



Rosana Petinatti da Cruz

Desenvolvimento de uma metodologia para datação de corais e espeleotemas utilizando o método da razão $^{230}\text{Th}/^{234}\text{U}$, por separação cromatográfica e quantificação por espectrometria alfa e FIA-ICP-MS

Tese de Doutorado

Tese apresentada como requisito parcial para obtenção do título de Doutor pelo Programa de Pós-Graduação em Química da PUC-Rio.

Orientador: José Marcus de Oliveira Godoy

Rio de Janeiro, fevereiro de 2006



Rosana Petinatti da Cruz

**Desenvolvimento de uma metodologia para datação de
corais e espeleotemas utilizando o método da razão
 $^{230}\text{Th}/^{234}\text{U}$, por separação cromatográfica e quantificação
por espectrometria alfa e FIA-ICP-MS**

Tese apresentada como requisito parcial para obtenção do título de Doutor pelo Programa de Pós-Graduação em Química da PUC-Rio. Aprovada pela Comissão Examinadora abaixo assinada.

José Marcus de Oliveira Godoy
Orientador
PUC-Rio

Ana Cristina de Mello Ferreira
IRD

Antonio Carlos de Freitas
UERJ

Isabel Maria Neto da Silva Moreira
PUC-Rio

Sambasiva Rao Patchineelam
UFF

José Eugenio Leal
Coordenador(a) Setorial do Centro Técnico Científico - PUC-Rio

Rio de Janeiro, 23 de fevereiro de 2006

Todos os direitos reservados. É proibida a reprodução total ou parcial do trabalho sem autorização da universidade, da autora e do orientador.

Rosana Petinatti da Cruz

Mestre em Química Analítica pela Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro

Ficha Catalográfica

Cruz, Rosana Petinatti

Desenvolvimento de uma metodologia para datação de corais e espeleotemas utilizando o método da razão $^{230}\text{Th}/^{234}\text{U}$, por separação cromatográfica e quantificação por espectrometria alfa e FIA-ICP-MS / Rosana Petinatti da Cruz ; orientador: José Marcus Godoy. – Rio de Janeiro : PUC-Rio, Departamento de Química, 2005

155 f. ; 30 cm

Tese (doutorado) – Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro, Departamento de Química.

Incluí referências bibliográficas.

1. Química - Teses. 2. Coral. 3. Espeleotema. 4. Datação. 5. Série U. 6. ^{230}Th . 7. ^{234}U .

CDD: 540

À minha mãe Lucia Petinatti (in memorian), por sua força e coragem

Agradecimentos

Este trabalho teve a participação de várias pessoas e Instituições que me ajudaram direta ou indiretamente. Desejo agradecer a todos, especialmente:

- ao meu orientador Prof. Dr. José Marcus de Oliveira Godoy, pelo incentivo, sabedoria e pelo exemplo de seriedade com que se deve encarar uma pesquisa;
- a Profa. Dr^a. Isabel Maria Neto da Silva Moreira pela competência na coordenação do programa de pós-graduação da PUC/Rio;
- a Dr^a. Ana Cristina de Mello Ferreira do Instituto de Radioproteção e Dosimetria – IRD pela oportunidade de realização e execução do trabalho experimental;
- a Dr^a. Maria Luiza Godoy do Instituto de Radioproteção e Dosimetria pela realização e execução das análises no FIA-ICP-MS;
- ao Dr. Luís Beethoven Piló, pelo fornecimento de amostras e por dados adicionais pertinentes ao trabalho;
- a todos os funcionários da Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro, principalmente Fátima Almeida, Noberto, Valdete, Charles e Rodrigo, pela atenção e cuidado;
- aos técnicos da PUC/Rio Álvaro Pereira, Maurício Dupim, Rodrigo Gonçalves e pela ajuda e ensinamentos no dia a dia de laboratório e pela amizade;
- as estagiárias Julianna Martins e Monique pela amizade, excelente trabalho, paciência e dedicação;
- aos amigos Bernardo, Patrícia e Marcos pela amizade, incentivo, momentos de lazer e ajuda no decorrer desta jornada;
- as amigas, Virgínia e Ana Cristina, por terem me dado tanto apoio e incentivo para iniciar o curso aonde tive que ultrapassar tantos obstáculos;
- à amiga Maria Lúcia Guerra, pela inestimável amizade e companheirismo em momentos tão difíceis;
- um agradecimento especial ao meu marido Robson, minhas filhas Juliana e Ana Lucia e minha avó Carmela, por tolerar a minha ausência e pelo apoio incondicional nestes anos de estudo.
- ao Departamento de Química da PUC/Rio, pela admissão no programa de doutorado, ao CNPq, pela bolsa de estudos e apoio financeiro.

Resumo

Cruz, Rosana Petinatti. **Desenvolvimento de uma metodologia para a datação de corais e espeleotemas utilizando o método $^{230}\text{Th}/^{234}\text{U}$, por separação cromatográfica e quantificação por espectrometria alfa e FIA-ICP-MS.** Rio de Janeiro, 2006. 155p. Tese de Doutorado - Departamento de Química, Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro.

O presente trabalho aborda as determinações de idades de espeleotemas e corais, usando o método de desequilíbrio da série urânio, mais especificamente, o método de deficiência de filhos – daughter deficient – DD, em particular o método $^{230}\text{Th}/^{234}\text{U}$. Foram testadas diferentes metodologias empregando separação por extração cromatográfica e quantificação por espectrometria alfa e ICP-MS. Foram testados três procedimentos diferentes: separação em batelada empregando-se colunas com Tri-octil óxido de fosfina (TOPO) em sílica-gel e a coluna TRU comercializada pela Eichrom®, composta de octil-N,N,-isobutil carbamoil óxido de fosfina dissolvido em fosfato de tributila (TBP) e quantificação por espectrometria alfa; separação em batelada com os mesmos sistemas mas quantificação por ICP-MS e separação em linha (flow injection) com cartuchos de TRU e quantificação por ICP-MS. As metodologias desenvolvidas foram validadas empregando-se amostras de referência certificada, IAEA-327 (solo) tendo sido obtidas incertezas de 2% para o método empregando a separação em linha (flow injection) com cartuchos de TRU e quantificação por ICP-MS. As amostras de espeleotema analisadas foram coletadas no Carste de Lagoa Santa, MG, pelo grupo do Prof. Luis Piló (USP) e suas idades variaram de $15,2 \pm 2,2$ kanos a >350 kanos. Estes valores estão na faixa dos valores encontrados na literatura para amostras de espeleotema coletadas pelo mesmo grupo na mesma região. A amostra de coral, coletada na Bacia de Campos (RJ) era da espécie *Lophelia pertusa*, foi subdividida segundo suas ramificações (primária, secundária e terciária) e o ramo principal foi datado em $9,4 \pm 0,3$ kanos.

Palavras-chave

coral; espeleotema; datação; série U; ^{230}Th e ^{234}U

Abstract

Cruz, Rosana Petinatti. **Development of a methodology for corals and speleothems dating using the $^{230}\text{Th}/^{234}\text{U}$ method, through chromatographic separation and quantification by alpha spectrometry and FIA-ICP-MS.** Rio de Janeiro, 2006. 155p. Tese de Doutorado - Departamento de Química, Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro.

This paper discusses the age determination of speleothems and corals using Uranium-series' imbalance method, more specifically the daughter deficient method – DD, particularly the $^{230}\text{Th}/^{234}\text{U}$ method. Different methodologies were tested using chromatographic extraction separation and quantification by alpha spectrometry and ICP-MS. Three different procedures were tested: batch separation using columns with Tri-N-Octylphosphine Oxide (TOPO) in silica gel and TRU column commercialized by Eichrom® composed of octyl-N,N,-isobutyl carbamoylphosphine oxide dissolved in tri-n-butyl phosphate (TBP) and with quantification by alpha spectrometry; batch separation with the same systems, but with quantification by ICP-MS; and flow injection with TRU cartridges and qualification by ICP-MS. The methodologies developed were verified using certified reference samples, IAEA-327 (soil) with 2% imprecision rate for the method using flow injection with TRU cartridges and qualification by ICP-MS. The speleothem samples analyzed were collected at Carste de Lagoa Santa, in the state of Minas Gerais, by Prof. Luis Piló's (USP) group, and their ages varied from $15,2 \pm 2,2$ kyears to >350 kyears. These numbers are within the range found in the literature for speleothem samples collected by the same group in the same region. The coral sample, collected at Bacia de Campos (RJ), and from the *Lophelia pertusa* species, was subdivided according to its ramifications (primary, secondary and tertiary), and the main ramification dated $9,4 \pm 0,3$ kyears.

Keywords

coral; speleothem; dating; U-series; ^{230}Th e ^{234}U .

Sumário

1	Introdução	16
1.1.	Objetivo geral	18
1.2.	Objetivos específicos	18
1.3.	Justificativa	18
1.4.	Amplitude e delimitação do estudo	19
2	Fundamentos teóricos	20
2.1.	Datação radioativa	25
2.1.1.	Métodos de datação por desequilíbrio da série do urânio	29
2.1.2.	Método de deficiência de filhos – <i>daughter deficient</i> – DD	30
	Método de datação do $^{226}\text{Ra}/^{238}\text{U}$.	30
	Método de datação do $^{230}\text{Th}/^{234}\text{U}$	32
	Método de datação do $^{231}\text{Pa}/^{235}\text{U}$	34
	Método de datação do urânio-hélio	36
2.1.3.	Método de excesso de filhos – <i>daughter excess</i> - DE	36
	Método de datação do $^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$	36
	Método de datação pelo excesso- ^{230}Th	37
	Método de datação pelo excesso- ^{231}Pa	38
	Método de datação do $^{230}\text{Th}/^{232}\text{Th}$	38
	Método de datação do $^{231}\text{Pa}/^{230}\text{Th}$	40
	Método de datação do ^{234}Th	41
	Método de datação do $^{228}\text{Th}/^{232}\text{Th}$	42
	Método de datação do ^{210}Pb	42
2.1.4.	Critério para datações adequadas	43
2.1.5.	Técnicas de correção para contaminação por material detrítico	45
2.1.6.	Métodos de datação para sistemas-abertos	51
2.2.	Amostras	54
2.2.1.	Espeleotemas	54
	Espeleotema de Lagoa Santa	56

2.2.2. Corais	74
Coral <i>Lophelia pertusa</i>	75
2.3. Aspectos Teóricos e Experimentais de Extração Cromatográfica	76
2.3.1. Mecanismos de Extração dos Compostos Neutros	
Organofosforados	77
2.3.2. Tri-octil óxido de fosfina - TOPO	78
2.3.3. Óxido octofenil-N, N-di-isobutil carbamofosfina dissolvido em tri-n-butil fosfato - TRU	79
3 Revisão Bibliográfica	84
4 Metodologia	93
4.1. Origem das amostras	93
4.2. Reagentes	93
4.3. Equipamentos	94
4.4. Procedimentos	95
4.4.1. Preparação de amostra	95
4.4.2. Determinação de U e Th por espectrometria alfa	96
4.4.3. Determinação de U e Th por ICP-MS com separação “off line”	98
4.4.4. Determinação de U e Th por ICP-MS com separação “on line”	99
5 Resultados e discussão	101
5.1. Separação de U e Th por extração cromatográfica em coluna	101
5.1.1. Separação com coluna TOPO-silicagel	101
5.1.2. Separação Th e U em coluna TRU	104
5.1.3. Preparo de fontes para espectrometria alfa	108
5.1.4. Aplicação à amostra de referência certificada	110
5.2. Determinação de ^{230}Th e ^{234}U por FIA-ICP-MS	113
5.3. Determinação de U e Th por ICP-MS com separação “off line”	116
5.4. Datações pelo método $^{230}\text{Th}/^{234}\text{U}$	117
5.4.1. Coral	118
5.4.2. Espeleotemas	119
6 Conclusão	125

7 Referências Bibliográficas	127
8 Glossário	143
9 Lista de siglas e abreviaturas	154

Lista de figuras

Figura 2.1 - Eras Geológicas (O Globo, 1996).	22
Figura 2.2 - Comparação da curva teórica de crescimento para os nuclídeos ^{230}Th e ^{231}Pa . Note o efeito de 15 % de desequilíbrio entre ^{234}U e ^{238}U na curva de crescimento do ^{230}Th (Ivanovich, 1992).	33
Figura 2.3 - Variações das atividades das razões $^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$ e $^{230}\text{Th}/^{234}\text{U}$, com o tempo, em um sistema fechado sem ^{230}Th inicial (Ku, 2000).	34
Figura 2.4 - Variação das atividades das razões $^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$ e $^{231}\text{Pa}/^{230}\text{Th}$ com o tempo (Ku, 2000).	35
Figura 2.5 - diagrama isócrono de $^{230}\text{Th}/^{232}\text{Th} - ^{238}\text{U}/^{232}\text{Th}$ de cristalização magna (Ivanovich, 1992).	40
Figura 2.6 - Plotação isócrona para datação de carbonatos contaminados e os efeitos de fracionamento isotópico diferencia (Ku, 2000)	49
Figura 2.7 - Localização e hidrografia do Carste de Lagoa Santa (Viana et al., 1998).	58
Figura 2.8 - Geologia. A) localização do Carste de Lagoa Santa no esboço geológico do Cráton do São Francisco; B) mapa litoestratigráfico da APA Carste de Lagoa Santa (Berbert-Born <i>et al.</i> , 1998).	59
Figura 2.9 – A) compartimentação geomorfológica da área; B) região do maciço da Jaguará; C) “lapiás de juntas” e D) caneluras verticais (Kohler et al., 1998).	62
Figura 2.10 – Localização das cavernas e outras feições cársticas de Lagoa Santa (Berbert-Born et al, 1998)	65
Figura 2.11 - Gruta de Maquiné	66
Figura 2.12 – A) “velas da gruta Rei do Mato; B) estalagmites em Rei do Mato; C) cortina na gruta da Lapinha; D) travertino; E) agulha de gipsita (Berbert-Born et al, 1998)	67
Figura 2.13 - Aspectos do endocarste condicionados a estruturas geológicas. A) diagramas de roseta da frequência e comprimento	

acumulado de condutos subterrâneos desenvolvidos nos calcarenitos do Membro Lagoa Santa; B) conduto de seção verticalizada na gruta do Baú, conformado em pelo menos duas etapas distintas de entalhe; C) Orifícios condicionados à existência de lineação de estiramento bem definida, na gruta da Lapinha (Berbert-Born et al., 1998). 69

Figura 2.14 – Coral <i>Lophelia pertusa</i> Branchu (2005)	74
Figura 2.15 – Fósseis de coral da Bacia de Campos.	75
Figura 2.16 – Molécula de CMPO.	79
Figura 2.17 - Dependência da concentração do ácido no k para vários íons á 23-25°C na TRU-resina (Horwitz, 1993)	80
Figura 2.18 – Retenção na TRU-resina de Am em HCl (Horwitz, 1993)	81
Figura 2.19 - Efeito dos constituintes da matriz na retenção do amerício na TRU-resina em HNO ₃ 2M (Horwitz, 1993).	82
Figura 2.20 - Efeito da matriz constituinte na retenção do netúnio na TRU-resina em HNO ₃ 2M (Horwitz, 1993).	82
Figura 2.21 - Efeito do ácido oxálico no k do Np e U em HCL 1M na TRU-resina (Horwitz, 1993).	83
Figura 2.22 - Seqüência de eluição de 5 actinídeos na TRU-resina (Horwitz, 1993).	83
Figura 4.1 – Coleção de amostras da região cárstica de Sete Lagoas – MG.	93
Figura 4.2 – Fluxograma da separação U e Th utilizando a TRU-resina e posterior quantificação pela técnica de espectrometria alfa.	97
Figura 4.3 - Fluxograma da separação U e Th “off-line” e posterior quantificação pela técnica de ICP-MS.	98
Figura 4.4 - Sistema de injeção em fluxo com o trocador de amostra, mostrando também as conexões de acordo com a posição da válvula:	100
Figura 5.1 - Eluição do Th com H ₂ SO ₄ 0,3M	102
Figura 5.2 – Eluição seqüencial do Th com H ₂ SO ₄ 0,3M e U com NH ₄ F 1M.	103
Figura 5.3 - Percentagem acumulada de Th e U recuperados em função	

do volume de eluente.	104
Figura 5.4 - Eluição seqüencial de Th HCl 1,5M e U (NH ₄) ₂ C ₂ O ₄ 0,1M	106
Figura 5.5 – Porcentagem eluída em função do volume do eluente: HCL 1,0M para Th e (NH ₄) ₂ C ₂ O ₄ 0,1M para U.	107
Figura 5.6 - Espectros alfa para urânio (a) e tório (b) na amostra IAEA-327	110
Figura 5.7 - Fluxograma da separação U e Th utilizando a TRU-resina e posterior quantificação pela técnica de espectrometria alfa	112
Figura 5.8 - Cromatograma obtido após a separação de uma solução padrão contendo ²²⁹ Th e ²³⁴ U	114
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).	118
Figura 5.10 – Gráfico das razões de atividade ²³⁰ Th/ ²³² Th e ²³⁴ U/ ²³² Th para a mostra de espeleotema número 2.	121
Figura 5.11 - Gráfico das razões de atividade ²³⁴ U/ ²³² Th e ²³⁸ U/ ²³² Th para a mostra de espeleotema número 2.	122
Figura 5.12 – Gráfico das razões de atividade ²³⁰ Th/ ²³² Th e ²³⁴ U/ ²³² Th para a mostra de espeleotema número 5.	122
Figura 5.13 - Gráfico das razões de atividade ²³⁴ U/ ²³² Th e ²³⁸ U/ ²³² Th para a mostra de espeleotema número 5.	123
Figura 5.14 – Gráfico das razões de atividade ²³⁰ Th/ ²³² Th e ²³⁴ U/ ²³² Th para a mostra de espeleotema número 10.	123
Figura 5.15 - Gráfico das razões de atividade ²³⁴ U/ ²³² Th e ²³⁸ U/ ²³² Th para a mostra de espeleotema número 10.	124

Lista de tabelas

Tabela 2.1 - Eras, períodos e épocas geológicas relacionadas com sua ocorrência.(Noller, 2000).	21
Tabela 2.2 – Principais métodos radioativos e sua ocorrência no uso geológico e arqueológico (Ivanovich, <i>et al</i> 1992).	28
Tabela 4.1 - Programa para digestão utilizando o microondas DGT 100 plus	96
Tabela 4.2 - Esquema de separação U e Th	99
Tabela 4.3 - Condições de operação do ICP-MS Perkin-Elmer ELAN 6000, quando acoplado ao sistema de injeção em fluxo.	100
Tabela 5.1 - Parâmetros experimentais iniciais do estudo da separação U/Th em coluna TOPO-silicagel	102
Tabela 5.2 - Parâmetros experimentais do estudo da separação U/Th em coluna TOPO-silicagel – Estudo da eluição do Th e do U	103
Tabela 5.3 - Percentagens de Th e U recuperados nas diversas frações obtidas	104
Tabela 5.4 - Parâmetros experimentais do estudo da separação U/Th em coluna TRU- Eichrom® – Estudo da eluição do Th e do U	106
Tabela 5.5 - Percentagens de Th e U recuperados nas diversas frações obtidas	108
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} .	111
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)	115
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)	116
Tabela 5.9 - Concentração de U_{nat} e Th_{nat} nas quatro classes de tamanho por amostra (valores em $\mu\text{g g}^{-1}$)	120
Tabela 5.10 - Concentração de ^{230}Th e ^{234}U nas quatro classes de	

tamanho por amostra (valores em Bq kg ⁻¹)	120
Tabela 5.11 - Razões de atividade ²³⁰ Th/ ²³⁴ U e ²³⁴ U/ ²³⁸ 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	121