a idade desta amostra. A faixa de idade das amostras de 14,8 kanos a >350 kanos é compatível com os valores publicados na literatura para amostras de espeleotemas das cavernas de Lagoa Santa, amostradas pelo mesmo grupo que forneceu as amostras analisadas no presente trabalho. A incerteza associada às idades é elevada (15 a 20%), devido às incertezas associadas aos coeficientes angulares $^{230}\text{Th}/^{234}\text{U}$ e $^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$, que por sua vez é função do número de pontos existentes em cada curva. Uma alternativa para obter ao menos uma fração a mais no futuro seria subdividir a fração >48 mesh em duas outras.

Tabela 5.9 - Concentração de U_{nat} e Th_{nat} nas quatro classes de tamanho por amostra (valores em $\mu g g^{-1}$)

Amostra/Fração		<150	48-100	100-150	>48
Amostra 10	Unat	0,244	0,138	0,151	0,139
	Thnat	0,418	0,063	0,139	0,040
Amostra 1	Unat	0,021	0,016	0,015	0,019
	Thnat	0,039	0,027	0,015	0,018
Amostra 2	Unat	0,122	0,100	0,095	0,106
	Thnat	0,028	0,030	0,026	0,017
Amostra 3	Unat	0,432	0,432	0,452	0,457
	Thnat	0,028	0,021	0,017	0,024
Amostra 4	Unat	0,744	0,294	0,262	0,322
	Thnat	2,457	0,619	0,503	0,727

Tabela 5.10 - Concentração de ^{230}Th e ^{234}U nas quatro classes de tamanho por amostra (valores em $Bq kg^{-1}$)

Amostra/Fração		<150	48-100	100-150	>48
Amostra 10	^{230}Th	4.93±0,152	2.14±0,0685	2.17±0,0694	2.32±0,0742
	^{234}U	4.77± 0,119	2.67± 0,0667	2.83±0,0707	2.25±0,0562
Amostra 1	^{230}Th	0.229±0,0128	0.103±0,00628	<LD	0.166± 0,0101
	^{234}U	0.491±0,0176	0.449±0,0161	0.397±0,0143	0.535± 0,0193
Amostra 2	^{230}Th	<LD	0.106±0,00625	0.171± 0,00923	0.229± 0,0114
	^{234}U	3.37±0,0842	2.67±0,0667	2.64±0,0660	2.72± 0,0680
Amostra 3	^{230}Th	0.504±0,00252	0.291± 0,0166	0.543±0,0271	0.370± 0,0185
	^{234}U	9.02± 0,216	9.03± 0,216	9.59±0,230	11,2±0,269
Amostra 4	^{230}Th	7.43±0,193	2.9± 0,0928	2.71±0,0867	3.32± 0,106
	^{234}U	8.15±0,196	4.38± 0,109	3.66±0,0915	4.55±0,114

Tabela 5.11 - Razões de atividade $^{230}\text{Th}/^{234}\text{U}$ e $^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$ obtidas e a idade calculada para as amostras de espeleotema de cavernas da região de Lagoa Santa (MG), os valores entre parênteses representam a incerteza associada

Amostra	$^{230}\text{Th}/^{234}\text{U}$	$^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$	Idade (kanos)
1	0,192	$2,43 \pm 0,28$	22,7
2	$0,132 \pm 0,019$	$1,94 \pm 0,13$	$15,2 \pm 2,2$
3	$0,142 \pm 0,027$	$1,776 \pm 0,024$	$16,5 \pm 3,2$
4	$0,524 \pm 0,092$	$1,55 \pm 0,18$	76 ± 12
5	$0,843 \pm 0,065$	$1,52 \pm 0,10$	173 ± 14
6	$0,865 \pm 0,40$	$1,301 \pm 0,09$	188 ± 19
7	$0,396 \pm 0,093$	$1,49 \pm 0,15$	$53,2 \pm 6,3$
8	$0,763 \pm 0,09$	$1,32 \pm 0,10$	143 ± 16
9	$0,887 \pm 0,20$	$1,18 \pm 0,90$	210 ± 27
10	$1,01 \pm 0,17$	$1,34 \pm 0,10$	>350

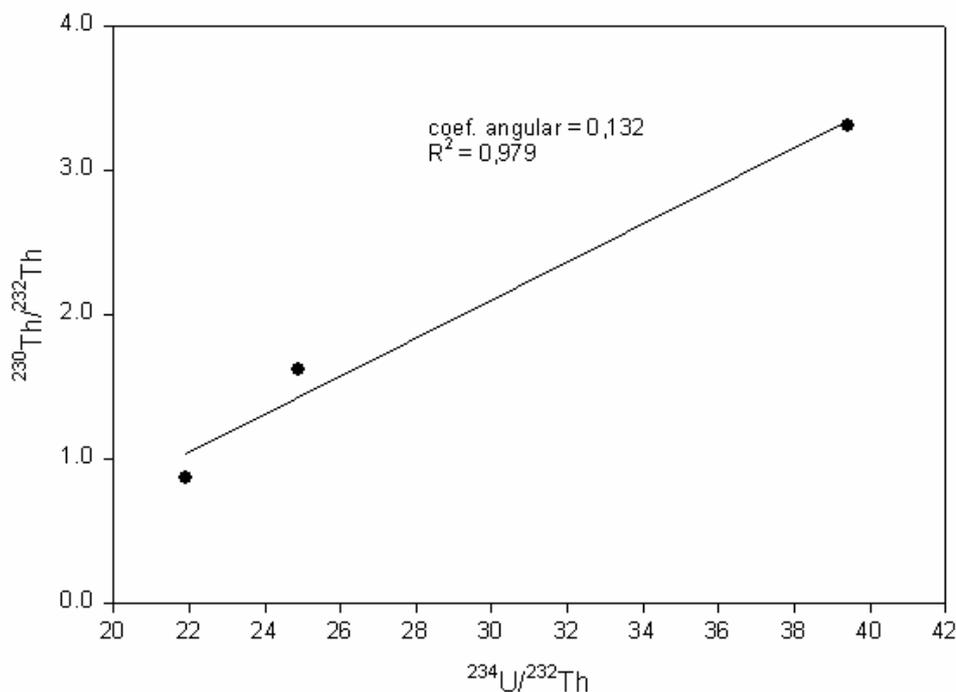


Figura 5.10 – Gráfico das razões de atividade $^{230}\text{Th}/^{232}\text{Th}$ e $^{234}\text{U}/^{232}\text{Th}$ para a amostra de espeleotema número 2.

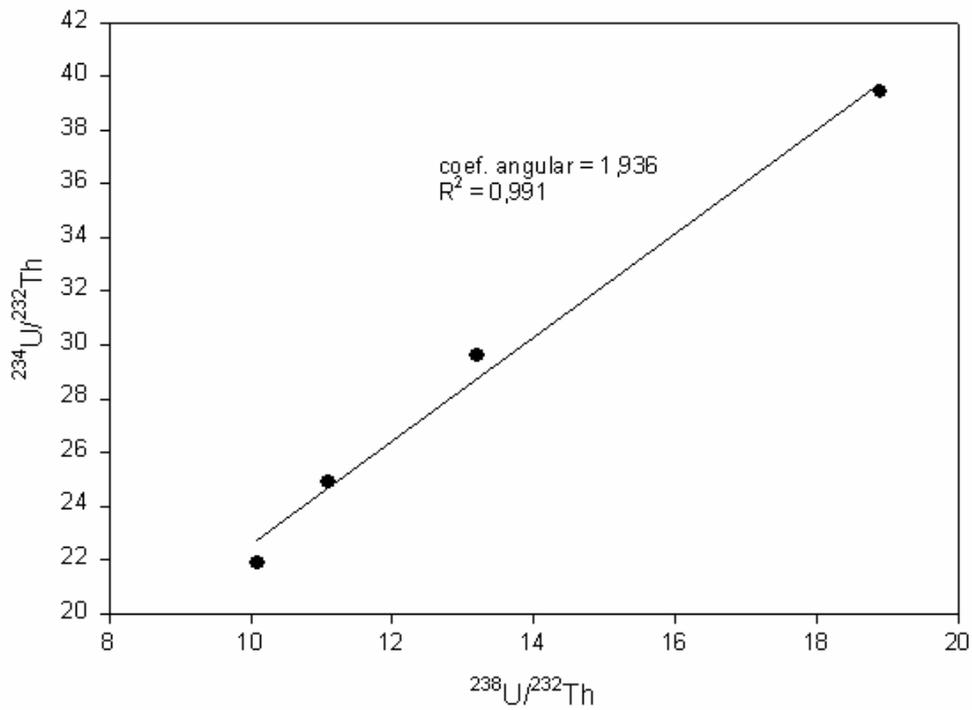


Figura 5.11 - Gráfico das razões de atividade $^{234}\text{U}/^{232}\text{Th}$ e $^{238}\text{U}/^{232}\text{Th}$ para a mostra de espeleotema número 2.

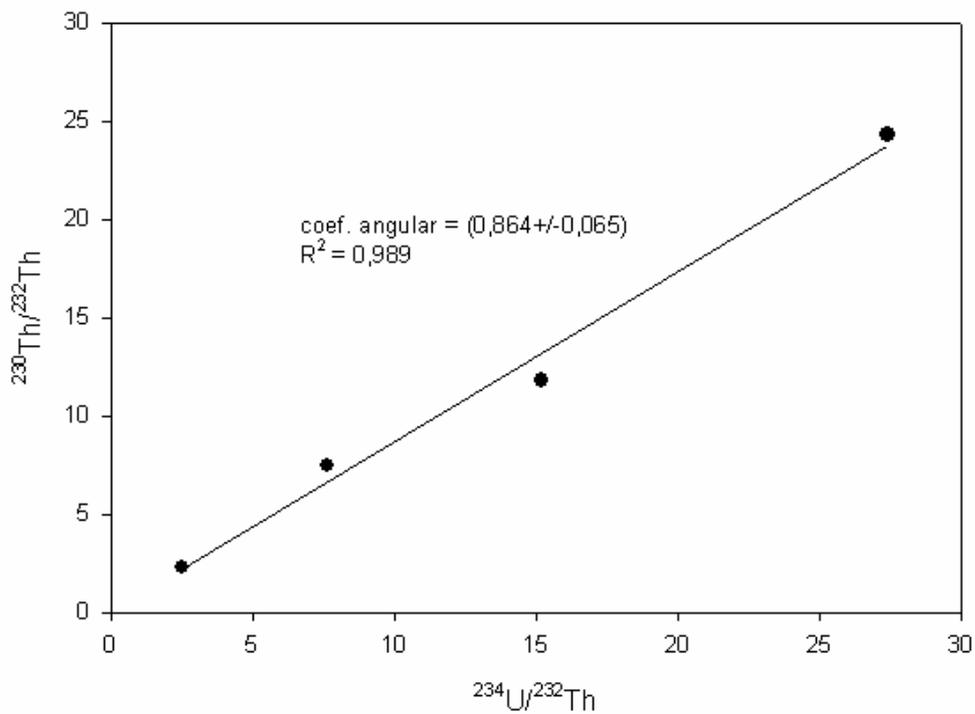


Figura 5.12 – Gráfico das razões de atividade $^{230}\text{Th}/^{232}\text{Th}$ e $^{234}\text{U}/^{232}\text{Th}$ para a mostra de espeleotema número 5.

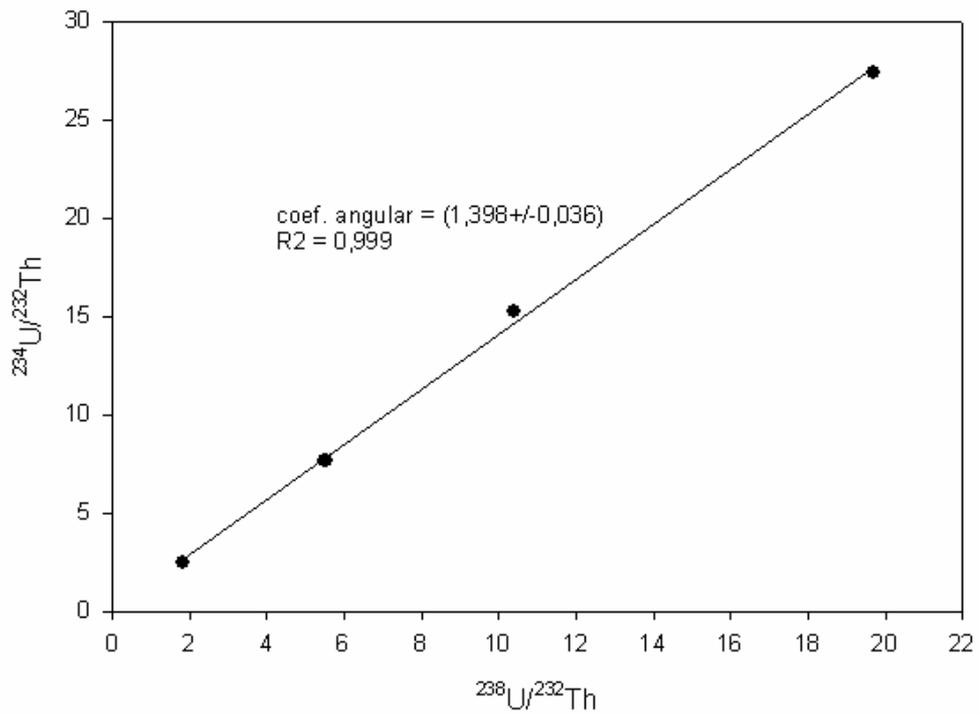


Figura 5.13 - Gráfico das razões de atividade $^{234}\text{U}/^{232}\text{Th}$ e $^{238}\text{U}/^{232}\text{Th}$ para a mostra de espeleotema número 5.

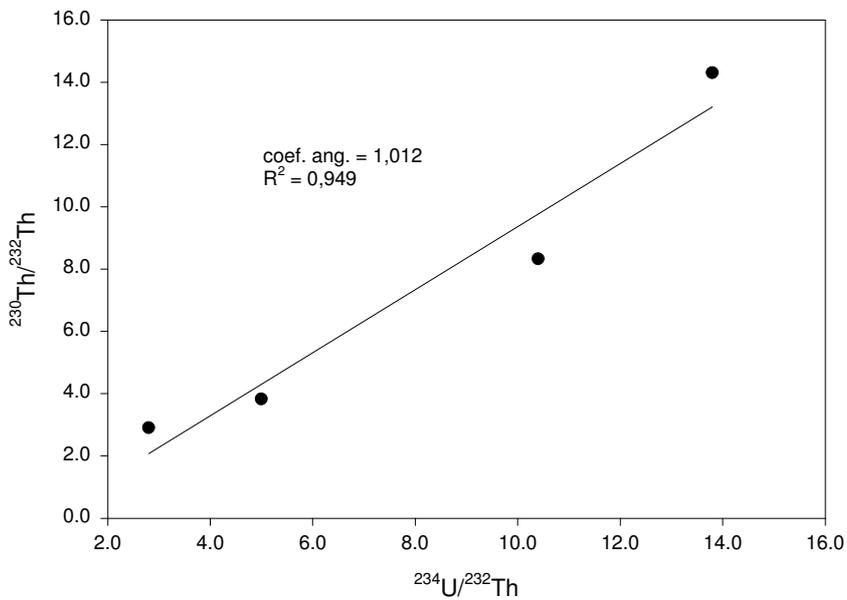


Figura 5.14 – Gráfico das razões de atividade $^{230}\text{Th}/^{232}\text{Th}$ e $^{234}\text{U}/^{232}\text{Th}$ para a mostra de espeleotema número 10.

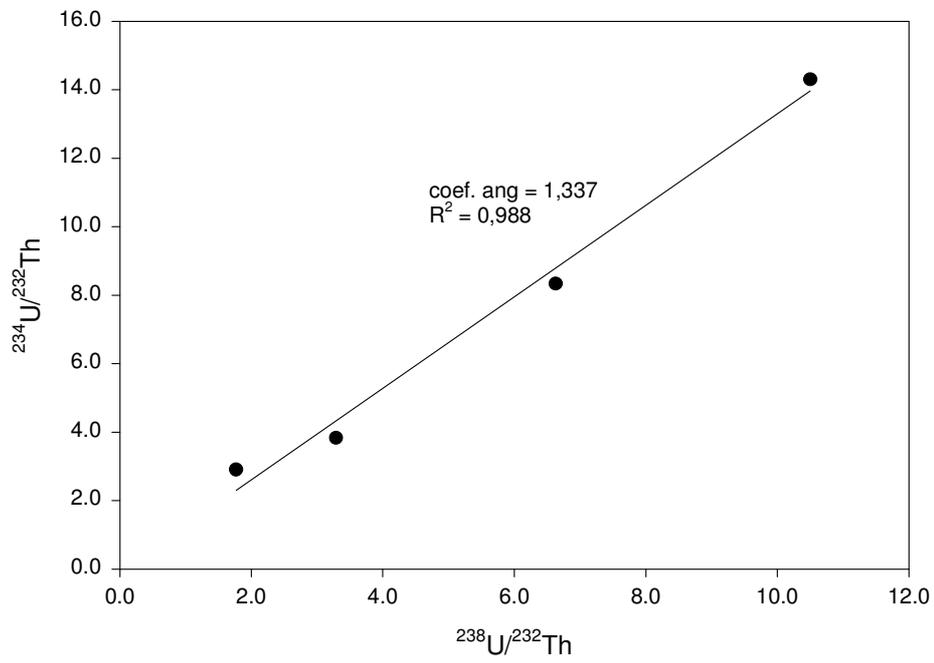


Figura 5.15 - Gráfico das razões de atividade $^{234}\text{U}/^{232}\text{Th}$ e $^{238}\text{U}/^{232}\text{Th}$ para a mostra de espeleotema número 10.