

1 Introdução

Dentre os vários métodos de datação científica, os mais utilizados são os elementos radioativos, há uma gama enorme de métodos baseados, de uma forma ou de outra, na radioatividade. Neste trabalho será abordado o método de desequilíbrio da série do urânio que abrange um espectro de técnicas envolvendo diferentes nuclídeos. Este desequilíbrio pode ser dividido em dois grupos distintos: métodos baseados na acumulação de produtos de decaimento do urânio (ou método de deficiência de filhos – *daughter deficient* - DD); e métodos baseados no decaimento sem apoio de nuclídeos intermediários nas séries (ou método de excesso de filhos – *daughter excess* - DE). No caso deste último grupo, o nuclídeo filho está inicialmente presente em excesso quando comparado a seus pais, e, a amostra é datada pela medida do decaimento deste excesso, desde a formação da amostra. No caso do primeiro grupo, os nuclídeos filhos estão inicialmente ausentes, ocorrendo seu incremento, no decorrer do tempo, e em algum subsequente tempo, a idade do depósito pode ser determinada a partir da extensão do crescimento do filho, tendendo ao equilíbrio secular com seus pais. Dentro deste grupo de métodos está a datação de carbonato por $^{230}\text{Th}/^{234}\text{U}$, que será utilizado neste trabalho.

A água natural contém urânio dissolvido como íon uranil (UO_2^{++}), que forma complexo com a espécie iônica carbonato, assim, o urânio é transportado dentro da solução, enquanto, que em contraste, o Th é bastante insolúvel, pois o alto potencial iônico deste íon lhe fornece fácil hidrólise e rápida precipitação. Portanto, uma forma mineral autógena de uma solução aquosa pode conter U (normalmente níveis de $\mu\text{g L}^{-1}$), mas nada de Th. Se o mineral atua em um sistema fechado subsequente a formação, com respeito a estes nuclídeos, então sua idade pode ser calculada através da extensão de crescimento do ^{230}Th , como será descrito subsequente.

Nas amostras a serem datadas (espeleotemas e corais), tanto o ^{234}U como seu produto de decaimento, ^{230}Th , estão associados à fase do carbonato, os

métodos analíticos empregados partem sempre de uma lixiviação ácida ou de uma dissolução total, seguida de uma separação química por cromatografia de extração e medição em espectrometria alfa, ICP-MS com quadrupolo ou espectrômetros de massa com setor magnético e ionização térmica (TIMS).

Normalmente, tanto o ^{230}Th como o ^{234}U são determinados por espectrometria alfa que possui a vantagem do baixo custo (US\$ 5 mil), entretanto, a grande dificuldade associada ao método está nos longos tempos de contagem e na incerteza associada aos teores de ^{230}Th e de ^{234}U . Por esta razão, a utilização da espectrometria de massa para este tipo de aplicação vem crescendo nos últimos anos, em particular, a espectrometria de massa com ionização térmica (TIMS).

O emprego do TIMS, apesar de sua elevada precisão e exatidão (0,01%), implica numa separação química do urânio e tório e no preparo de fontes eletro-depositadas em filamentos, sendo assim, é recomendado para este tipo de análise um laboratório classe 100, tornando seu emprego altamente especializado e oneroso, pois o custo atual do equipamento é cerca de US\$ 600 mil.

Como alternativa ao TIMS, dados da literatura (Aronne 2001) demonstram que, os espectrômetros de massa do tipo ICP-MS com quadrupolo, podem ser uma alternativa viável. As vantagens do ICP-MS com quadrupolo são: o custo (US\$ 300 mil) e poder-se trabalhar tanto com amostras na forma líquida como sólida (LA-ICP-MS), simplificando, ou mesmo eliminando, o tratamento químico da amostra. Para as determinações de ^{230}Th e ^{234}U é mais conveniente trabalhar com as amostras na forma líquida, possibilitando uma pré-concentração destes radionuclídeos.

Na separação química, colunas cromatográficas para separação de actínídeos baseadas na cromatografia de extração vêm sendo comercializadas nos últimos anos, tanto para separação em batelada como para sistemas de injeção em fluxo. Desta forma, o presente trabalho visa à otimização da separação de U e Th, empregando-se tais colunas, inicialmente, em batelada para aplicação na espectrometria alfa e, posteriormente, em fluxo visando o acoplamento ao ICP-MS.

1.1. Objetivo geral

Validação da metodologia para datação de corais e espeleotemas usando o método $^{230}\text{Th}/^{234}\text{U}$.

1.2. Objetivos específicos

1. Testes em colunas cromatográficas de vidro usando TOPO-sílica gel e TRU-resina (Eichrom®) para determinação da metodologia mais viável de separação dos radionuclídeos.

2. Determinação dos radionuclídeos, após separação por cromatografia, usando espectrometria α e ICP-MS.

3. Acoplamento de colunas cromatográficas comercializadas por Eichrom usando TRU-resina por injeção em fluxo (FIA) ICP-MS para determinação da metodologia mais viável de determinações dos radionuclídeos.

4. Aplicação da metodologia desenvolvida em amostras de corais e espeleotemas para calcular as idades correspondentes, através do método $^{230}\text{Th}/^{234}\text{U}$.

1.3. Justificativa

A necessidade de um laboratório que determine a idade de uma amostra, no caso, corais provenientes da Bacia de Campos e espeleotemas provenientes dos sítios arqueológicos de Lagoa Santa, é de suma importância, auxiliando estudos na área geológica, histórica e principalmente arqueológica. Este trabalho visa suprir uma demanda proveniente de instituições e centros de pesquisa, que enviam suas amostras para serem datadas em laboratórios no exterior ou para outros Estados.

A coleta das amostras de corais foi realizada pelo CENPES na Bacia de Campos, e das amostras de espeleotemas foi realizada por Luis B. Pilo (USP) na região de Lagoa Santa - MG que apresenta grande concentração de cavernas, tendo uma importância muito grande no estudo e reconstrução dos episódios geomórficos quaternários.

1.4. Amplitude e delimitação do estudo

A proposta delineada foi de determinar a atividade de urânio e tório, por espectrometria α e ICP-MS precedido de pré-concentração cromatográfica, especificamente, em corais e espeleotemas, para posteriormente, com os dados obtidos, calcular-se a idade quaternária.