

2 Fundamentos teóricos

Da mesma forma que o historiador faz a reconstituição da história da humanidade, a geologia histórica, que é um ramo da ciência geológica, faz a reconstituição da história da Terra. Para o historiador fazer a reconstituição da história do homem, ele se baseia nas fontes históricas como os objetos, os documentos e ruínas de aldeias e cidades. Para o geólogo realizar a reconstituição da história da Terra, ele se baseia nos estudos das rochas e dos fósseis. O estudo das rochas possibilitou ao geólogo conhecer: a Antigüidade da Terra, calculada através do estudo das rochas radioativas, utilizando, por exemplo, o urânio; os climas de épocas passadas, existentes em várias partes da Terra; os terremotos e vulcanismos do passado; as distribuições dos continentes e oceanos à superfície da Terra e suas variações através do tempo geológico.

Os estudos dos fósseis, que deixaram suas marcas nas rochas sedimentares da crosta terrestre, permitem também saber do passado da Terra. Por exemplo, as espécies animais e vegetais que existiram em épocas passadas e as variações do clima, pois cada animal ou vegetal apresenta um tipo de estrutura para cada tipo de clima. Baseados nesses elementos, rochas e fósseis, os geólogos admitem que a Terra se formou há cerca de 5 bilhões de anos. A existência da Terra também pode ser dividida em várias etapas (tabela 2.1). A cada uma das etapas ou divisões da história da Terra os estudiosos deram o nome de era geológica (figura 2.1).

Tabela 2.1 - Eras, períodos e épocas geológicas relacionadas com sua ocorrência.(Noller, 2000).

ERAS	PERÍODOS	ÉPOCAS	INÍCIO (Ma)
		Holoceno	0,005
	Quaternário	Pleistoceno	2,5
Cenozóico		Plioceno	07,0
		Mioceno	26,0
	Terciário	Oligoceno	38,0
		Eoceno	54,0
		Paleoceno	65,0
Mesozóico		Cretáceo	136,0
	Jurássico		190,0
	Triássico		250,0
Paleozóico		Permiano	280,0
		Carbonífero	325,0
		Mississipiano	345,0
	Devoniano		395,0
		Siluriano	430,0
		Ordoviciano	500,0
		Cambriano	570,0
Proterozóico	Pré-cambriano		4.600,0

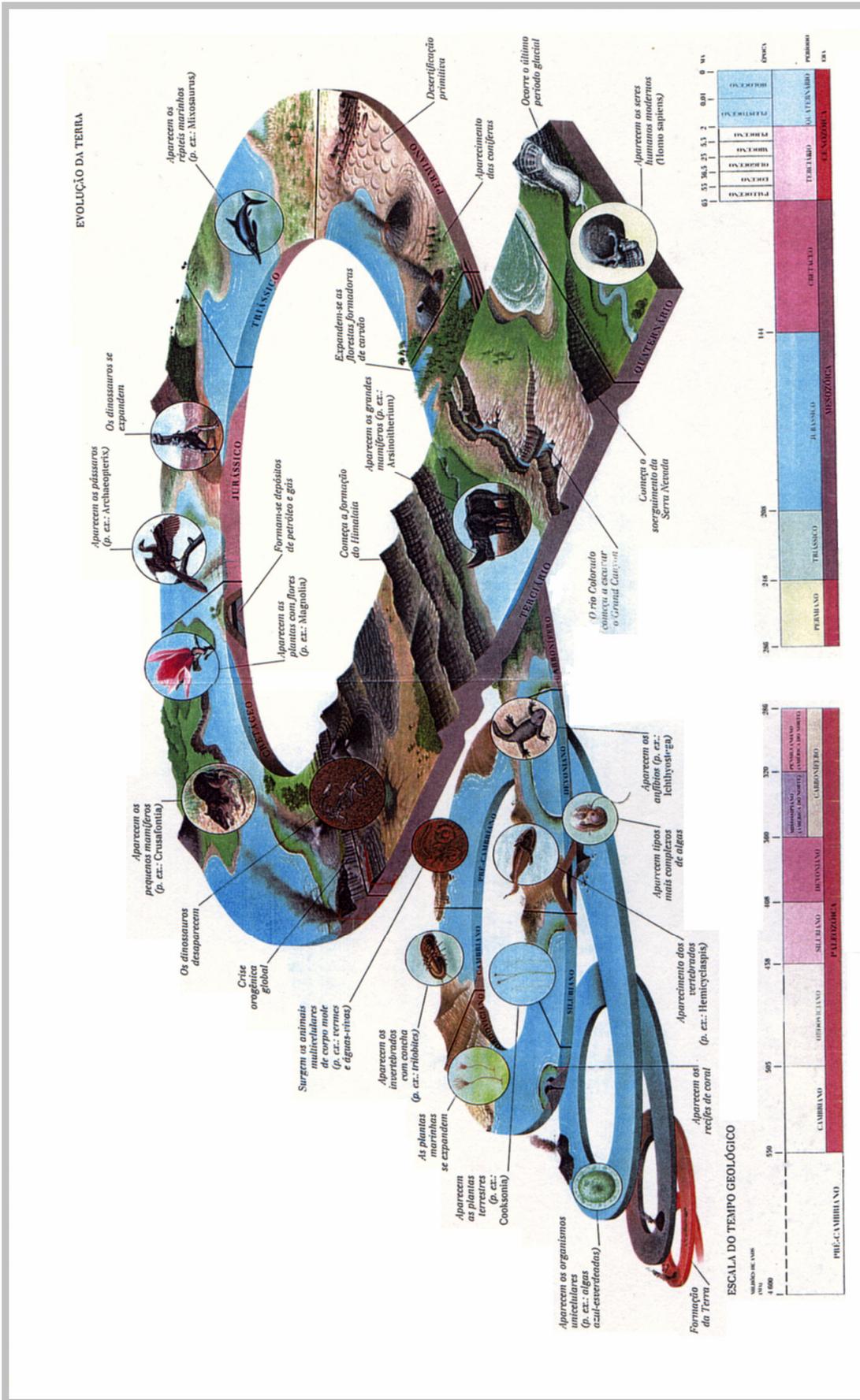


Figura 2.1 - Eras Geológicas (O Globo, 1996).

Conhecendo-se as divisões, podem-se destacar os principais eventos de cada Era. A Proterozóica também chamada de Era Primitiva ou Era Pré-Cambriana foi a mais antiga e mais vasta divisão do tempo geológico, seu nome deriva do grego *proteros* que equivale a primeiro e *zoe* que equivale a vida. O seu início não é ainda definitivamente conhecido, ultrapassando, entretanto, a casa dos quatro bilhões de anos (estimativa baseada na radioatividade); o seu término deu-se aproximadamente há 500 milhões de anos. Designam-se comumente como pré-cambrianos os terrenos formados durante essa era. Constituem-se de rochas metamórficas (gnaiesses, xistos) intensamente dobradas e falhadas e rochas ígneas (granitos). A sua importância econômica é muito grande, porque nos terrenos desta Era estão as maiores reservas de ferro conhecidas, manganês, ouro, cobre, níquel, prata, pedras preciosas, material de construção, entre outros. Os terrenos pré-cambrianos distribuem-se largamente pelo mundo, sendo as suas áreas de ocorrência maiores chamadas "escudos". Na Austrália constituem o Escudo Australiano; na África, o Escudo Etiópico; na Ásia, o Escudo Angárico; na Europa, o Escudo Báltico; e, na América do Sul formam dois escudos principais: o Escudo Guianense, ao norte do Rio Amazonas, e o Escudo Brasileiro, ao sul daquele rio. Fósseis de idade pré-cambriana são comparativamente raros: estruturas possivelmente originadas por algas (*Collenia*) e moldes de medusas.

Seguido a era Primitiva vem o Paleozóico também chamado de Era Primária. A sua duração foi de aproximadamente 380 milhões de anos. Embora a vida já se achasse presente na Era Proterozóica, é nos terrenos mais antigos da Era Paleozóica que os vestígios de organismos se mostram mais abundante. De acordo com os dados paleontológicos, no cambriano achavam-se presentes todos os grandes grupos de invertebrados. As formas ancestrais da fauna cambriana são desconhecidas ou porque o elevado metamorfismo e os dobramentos a que foram sujeitas as rochas da Era Proterozóica destruíram, ou porque a erosão apagou grande parte dessa documentação antes da deposição dos sedimentos cambrianos. Os animais do início da Era Paleozóica viveram predominantemente em ambiente marinho: graptólitos, trilobites, moluscos, briozoários, braquiópodes, equinodermos, e corais. Os peixes surgiram no Ordoviciano, nas águas doces. As plantas terrestres mais antigas conhecidas datam do Siluriano (Austrália). No Carbonífero e também no Permiano constituíram grandes florestas das quais se

originaram carvões em várias partes do mundo. Os insetos mais antigos datam do Devoniano. Os anfíbios surgiram no Devoniano e os répteis no Carbonífero. Angiospermas, aves mamíferos apareceram mais tarde, na Era Mesozóica.

Mesozóica também chamada de Era Secundária penúltima das Eras em que se divide a história da Terra. Conhecida como a Idade dos Répteis ou Idade dos Amonides, pela importância que esses dois grupos atingiram durante os 140 milhões de anos da sua duração. O nome vem do grego *mesos* que significa meio, e *zoé* que indica vida, isto é, vida intermediária. Dos répteis mesozóicos os dinossauros são os mais conhecidos. Atingiram tamanhos gigantescos e se extinguiram no fim da Era Mesozóica. No Brasil, os terrenos mesozóicos cobrem vastas áreas do interior do país, ocorrendo principalmente no nordeste. No início da Era Mesozóica, o clima foi árido, originando-se vasto deserto com deposição abundante de áreas eólicas.

O princípio da Era Cenozóica marca a abertura do capítulo mais recente da história da Terra. O nome desta era provém de duas palavras gregas que significavam vida recente. Durante a Era Cenozóica, que principiou há cerca de 60 milhões de anos, a face da Terra assumiu sua forma atual. A vida animal transformou-se lentamente no que hoje se conhece, porque nela se desenvolveu o ser humano. A Era Cenozóica divide-se em dois períodos principais, dos quais o mais antigo, denominado Período Terciário, e o Período Quaternário. Durante todo o Período Terciário houve muita atividade vulcânica e formaram-se os grandes maciços montanhosos do mundo, como os Andes, os Alpes e o Himalaia. Ela foi marcada pelo aparecimento de 28 ordens de mamíferos, 16 das quais ainda vivem. No Paleoceno e no Eoceno viveram mamíferos de tipo arcaico que no fim do Eoceno e no Oligoceno foram substituídos, exceto na América do Sul, pelos ancestrais dos mamíferos modernos. No decorrer de milhões e milhões de anos deu-se a modernização das faunas que culminou na produção de mamíferos adiantados, especializados, do mundo moderno. Os processos que conduziram à elaboração das faunas modernas datam do Período Quaternário mais precisamente do Pleistoceno e do pós-Pleistoceno. Distingue-se a fauna atual da fauna do Pleistoceno, principalmente pelo empobrecimento, advindo da extinção de várias formas. A América do Sul achava-se unida à América do Norte no início da Era Cenozóica; tal união manteve-se interrompida durante grande parte dessa era, isso

explica certas peculiaridades faunísticas do nosso continente. Por outro lado, a América do Norte manteve ligação com a Ásia através da região de Bering (hoje interrompida pelo Estreito de Bering) durante grande parte da Era Cenozóica, o que explica o porquê da homogeneidade faunística da América do Norte, Ásia Setentrional e Europa.

No Pleistoceno, também chamado época Glacial ou Idade do Gelo, ocorreu uma vasta glaciação no hemisfério norte. Glaciação de muito menores proporções deu-se também no hemisfério sul. Datam do Pleistoceno os mais antigos restos do homem (cerca de 450.000 anos). Inúmeras localidades brasileiras forneceram ossadas de mamíferos pleistocênicos. Os achados mais famosos são os das grutas de Minas Gerais, pacientemente pesquisados por Peter Lund no século passado.

A Era Cenozóica, mais precisamente o período quaternário será de extrema importância neste trabalho, pois as amostras do Carste de Lagoa Santa provavelmente são referentes a este período. Diferentes métodos de datação podem ser utilizados para datar estes períodos, dentre eles destacam-se a datação radioativa que abrange os métodos isotópicos e radiométricos.

2.1 Datação radioativa

Dentre os vários métodos de datação científica, os mais utilizados são os “relógios radioativos”. Ao passo que os outros métodos dependem dos processos de envelhecimento, que podem atuar mais rápido ou mais lentamente, sob diferentes condições ambientais, tais como mudanças de temperatura. As taxas de desintegrações radioativas não são afetadas por condições externas extremas. Entretanto, alguns eventos passados, poderiam ter alterado os níveis de radioatividade ambiental, como por exemplo, a separação e o deslocamento dos continentes que perturbou o globo terrestre, provocando erupções vulcânicas, bloqueando a luz solar e modificando a atmosfera, acarretando um intenso e variável fluxo dos elementos constituintes, durante um intervalo de tempo geológico relativamente curto, da ordem de 10.000 a 100.000 anos. Tais eventos perturbadores poderiam alterar os níveis de radioatividade ambiental, distorcendo

assim os resultados dos relógios radioativos, e estes eventos devem ser observados nas determinações abrangendo determinados períodos.

O principal objetivo da geocronologia é classificar a história da terra de acordo com a duração e a seqüência dos eventos envolvidos. As rochas territoriais são consideradas uma das principais matrizes desta história, pois através de medidas físicas precisas pode-se estimar a idade absoluta de rochas e fósseis. Estas determinações tornaram-se possíveis com a utilização do decaimento radioativo. A determinação da idade absoluta é baseada no fato de que um determinado radionuclídeo decai a uma determinada taxa formando um “relógio geológico”. Em princípio qualquer radionuclídeo pode ser utilizado como um relógio radioativo, desde que, se conheça sua constante de decaimento e sua duração (seu tempo de meia-vida) seja útil cronologicamente.

Uma síntese dos principais métodos de datação radioativa é apresentada na tabela 2.2. Os métodos listados podem ser subdivididos em três grupos básicos. O primeiro grupo envolve decréscimo de um radionuclídeo de um nível inicial, ou um acúmulo preferencial de um dos filhos produzidos (são os métodos de datação do U/Pb, Th/Pb, K/Ar, Rb/Sr, I/Xe, Re/Os, $^4\text{He}/\text{U}$, ^{14}C , ^{10}Be , ^{26}Al , ^{32}Si , ^{36}Cl e ^{41}Ca). O segundo grupo é baseado na medida do grau de restauração do equilíbrio radioativo nas séries de decaimento, alcançado após uma perturbação externa (método de datação da série de urânio). O terceiro grupo envolve os efeitos provocados por radioatividade na amostra, devido à radioatividade ambiental que se assume ser aproximadamente constante com o tempo (por exemplo, termoluminescência). A determinação da idade usando o primeiro e o segundo grupo depende da precisão das medidas e das concentrações dos nuclídeos envolvidos, já o terceiro grupo depende da confiança integrada do processo. Em todos os casos certas suposições devem ser feitas sobre as condições iniciais, tais como, se o sistema permanece fechado e alguns aspectos da história geológica. Para o uso dos relógios radiométricos muitos critérios devem ser satisfeitos antes de determinado método ser considerado útil como um “cronômetro geológico”: primeiro deve-se conhecer com exatidão a constante de decaimento (ou meia-vida) do radionuclídeo: segundo, a amostra analisada deve ser representativa do sistema geológico do qual a idade é desejada: terceiro, em alguns casos, produtos intermediários de decaimento e produtos finais devem estar presentes quando o sistema foi formado, ou quantidades iniciais presentes devem ser levadas em

consideração no cálculo da idade; e finalmente deve-se considerar o ganho ou perda do nuclídeo pai ou filho que podem ter ocorrido no sistema desde o tempo de sua formação.

Os limites de datação dos “relógios radiométricos” dependem da meia-vida, da sensibilidade analítica e da quantidade relativa dos radionuclídeos presentes no sistema geológico. Além dos métodos radiométricos (método isotópico e radiogênico) outros métodos de determinação da idade podem abranger o período quaternário, serão abordados e comparados ao utilizado neste trabalho.

Tabela 2.2 – Principais métodos radioativos e sua ocorrência no uso geológico e arqueológico (Ivanovich, *et al* 1992).

Método	Descrição	T _{1/2}	Faixa datável	Matérias datáveis
U/Pb Th/Pb	²³⁸ U/ ²⁰⁶ Pb ²³⁵ U/ ²⁰⁷ Pb ²³² Th/ ²⁰⁸ Pb (²⁰⁷ Pb/ ²⁰⁶ Pb)	4,5 x 10 ⁹ 0,71 x 10 ⁹ 13,9 x 10 ⁹	de 10 ⁷ anos à idade da terra	Zircônio, monazita, rochas ígneas, rochas metamórficas, rochas sedimentares.
K/Ar	⁴⁰ K/ ³⁹ Ar	1,31 x 10 ⁹	de 10 ⁵ anos à idade da terra	Rochas ou minerais com K, aplicável para rochas vulcânicas (pedra-pome)
Rb/Sr	⁸⁷ Rb/ ⁸⁷ Sr idades minerais análise isocrômica	47,0 x 10 ⁹ 48,5 x 10 ⁹ 50,0 x 10 ⁹	de 10 ⁷ anos à idade da terra	Rochas ou minerais com Rb, como biotita, moscovita e granito.
I/Xe	¹²⁹ I decaindo para ¹²⁹ Xe	16,4 x 10 ⁶	até 10 ⁸ anos	Meteorito e material lunar
Re/Os	¹⁸⁷ Re decaindo para ¹⁸⁷ Os	43 x 10 ⁶	até 10 ⁸ anos	Minerais de terras raras e meteoritos
¹⁰ Be	Decaimento beta e espectrometria de massa	1,5 x 10 ⁶	até 10 ⁷ anos	Sedimentos do fundo do mar e depósitos de ferro- manganês
¹⁴ C	Decaimento beta do ¹⁴ C e espectrometria de massa	5730	até 4 x 10 ⁴ anos	Madeira, carvão, turfa, grão, tecido, osso, pano, cocha e travertine.
²⁶ Al	Decaimento positron e espectrometria de massa	7,3 x 10 ⁵	até 3 x 10 ⁶ anos	Depósitos do fundo do mar
³² Si	Decaimento beta	100	até 10 ³ anos	Sedimentos oceânicos siliciosos
³⁶ Cl	Decaimento beta e espectrometria de massa	3,1 x 10 ⁵	até 10 ⁶ anos	Sedimentos argilosos de Cl, espeleotemas, eventos geológicos (errático e glacial)
⁴¹ Ca	Decaimento beta e espectrometria de massa	1,3 x 10 ⁵	5 x 10 ⁵ anos	Depósitos de Ca, rochas soterradas e ossos .
U-série	²³⁰ Th/ ²³⁴ U ²³¹ Pa/ ²³⁵ U, etc.	7,5 x 10 ⁴ 3,4 x 10 ⁴	3,5 x 10 ⁵ 2 x 10 ⁵ anos	Corais, espeleotemas, ossos, dentes, depósitos do mar e conchas.
⁴ He/U			Alcance 0 - 10 ⁵ anos	Corais, águas subterrâneas e fósseis.
Fission track	Fissão espontânea do ²³⁸ U	10 ⁻¹⁶	de 6 meses a idade da terra	Vidro, apatita, zircônio, feldspato, mica, etc.
Termolumi- nescência	Integração da radiação alfa, beta e gama		< 1 M anos	Sílex

2.1.1

Métodos de datação por desequilíbrio da série do urânio

Os métodos de datação fundamentados no desequilíbrio da série do urânio servem como referências geocronológicas para estimar a idade. Estes métodos são baseados na medida do urânio (^{238}U e ^{235}U), tório (^{232}Th) e outros radionuclídeos filhos membros das três séries de decaimento radioativo de ocorrência natural. Das três séries de decaimento, a do ^{232}Th é a que apresenta menor valor geocronológico, devido ao fato do tempo de meia-vida de todos os seus filhos intermediários ser relativamente pequeno.

Em qualquer material geológico de ocorrência natural que permanece inalterado por muitos milhões de anos e contém urânio, poderá estabelecer-se um estado de equilíbrio secular entre os nuclídeos pais e filhos das séries de decaimento radioativo. Entretanto, as combinações de fatores nucleares, físicos e químicos através de processos como, fusão parcial, transporte, deposição, solubilidade, entre outros, podem provocar separações dos nuclídeos membros das séries, rompendo este equilíbrio. Se não diagnosticada mudanças ou outros mecanismos de ocorrência migratória depois da formação inicial do depósito, então este estado de desequilíbrio poderá determinar as idades dos eventos originais através da medida da extensão que o sistema de radionuclídeo retorna ao estado de equilíbrio secular. Por exemplo, quando um depósito sedimentar é formado, vários processos geoquímicos iniciam um estado de desequilíbrio entre nuclídeos pais e filhos presentes no sistema. Se os isótopos se desenvolverem em um sistema fechado desde a formação do depósito, é possível determinar a idade de formação deste depósito medindo-se a extensão com que o sistema radioativo retorna ao estado de equilíbrio secular.

No estudo do desequilíbrio da série de decaimento do urânio há um amplo 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 de nuclídeos intermediários das séries (ou método de excesso de filhos– *daughter excess* - DE). No caso do primeiro grupo, os nuclídeos filhos estão inicialmente ausentes, ocorrendo seu incremento

no decorrer do tempo com o restabelecimento do equilíbrio, assim, no período de formação, um nuclídeo pai pode ser depositado livre de seus filhos ou com deficiência de filhos de extensão conhecida. Em algum tempo subsequente, a idade do depósito pode ser determinada a partir da extensão do crescimento do filho dentro do equilíbrio secular com seus pais. Exemplos deste grupo de métodos de datação é datação de carbonato por $^{230}\text{Th}/^{234}\text{U}$ e $^{231}\text{Pa}/^{235}\text{U}$.

No método de excesso de filho (DE), o nuclídeo filho está inicialmente presente em excesso quando comparado a seus pais, e a amostra é datada pela medida de decaimento deste excesso desde a formação da amostra. O método é baseado no fato que os produtos de urânio são altamente solúveis, enquanto tório (^{230}Th) e outros nuclídeos são praticamente insolúveis em águas naturais, sendo co-precipitados juntos de outros sais, ocorrendo assim, um acúmulo no leito dos lagos e mares, ficando então, o urânio em solução. Isto funciona como uma separação seletiva ou fracionamento, havendo, portanto, um acúmulo nos sedimentos da quantidade de tório e outros nuclídeos, e deficiência na quantidade de urânio, assim o método baseia-se no acúmulo preferencial de um dos produtos de decaimento das séries do urânio ou do tório em um determinado compartimento ambiental. Este excesso do radionuclídeo decai segundo a expressão $e^{-\lambda t}$, sendo, portanto, sua variação uma medida direta da idade da amostra. Como exemplo deste grupo pode-se citar datação de sedimentos do fundo do mar por ^{230}Th , ^{231}Pa e ^{210}Pb .

2.1.2

Método de deficiência de filhos – *daughter deficient* – DD

Método de datação do $^{226}\text{Ra}/^{238}\text{U}$.

Historicamente é o primeiro método de datação baseado na deficiência de filhos, ou seja, a datação é realizada através do acúmulo dos produtos de decaimento do urânio que está em desequilíbrio na série. Este método é muito utilizado para a datação de minerais de urânio através do acúmulo de rádio. Khlapin (1926) mostrou que a acumulação do rádio é controlada pelo acúmulo de seu pai ^{230}Th (Eq.1), e pode-se utilizar a equação simplificada do crescimento do ^{230}Th (Eq. 2).

$${}^{226}\text{Ra}/{}^{238}\text{U} = 1 - \frac{\lambda_{226}}{\lambda_{226} - \lambda_{230}} e^{-\lambda_{230} t} + \frac{\lambda_{230}}{\lambda_{226} - \lambda_{230}} e^{-\lambda_{226} t} \quad (1)$$

$${}^{230}\text{Th}/{}^{238}\text{U} = 1 - e^{-\lambda_{230} t} \quad (2)$$

Nas equações acima assume-se que o ${}^{234}\text{U}$ está em equilíbrio secular com seu pai ${}^{238}\text{U}$ (a atividade da razão ${}^{234}\text{U}/{}^{238}\text{U}$ é unitária), entretanto, Cherdyntsev (1955) descobriu que a atividade da razão ${}^{234}\text{U}/{}^{238}\text{U}$ na maioria das águas territoriais não era unitária invalidando a equação 2. Posteriormente, uma equação mais complexa (Eq. 3) foi estabelecida por Kaufman (1971).

Este método é limitado como ferramenta para datação, pois seu alcance é apenas 10ka. Além disso, a suposição de que a amostra começou com zero de ${}^{226}\text{Ra}$ no tempo original de deposição do urânio é potencialmente inválida porque em alguns aspectos a geoquímica do rádio é similar a do urânio.

A descoberta do desequilíbrio entre ${}^{234}\text{U}$ e ${}^{238}\text{U}$ na água natural e os avanços feitos nas determinações de ${}^{230}\text{Th}$ e ${}^{231}\text{Pa}$ direcionou trabalhos para o acúmulo destes nuclídeos, principalmente do ${}^{230}\text{Th}$.

$${}^{226}\text{Ra}/{}^{238}\text{U} = \frac{{}^{230}\text{Th}/{}^{238}\text{U} - \frac{\lambda_{230}}{\lambda_{226} - \lambda_{230}} (e^{-\lambda_{230} t} - e^{-\lambda_{226} t}) - \{ {}^{234}\text{U}/{}^{238}\text{U} - 1 \}}{\lambda_{226} - \lambda_{230}}$$

$$X \left(\frac{\lambda_{230} - \lambda_{230} e^{-\lambda_{230} t}}{(\lambda_{230} - \lambda_{234})(\lambda_{226} - \lambda_{234})} - \frac{\lambda_{230} - \lambda_{234} e^{-\lambda_{234} t}}{(\lambda_{230} - \lambda_{234})(\lambda_{226} - \lambda_{234})} - \frac{\lambda_{226} - \lambda_{230} e^{-\lambda_{226} t}}{(\lambda_{230} - \lambda_{234})(\lambda_{226} - \lambda_{230})} \right)$$

(3)

Método de datação do $^{230}\text{Th}/^{234}\text{U}$

Em sistemas aquosos naturais oxidantes o urânio encontra-se dissolvido como íon uranil (UO_2^{++}), que forma complexos com espécies iônicas, como carbonatos e sulfatos. Assim, urânio é transportado na solução, enquanto, que em contraste, Th e Pa são bastante insolúveis, pois o alto potencial iônico destes íons lhes fornece fácil hidrolização e rápida precipitação fora da solução. Conclui-se que, em uma forma mineral autógena de uma solução aquosa pode conter algum urânio (normalmente níveis de $\mu\text{g L}^{-1}$), mas nada de Th ou Pa. Se o mineral atua em um sistema fechado, subsequente a sua formação, com respeito a estes nuclídeos, então, a idade pode ser calculada através da extensão de crescimento do ^{230}Th , como descrito a seguir ou através da extensão do crescimento do Pa.

Quando a amostra não contém ^{230}Th no instante de sua formação, então em qualquer instante posterior, a razão $^{230}\text{Th}/^{234}\text{U}$ pode ser obtida através da equação 4. O último termo desta equação representa o decaimento do excesso de ^{234}U , geralmente presente dentro de minerais precipitados de água natural. O efeito deste excesso de ^{234}U na curva teórica de crescimento do ^{230}Th e ^{231}Pa é mostrado na figura 2.2 para o caso de 15 % de excesso de ^{234}U encontrado na água do mar. Em águas continentais, a atividade da razão $^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$ pode ser reportada tão alto quanto 30 e não menor que 3 (Ivanovich *et al*, 1992).

$$^{230}\text{Th}/^{234}\text{U} = \frac{1 - e^{-\lambda_{230} t}}{^{234}\text{U}/^{238}\text{U}} + \left(1 - \frac{1}{^{234}\text{U}/^{238}\text{U}} \right) \frac{\lambda_{230}}{\lambda_{230} - \lambda_{234}} [1 - e^{-(\lambda_{230} - \lambda_{234}) t}]$$

(4)

A solução gráfica para esta equação 4 é mostrada na figura 2.2, que corresponde a uma plotação isócrona, onde as linhas verticais são isócronas (linhas de idades constante obtidas da equação 4 com diferentes atividades da razão $^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$) e as linhas horizontais mostram a mudança nas atividades das razões dos nuclídeos com aumento de idade para diferentes atividades de

$^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$. Isto ilustra a relação entre as atividades das razões $^{230}\text{Th}/^{234}\text{U}$ e $^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$ para um sistema fechado de variação inicial da razão $^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$. Na prática, o alcance da datação por este método é por volta de 350 ka, entretanto, com o avanço da sensibilidade analítica da técnica de espectrometria de massa, a datação com $^{230}\text{Th}/^{234}\text{U}$ tem se mostrado no limite de 100 a 6×10^5 anos dentro de condições ideais. (Ku, 1998)

A figura 2.3 mostra que em um alcance menor que 3×10^4 anos, a relação entre a atividade da razão $^{230}\text{Th}/^{234}\text{U}$ e a idade, é independente da razão da atividade $^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$ na amostra. Neste alcance, a equação 4 é reduzida para a forma da equação 5 e representa uma boa aproximação.

$$^{230}\text{Th}/^{234}\text{U} = 1 - e^{-\lambda_{230} t} \quad (5)$$

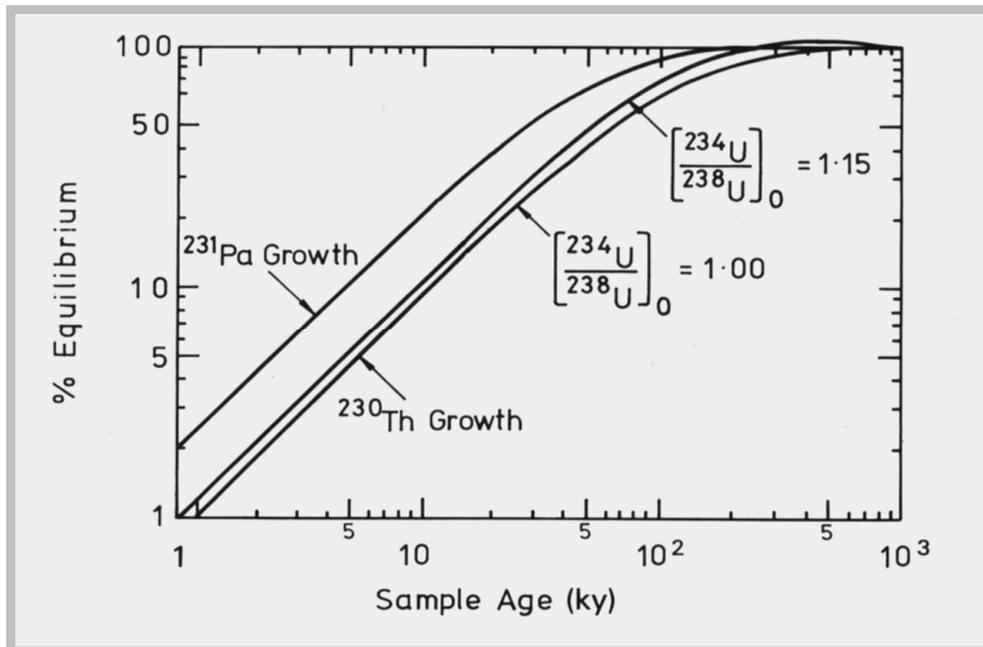


Figura 2.2 - Comparação da curva teórica de crescimento para os nuclídeos ^{230}Th e ^{231}Pa . Note o efeito de 15 % de desequilíbrio entre ^{234}U e ^{238}U na curva de crescimento do ^{230}Th (Ivanovich, 1992).

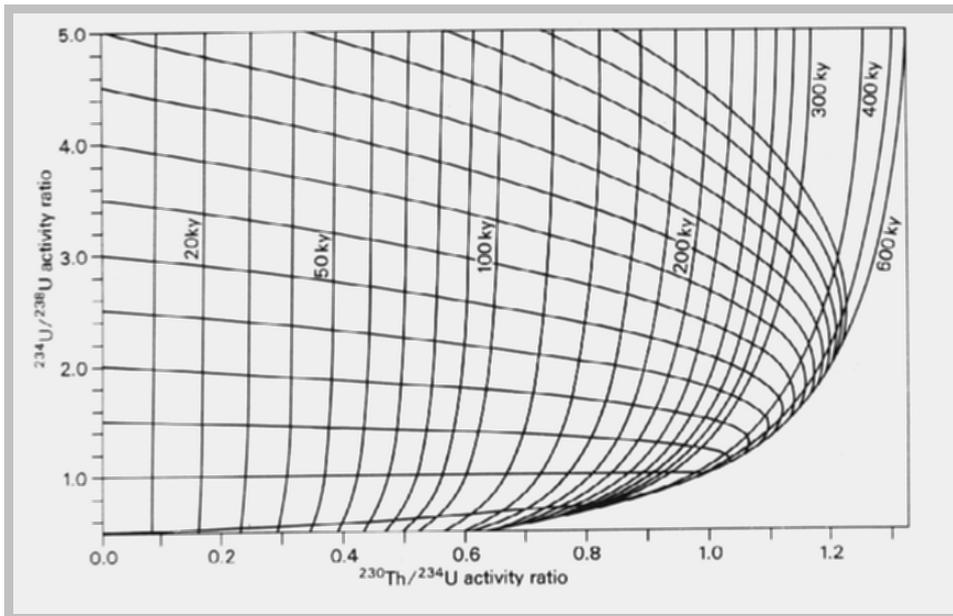


Figura 2.3 - Variações das atividades das razões $^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$ e $^{230}\text{Th}/^{234}\text{U}$, com o tempo, em um sistema fechado sem ^{230}Th inicial (Ku, 2000).

Método de datação do $^{231}\text{Pa}/^{235}\text{U}$

O uso do desequilíbrio entre ^{235}U e ^{231}Pa para datação é bastante limitado, a razão ocorre por dois fatores, primeiro, a baixa abundância destes nuclídeos faz com que sua determinação seja mais difícil que a do ^{238}U , ^{234}U e ^{230}Th , segundo, diferente do Th com dois isótopos de meia-vida longa (^{232}Th e ^{230}Th), ^{231}Pa é o único isótopo protactínio de meia-vida longa.

O método de datação do $^{231}\text{Pa}/^{235}\text{U}$ é baseado no decaimento do ^{235}U para ^{231}Pa . A relação entre ^{231}Pa e seu avô ^{235}U é simples porque a meia-vida do nuclídeo intermediário ^{231}Th ($t_{1/2} = 25,6$ horas) é bastante pequena, se este for considerado sempre em equilíbrio secular com seus pais. Assim a relação da idade é:

$$^{231}\text{Pa}/^{235}\text{U} = 1 - e^{-\lambda_{231} t}$$

(6)

A atividade do ^{235}U é usualmente calculada da atividade do ^{238}U porque a razão da atividade $^{235}\text{U}/^{238}\text{U}$ na natureza é considerada constante (1/21, 7) e ^{231}Pa é medido diretamente ou indiretamente pelo monitoramento de um ou de dois de

seus filhos, ^{227}Ac ou ^{227}Th , que deve estar em equilíbrio secular com ^{231}Pa . O método do $^{231}\text{Pa}/^{235}\text{U}$ apresenta um alcance de até 200 ka.

Combinando as equações 4 e 6 pode-se, calcular a atividade da razão $^{231}\text{Pa}/^{230}\text{Th}$ através da equação:

$$^{231}\text{Pa}/^{230}\text{Th} = \frac{1 - e^{-\lambda_{231} t}}{21,7 [(1 - e^{-\lambda_{230} t}) + (^{234}\text{U}/^{238}\text{U} - 1) \frac{\lambda_{230}}{\lambda_{230} - \lambda_{234}} (1 - e^{-(\lambda_{230} - \lambda_{234}) t})]}$$

(7)

A figura 2.4 representa uma solução gráfica da equação 7, onde as linhas contínuas são representações isócronas de diferentes idades, como indicado em milhares de anos, e as linhas pontilhadas representam as mudanças das razões de atividades com o tempo para razões iniciais de $^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$ diferentes. O gráfico demonstra com clareza que o alcance da idade na forma desta equação é por volta de 300 ka. Este método tem a vantagem de ser relativamente insensível para a perda ou adição do urânio na amostra, especialmente se tal ocorrência foi recente, e o urânio adicionado for similar à razão $^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$. Na prática a razão $^{231}\text{Pa}/^{230}\text{Th}$ pode ser medida na amostra por espectrometria alfa, da razão do $^{227}\text{Th}/^{230}\text{Th}$ (Gascoyne, 1985).

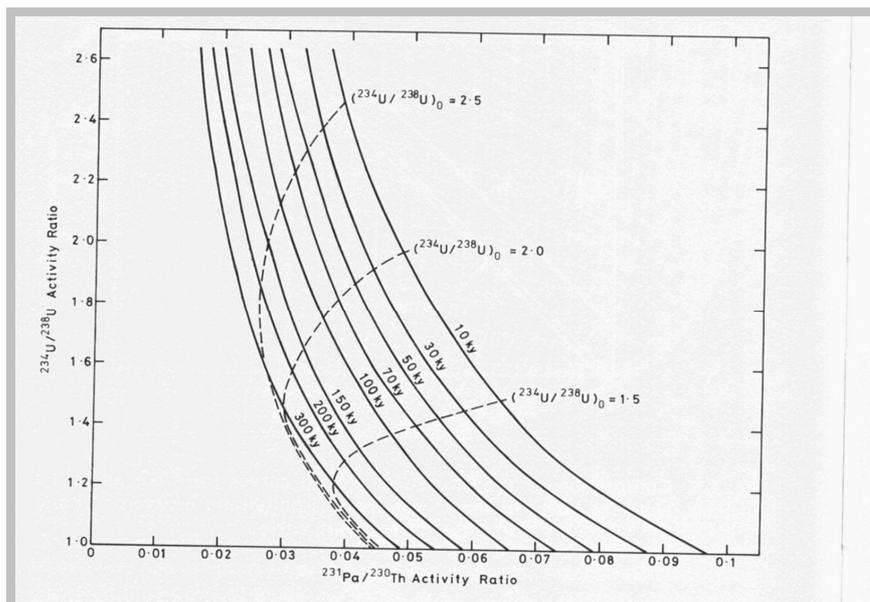


Figura 2.4 - Variação das atividades das razões $^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$ e $^{231}\text{Pa}/^{230}\text{Th}$ com o tempo (Ku, 2000).

Método de datação do urânio-hélio

O método de datação do urânio-hélio não é estritamente uma técnica de datação por desequilíbrio da série de urânio, ele representa um acúmulo associado com a série do urânio e com um alcance de datação de no mínimo 10^6 a. A produção do hélio, derivada do decaimento alfa dos nuclídeos nas séries de decaimento, foi reconhecida como um método de datação de eventos geológicos, onde partículas alfas são identificadas como um núcleo de hélio, entretanto, o hélio pode migrar para fora dos minerais de urânio e tório, gerando incertezas nas idades baseadas na suposição de ele estar totalmente retido. Assim nos casos de discrepância nas idades entre urânio - hélio com outros métodos de datação, é, usualmente, assumido que baixas idades é devida à perda do hélio por difusão.

2.1.3

Método de excesso de filhos – *daughter excess* - DE

Em diferentes sistemas geológicos, observa-se uma acumulação de produtos de decaimento da série de urânio em separado de seus radionuclídeos pai. Este excesso decai segundo a equação geral de decaimento (eq.8), desta forma:

$$C = C_0 e^{-\lambda t} \quad (8)$$

onde, C_0 é o excesso inicial no tempo de deposição, e C o excesso medido no tempo t . A equação 8 é válida quando a atividade do nuclídeo pai é considerada constante (sendo razoável esta aproximação porque a meia-vida do nuclídeo pai é quase sempre muito maior que dos seus filhos em excesso). Evidentemente, que a quantidade desconhecida na equação 8 é o valor de C_0 , que depende diretamente do conhecimento ambiente particular da amostra.

Método de datação do $^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$

O decaimento do excesso de ^{234}U tendendo ao equilíbrio secular com ^{238}U é descrito pela equação 9, que é derivada da lei de radioatividade onde $(^{234}\text{U}/^{238}\text{U})_t$

e $(^{234}\text{U}/^{238}\text{U})_0$ são as atividades presente e inicial, respectivamente. A equação 9 pode ser derivada da equação 8, se o excesso presente e inicial do ^{234}U é inicialmente igual para C e C_0 .

$$[(^{234}\text{U}/^{238}\text{U})_t - 1] = [(^{234}\text{U}/^{238}\text{U})_0 - 1] e^{-\lambda_{234} t} \quad (9)$$

Em princípio, este método deve datar amostras Pleistocênicas é o principal problema é a inerente dificuldade associada com o estabelecimento do valor do excesso inicial do ^{234}U (C_0). Isto não é inesperado, considerando a variabilidade da razão de atividade $^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$ nas águas terrestres. Geralmente, não é confiável que uma suposição sobre a razão inicial $^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$ pode ser feita, assim limitando a aplicabilidade do método. Algumas notáveis exceções existem em ambientes terrestre e marinho. No primeiro caso, espeleotemas podem, em algumas condições muito favoráveis, serem datados uma vez que a razão $^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$ constante, é estabilizada para um grupo de amostras acima do comprimento de um espécime. Winograd et al (1988) obteve datas concordantes de $^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$ e $^{230}\text{Th}/^{234}\text{U}$, por outro lado, Harmon et al (1978) observou que razões $^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$ freqüentemente mudam depois de interrupções no crescimento do espeleotemas. A situação é mais favorável no ambiente marinho, onde a atividade da razão $^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$ é uniforme (1,14) na água do mar (Ku et al, 1998). Assim corais fósseis inalterados têm sido datados com sucesso usando o método de datação $^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$.

Método de datação pelo excesso- ^{230}Th

Historicamente este método foi usado primeiro por Piggot e Urry (1939,1942) que mediam ^{226}Ra em sedimentos como um índice de ^{230}Th . Assumindo uma taxa de sedimentação s (cm ano^{-1}) constante, a idade t e a profundidade x (cm) estão relacionadas por $t = x/s$. Substituindo esta expressão por t na equação 8, tem-se:

$$\ln C = \ln C_0 - (\lambda_{230} / s) x \quad (10)$$

Para obter C na equação 10 (o excesso- ^{230}Th) é medida a atividade do ^{234}U e subtraída da medida da atividade ^{230}Th (excesso- $^{230}\text{Th} = ^{230}\text{Th} - ^{234}\text{U}$).

Método de datação pelo excesso- ^{231}Pa

Este método é também baseado no decaimento do excesso do ^{231}Pa nos testemunho de sedimento e nódulos de manganês. O método pode ser útil como uma técnica complementar para o método do ^{230}Th , embora ambos os métodos estejam sujeitos a limitações.

Historicamente, Sackett et al (1965) usaram um conceito diferente na interpretação dos dados do ^{231}Pa . Eles assumiram que taxas de deposição do ^{231}Pa foram constantes para uma dada área do fundo do oceano. Então, pela medida do total de excesso- ^{231}Pa no testemunho, a idade pode ser calculada pela modificação da equação 10, que resulta na equação 11, onde n é o excesso- ^{231}Pa abaixo da profundidade da idade t, e n_1 representa o total de excesso- ^{231}Pa no testemunho.

$$t = - \ln (n/n_1) / \lambda_{231}$$

(11)

O método depende da validação da suposição de que a taxa de deposição do ^{231}Pa é constante.

Método de datação do $^{230}\text{Th}/^{232}\text{Th}$

Em um esforço para minimizar as limitações associadas com o método de datação excesso de ^{230}Th , Picciotto e Wilgain (1954) sugeriram usar as atividades da razão $^{230}\text{Th}/^{232}\text{Th}$ para C e C_0 na equação 8, ao invés do excesso- ^{230}Th por sedimento total. A razão desta substituição é que a atividade do ^{232}Th deve fornecer uma medida da atividade inicial do ^{230}Th em um sedimento, pois existe identificação química entre estes núclídeos. Embora, o ^{230}Th e ^{232}Th sendo quimicamente similares, suas trajetórias em um ambiente marinho são diferentes, o primeiro é produzido no oceano, enquanto que o segundo, é, principalmente, uma parte integral do material detrítico carregado para o fundo do oceano.

Em rochas ígneas a razão $^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$ é normalmente unitária enquanto ^{238}U e ^{235}U estão em desequilíbrio com seus filhos ^{230}Th , ^{231}Pa , ^{226}Ra e ^{210}Pb . Essas rochas têm sido datadas usando a relação de desequilíbrio do $^{230}\text{Th}/^{238}\text{U}$ (^{230}Th pode estar deficiente ou em excesso em respeito à ^{238}U). A suposição básica deste conceito é que as variações das fases mineralógicas ou solidificações magmáticas herdem diferentes taxas de urânio-tório (portanto $^{230}\text{Th}/^{234}\text{U}$), mas possuem idênticas atividades da razão $^{230}\text{Th}/^{232}\text{Th}$ e $^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$. Logo, se um mineral atuou como um sistema fechado por um tempo t , seguido de sua cristalização, suas atividades das razões $^{230}\text{Th}/^{232}\text{Th}$ devem ser obtida, pela equação 12, onde $^{230}\text{Th}_0$ é a atividade inicial do ^{230}Th no tempo de cristalização do magma.

$$^{230}\text{Th}/^{232}\text{Th} = (^{230}\text{Th}_0/^{232}\text{Th}) e^{-\lambda_{230} t} + (^{238}\text{U}/^{232}\text{Th}) (1 - e^{-\lambda_{230} t}) \quad (12)$$

As duas incógnitas da equação 12, $^{230}\text{Th}_0/^{232}\text{Th}$ e t , pode ser determinada unicamente para dois ou mais minerais de origem comum, podendo ser expresso analiticamente para dois minerais A e B pertencendo à mesma rocha, como se segue:

$$t = \left(\lambda_{230} \ln \left\{ 1 - \frac{\left(\frac{^{230}\text{Th}/^{232}\text{Th}}{^{238}\text{U}/^{232}\text{Th}} \right)_A - \left(\frac{^{230}\text{Th}/^{232}\text{Th}}{^{238}\text{U}/^{232}\text{Th}} \right)_B}{\left(\frac{^{238}\text{U}/^{232}\text{Th}}{^{238}\text{U}/^{232}\text{Th}} \right)_A - \left(\frac{^{238}\text{U}/^{232}\text{Th}}{^{238}\text{U}/^{232}\text{Th}} \right)_B} \right\} \right)^{-1} \quad (13)$$

Assim a exatidão da medida da idade depende da fração urânio-tório entre os dois minerais. Um exemplo de uma solução gráfica da equação 13 é dado na figura 2.5, onde é mostrado um esquema de um diagrama isócrono do $^{230}\text{Th}/^{232}\text{Th}$ – $^{238}\text{U}/^{232}\text{U}$ com a evolução inicial de cristalização homogênea de magma, em $y=0$, o sistema cristaliza três fases, a, b e c, depois é interrompido e ficou isotopicamente fechado. Minerais da mesma idade de formação em uma rocha

formam uma linha reta (isócronas) com inclinações $(1 - e^{-\lambda_{230} t})$, e $^{230}\text{Th}/^{232}\text{Th}$ e interceptação do eixo em $(^{230}\text{Th}/^{233}\text{Th}) e^{\lambda_{230} t}$.

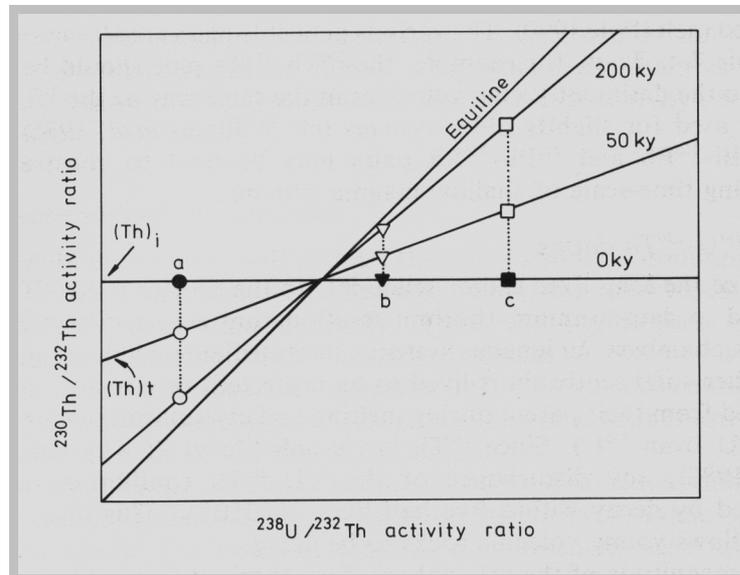


Figura 2.5 - diagrama isócrono de $^{230}\text{Th}/^{232}\text{Th} - ^{238}\text{U}/^{232}\text{Th}$ de cristalização magna (Ivanovich, 1992).

Método de datação do $^{231}\text{Pa}/^{230}\text{Th}$

O princípio inicial do método de datação do $^{231}\text{Pa}/^{230}\text{Th}$ é baseado no pequeno tempo de permanência destes nuclídeos na água do mar, comparada com suas respectivas meias-vidas. Como a abundância de seus pais ^{238}U , ^{234}U e ^{235}U , no oceano é relativamente constante, e contribuições dos rios de ^{231}Pa e ^{230}Th é desprezível, a razão $^{231}\text{Pa}/^{230}\text{Th}$ adicionada ao sedimento em um sistema fechado é esperado ser 1/11 (ou 0,091) não ocorrendo fracionamento das duas espécies durante precipitação. Por analogia com a equação 8, a idade de um sedimento com a medida da razão $(\text{excesso-}^{231}\text{Pa}/\text{excesso-}^{230}\text{Th})_t$ são expressas através da equação 14, onde $(\text{excesso-}^{231}\text{Pa} / \text{excesso-}^{230}\text{Th})_0$ é a taxa do excesso de dois nuclídeos em um sedimento depositado recentemente, tendo sido calculado o valor de 0,091. O excesso do valor do ^{231}Pa e ^{230}Th é dado através do excesso- $^{231}\text{Pa} = ^{231}\text{Pa} - ^{235}\text{U}$, e excesso- $^{230}\text{Th} = ^{230}\text{Th} - ^{234}\text{U}$, respectivamente.

$$(\text{excesso } ^{231}\text{Pa} / \text{excesso } ^{230}\text{Th})_t = (\text{excesso } ^{231}\text{Pa} / \text{excesso } ^{230}\text{Th})_0 e^{-(\lambda_{230} - \lambda_{231}) t}$$

(14)

Em princípio a razão do $(\text{excesso } ^{231}\text{Pa} / \text{excesso } ^{230}\text{Th})_t$ na equação 14 é uma função somente de t , e assim, existe independente das variações das condições oceânicas. Isto deve decrescer de acordo com uma média da meia-vida de $6,2 \times 10^4$ a. Este método de datação deve ser aplicado por volta de $1,5 \times 10^5$ a, dependendo da razão de sedimentação, entretanto, muitos autores têm documentado substanciais desvios do valor calculado de 0,091 para $(\text{excesso } ^{231}\text{Pa} / \text{excesso } ^{230}\text{Th})_0$, implicando que a suposição básica do não fracionamento entre ^{231}Pa e ^{230}Th é inválida. Por outro lado, a equação 10 normalmente produz resultados compatíveis para excesso de ^{231}Pa e ^{230}Th medidos em sedimentos do fundo do mar, as razões de $(\text{excesso } ^{231}\text{Pa} / \text{excesso } ^{230}\text{Th})$ podem ser plotada ou através da equação 10, produzindo assim médias de taxa de sedimentação, ou através da equação 14 por substituição do valor 0,091 pela medida da razão $(\text{excesso } ^{231}\text{Pa} / \text{excesso } ^{230}\text{Th})_0$. Esta forma conceitual é preferida, pois a taxa inicial não pode ser esperada como constante.

Método de datação do ^{234}Th

O ^{234}Th é formado em águas do mar e continentais pelo decaimento imediato de seu pai, ^{238}U . Em comum com outros isótopos de tório, este nuclídeo é absorvido rapidamente no material particulado depois do decaimento do ^{238}U . Em ambientes marinhos rasos encontra-se ^{234}Th em excesso no sedimento, apesar de sua curta meia-vida. As taxas de sedimentações mais rápidas encontradas em regimes de água-rasas podem ser obtidas através da aplicação da equação 10, substituindo-se a λ_{230} pela constante de decaimento do ^{234}Th .

Método de datação do $^{228}\text{Th}/^{232}\text{Th}$

A atividade da razão $^{228}\text{Th}/^{232}\text{Th}$ varia entre 5 e 30 (com média em torno de 15) (Ku, 1976). Nas águas do oceano, apenas uma pequena proporção da medida do ^{228}Th deriva do ^{232}Th presente na água, o restante deriva da entrada do ^{228}Ra para a água através do sedimento. A existência de desequilíbrio entre os dois núclídeos observadas em ambiente lacustres sugere a possibilidade da datação do sedimento usando a equação 8. Devido à meia-vida curta do ^{228}Th (1,9 a), o alcance do método se estende apenas até aproximadamente 10 a. E, devido à relativa mobilidade do ^{228}Ra , o ^{228}Th frequentemente tem sido encontrado em deficiência, ao invés de excesso, com relação ao ^{232}Th rendendo ao método um uso bastante limitado.

Método de datação do ^{210}Pb

O método de datação por ^{210}Pb tem sido aplicado nas medidas de taxas de sedimentação em lagos, estuários e sedimentos da costa marinha. A isolamento do ^{210}Pb (tempo de meia-vida = 22,3 a) é atribuída ao seu precursor, ^{222}Rn , que escapa da superfície da terra para a atmosfera. A maioria do ^{222}Rn permanece na atmosfera onde decai para ^{210}Pb , o tempo de residência do ^{210}Pb é estimado de dias ao alcance de um mês, antes de ser removido por precipitação seca ou úmida. Este fluxo atmosférico do excesso de ^{210}Pb deve permanecer constante para uma dada localidade.

A idade de sedimentação pode ser calculada usando a equação 8 da atividade sem apoio de ^{210}Pb (excesso- $^{210}\text{Pb} = ^{210}\text{Pb} - ^{226}\text{Ra}$ assumindo que ^{210}Pb e ^{222}Rn estão no núcleo). Dois cálculos diferentes da idade podem ser sugeridos dependendo da escolha de duas suposições básicas; concentração inicial constante ou taxa de suprimento constante.

O primeiro método assume que o excesso inicial de ^{210}Pb permanece constante com o tempo em uma localização particular. Então, a diferença na idade entre a superfície e uma dada camada de sedimento é obtida através da equação 15, onde (excesso ^{210}Pb)₀ e (excesso ^{210}Pb)_n são os excessos de atividade do Pb nas duas posições no testemunho, λ_{210} é a constante de decaimento do ^{210}Pb (0,03114/a).

$$t_n = \ln [(\text{excesso } ^{210}\text{Pb})_0 / (\text{excesso } ^{210}\text{Pb})_n] \lambda_{210} \quad (15)$$

Quando a taxa de acumulação é constante ao longo do tempo, então a equação 10 é aplicada, resultando na equação 16, onde M é a profundidade da massa em gramas do material seco por centímetro quadrado, e R é a taxa de acumulação do sedimento em gramas do material por centímetro quadrado por ano.

$$\ln (^{210}\text{Pb})_n = \ln (^{210}\text{Pb})_0 - (\lambda_{210}/R) M \quad (16)$$

O segundo método assume que o fluxo do suprimento do excesso- ^{210}Pb para o sedimento é constante com o tempo para uma localização particular, assim, similar à equação 11, a idade t para uma profundidade horizontal n é calculada através da equação 17, onde $\sum(\text{excesso } ^{210}\text{Pb})_n$ é a atividade total do excesso (dpm cm^{-2}) do ^{210}Pb da superfície para a profundidade n , e n_t é o total de excesso ^{210}Pb sobre o núcleo em uma deposição horizontal muito mais velha que 100a.

$$\sum(\text{excesso } ^{210}\text{Pb})_n = n (1 - e^{-\lambda_{210} t}) \quad (17)$$

O conceito mais utilizado é o primeiro, baseado na concentração inicial constante. Obviamente, que quando a taxa de sedimentação é constante os dois métodos devem alcançar resultados idênticos.

2.1.4 Critério para datações adequadas

Em princípio todos os métodos de datação radiométricos devem ser baseados em um conjunto de suposições, e critérios para sua validação devem ser formulados. No caso do método de datação por desequilíbrio de série do urânio, a escolha da suposição básica e o critério dependem do tipo de amostra que está sendo datada e do ambiente que as amostras são derivadas, entretanto, existem certos critérios gerais que se aplicam para este método. Primeiro deve haver

urânio quantificável na amostra (por razões práticas o conteúdo mínimo de urânio requerido para espectrometria alfa é $0,05 \mu\text{g g}^{-1}$ ou uma atividade equivalente de um nuclídeo filho e um décimo deste para espectrometria de massa). Segundo, no caso do método de datação baseado no acúmulo dos filhos produzidos do urânio, o nuclídeo filho não pode estar presente na amostra no tempo de deposição do nuclídeo pai ou ser introduzido na amostra após sua formação, fossilização ou diagênese; caso contrário as correções apropriadas devem ser feitas para corrigir sua presença. Similarmente, no caso de métodos de datação baseados no decaimento do excesso de filhos, deve-se conhecer com confiança o conteúdo inicial do nuclídeo. Terceiro, a amostra datada deve estar em um sistema fechado para a adição de qualquer radionuclídeo utilizado para a datação. Os meios de decaimento radiativo e crescimento devem ser os únicos processos responsáveis por mudanças nas abundâncias isotópicas desde a formação do sistema.

Os critérios para verificar a suposição de sistema fechado variam para diferentes tipos de amostras, de acordo com as suposições abaixo:

- as amostras devem ser impermeáveis para água, pois o fluxo de água através do sistema pode causar alterações no conteúdo de urânio ou tório;
- não deve existir qualquer evidência de intemperismo na amostra;
- depósitos que se conheça a composição inicial de aragonita (por exemplo, coral) não deve ser convertido para calcita, pois urânio ou seus filhos podem ter sido mobilizados durante a conversão ou recristalização;
- amostras que sofreram materialização secundária não devem ser datadas;
- amostras de carbonatos devem ter pouco (ou nenhum) resíduo insolúvel de HNO_3 ;
- no caso de carbonatos terrígenos, devem estar presentes na amostra pouco (ou nenhum) ^{232}Th , pois sua presença usualmente indica a existência de material detrítico na amostra;
- as idades radiométricas devem acordar com as seqüências estratigráficas;
- deve haver acordo nas determinações de idades obtidas por muitos métodos independentes tal como $^{230}\text{Th}/^{234}\text{U}$, $^{231}\text{Pa}/^{234}\text{U}$, $^{231}\text{Pa}/^{230}\text{Th}$, urânio-hélio e ^{14}C .

2.1.5 Técnicas de correção para contaminação por material detrítico

A grande diferença observada na solubilidade entre o urânio e o tório na água natural é o princípio básico da datação por série de urânio de depósitos quaternários. Na água do mar a atividade das razões $^{232}\text{Th}/^{238}\text{U}$ e $^{230}\text{Th}/^{238}\text{U}$ são menores que 10^{-4} (Huh e outros, 1989), portanto, amostras do mar ricas em carbonatos - por exemplo, corais - quando formados tem razões muito baixas de $^{232}\text{Th}/^{238}\text{U}$ e $^{230}\text{Th}/^{238}\text{U}$. Sendo assim o crescimento do ^{230}Th como método de datação deste mineral, quase livre de ^{232}Th , pode ser empregado com confiança assumindo-se que $^{230}\text{Th}/^{234}\text{U} = 0$ no tempo de formação do mineral ($t = 0$). Entretanto, na natureza, particularmente em valores continentais, muitos depósitos não são livres de tório, eles contêm o ^{230}Th inicial ou não produzido *in situ*. A maior fonte deste ^{230}Th vem de minerais alóctones que são fisicamente misturados com fases autógenas.

A presença da base de ^{232}Th em materiais alóctone nega a suposição que $^{230}\text{Th}/^{234}\text{U} = 0$ em $t = 0$ e devem ser considerados esquemas de correção para esta contaminação detrítica. Na amostra espera-se que o ^{232}Th normalmente acompanhe o ^{230}Th , logo a presença de ^{232}Th em muitos carbonatos autógeno marinho e terrígeno implica em um componente detrítico que indica a presença na amostra de ^{238}U , ^{234}U e ^{230}Th de alguns não carbonatos. Apenas com uma lixiviação em ácido-fraco é impossível distinguir qual destes três radionuclídeo é de componentes carbonatos e não-carbonatos. Inicialmente a correção para o componente detrítico do ^{230}Th foi feita usando ^{232}Th como um índice de contaminação. Historicamente, Kaufman (1971) observou para a atividade inicial da razão $^{230}\text{Th}/^{232}\text{Th}$ no componente detrítico de sedimentos lacustres do Lago Lahontan um valor médio de 1,7. Assumindo que ^{232}Th foi adicionado inicialmente, e que seu ^{230}Th associado foi decaindo por um montante equivalente para a idade da amostra (obtida pelo método de ^{14}C), os autores obtiveram a correção do componente radiogênico ^{230}Th (^{230}Th radiogênico = ^{230}Th total - $1,70$ $^{232}\text{Th} e^{-\lambda_{230}t}$) que produziu a idade máxima do sedimento.

As correções para componentes detríticos para todos os três isótopos requerem uma metodologia de diluição parcial (lixiviação) usando uma mistura de ácido fraco, e plotação isócrona. São construídos pares de plotação isócrona para

^{238}U , ^{234}U e ^{230}Th normalizados para ^{232}Th na ordem de recobrir os componentes carbonatos de $^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$ e $^{230}\text{Th}/^{234}\text{U}$ por inserção dentro da equação da idade. Dois problemas aparecem neste esquema: o primeiro a contribuição da incógnita isotópica contendo o detrito; e segundo a possibilidade de que um ou mais radionuclídeos podem ser lixiviado diferencialmente (fracionado) dentro do lixiviado do detrito. Fracionamento isotópico refere-se à extração de um dado radionuclídeo do detrito para o lixiviado e fracionamento isotópico diferencial (DIF) refere-se ao fato de que um radionuclídeo é extraído dentro do lixiviado mais que um outro. Por causa da provável 'idade' maior da maioria dos componentes detrítico assumiu-se que os radionuclídeos da serie-urânio estariam em equilíbrio secular, assim direcionando o primeiro problema.

A atividade da razão isotópica da fase carbonato está nos pares das junções de linhas lixiviação-resíduo (o método LR) que se baseia em uma linha misturada entre a fase carbonato e detrítica, entretanto, alguns componentes detríticos podem ser complexos, como, por exemplo, argila, minerais resistentes e outros materiais, e isto poderia levar a uma violação das suposições; que os radionuclídeos detríticos poderiam não estar em equilíbrio secular e que um isótopo ou um elemento poderia ser mais facilmente removido no lixiviado que outro. Schwarcz e Latham (1989) enfatizaram as vantagens de usar apenas lixiviação (o método LL) em procedimento com DIF. Eles mostraram que não é necessário conhecer o conteúdo do detrito isotópico e, mais especialmente, que o gradiente conectando dois ou mais pontos lixiviados fornecerá a correta razão isotópica de carbonato mesmo na presença do DIF. Por seu raciocínio temos: A_{CO} , A_{C4} , A_{C8} , como a atividade alfa (dpm/g) do ^{230}Th , ^{234}U e ^{238}U na calcita respectivamente. Para os detritos, as atividades análogas são A_{DO} , A_{D4} , A_{D8} e A_{D2} incluindo ^{232}Th . A atividade da razão pode ser obtida usando a equação 18.

$$R_{\text{CO2}} = A_{\text{CO}} / A_{\text{C2}}, \text{ etc.}$$

(18)

A fração do carbonato na amostra é representada por x , portanto, $(1 - x)$ é a fração do material detrítico na mesma amostra. Durante a dissolução as frações diferentes r_0 , r_4 , r_2 , e r_8 dos radionuclídeos são tomadas dentro do lixiviado do

material detrítico. Então o lixiviado que é produzido irá apresentar atividades de isótopos por gramas de amostra dissolvida, como mostra a equação 19.

$$\begin{aligned}
 A_{L0} &= x A_{C0} + r_0 (1 - x) A_{D0} \\
 A_{L4} &= x A_{C4} + r_4 (1 - x) A_{D4} \\
 A_{L2} &= r_2 (1 - x) A_{D2} \\
 A_{L8} &= x A_{C8} + r_8 (1 - x) A_{D8}
 \end{aligned}
 \tag{19}$$

Embora um dado lixiviado possa ter uma fração química diferente, r_0 , etc., de cada isótopo da porção $(1-x)$ do detrito, essas frações químicas são repetidas de um lixiviado para o próximo. Isto é, $r_0: r_4: r_8: r_2$ estão em uma taxa fixa de um lixiviado para o outro.

A taxa de atividade do lixiviado é obtida através da equação 20, e de forma análoga para R_{L42} e R_{L82} .

$$R_{L02} = \frac{A_{L0}}{A_{L2}} = \frac{x A_{C0} + r_0 (1 - x) A_{D0}}{r_2 (1 - x) A_{D2}} = \frac{x A_{C0}}{r_2 (1 - x) A_{D2}} + \frac{r_0 R_{D02}}{r_2}
 \tag{20}$$

Schwarcz e Latham (1989) mostram que a equação 20 pode ser rearranjada em notação convencional isotópica dando a equação 21, onde $E = (r_0 / r_2) ({}^{230}\text{Th}/{}^{232}\text{Th})_D - (r_4 / r_2) ({}^{230}\text{Th}/{}^{234}\text{U})_C - ({}^{234}\text{U}/{}^{232}\text{Th})_D$.

$$({}^{234}\text{U}/{}^{232}\text{Th})_L = ({}^{230}\text{Th}/{}^{234}\text{U})_C ({}^{234}\text{U}/{}^{232}\text{Th})_L + E
 \tag{21}$$

Esta equação linear fornece um crescimento com a melhor linha (isócrona) para uma curva de $(^{230}\text{Th} / ^{232}\text{Th})_L$ versus $(^{234}\text{U} / ^{232}\text{Th})_L$ para sub-amostras lixiviadas de um único depósito impuro de calcita (ver fig 2.6).

A figura 2.6 corresponde a uma curva isócrona para a datação de carbonatos contaminados (as barras de erro foram omitidas para simplificação), e os efeitos do fracionamento diferencial isotópico nos métodos de resíduo-lixiviado e lixiviado-lixiviado. A calcita é jovem e o detrito (D) é de “idade infinita”. Nesta simulação, ^{234}U foi preferencialmente lixiviado em relação a outros radionuclídeos tal que $L_1 \rightarrow L_1'$, etc., de modo que $TI \rightarrow TI'$ e $UI \rightarrow UI'$. Assim isócronos I (1) e I (2) torna-se I (1)'' e I (2)'''. Como um resultado, o resíduo também sofre mudança progressivamente para R ($R_1 = R_2 = R_3 = D$ para o não fracionamento) para R_1' , R_2' , e finalmente R_3' . No método LR o gradiente $^{230}\text{Th}/^{234}\text{U}$ e o gradiente $^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$ permanecem constantes, dando a idade verdadeira, se DIF está ausente, ao passo que no método LL o par de gradientes permanece constante se DIF está presente, mas não varia de um lixiviado para o outro.

As equações para razões isotópicas de urânio podem ser obtidas similarmente. As equações mostram que o DIF em termos de r_0 , r_2 , r_4 e r_8 estão localizados nas intercessões tal como E, e não no gradiente, o que representa uma vantagem do método. O valor do $(^{230}\text{Th} / ^{234}\text{U})_C$ é invariável sob DIF. Portanto, não é possível detectar o DIF apenas examinando muitos lixiviados sem examinar também o caráter isotópico do resíduo.

A lixiviação pode ser tomada sucessivamente de uma alíquota da amostra ou de diferentes alíquotas da mesma amostra. A lixiviação também pode ser de amostras contendo diferentes concentrações de urânio e tório, mas que tem a mesma assinatura isotópica detrítica do carbonato. Um exemplo é a análise de três extratos de cavernas de depósitos de águas quentes da Hungria, onde se supõe que as camadas de carbonato são por volta da mesma idade e onde os constituintes detríticos variam do mesmo tipo de loes (Schwarcz e Latham, 1984). Schwarcz e Latham (1989) mostraram que sem o DIF os métodos LR e LL são equivalentes e produziram as mesmas idades.

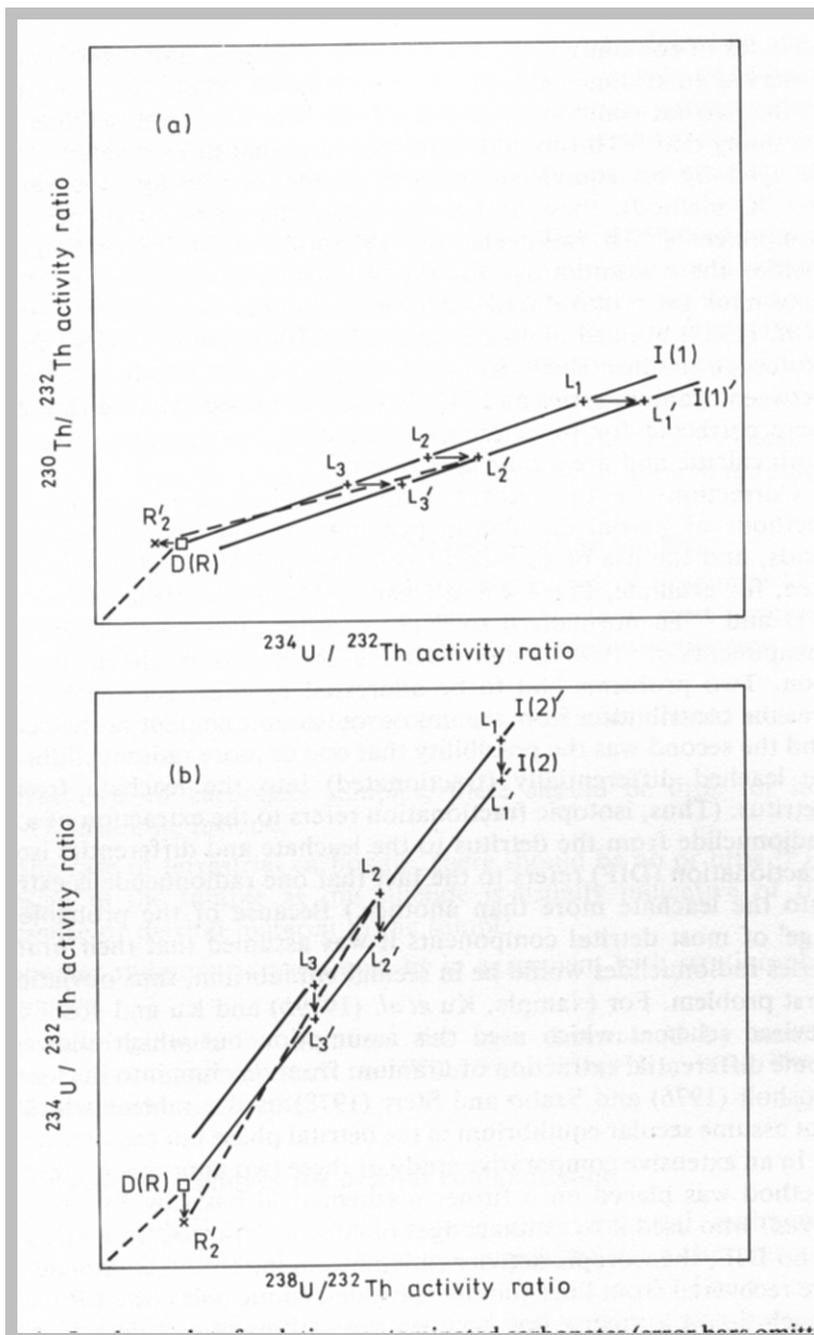


Figura 2.6 - Plotação isócrona para datação de carbonatos contaminados e os efeitos de fracionamento isotópico diferencial (Ku, 2000)

A idade verdadeira de carbonatos contaminados pode ser encontrada com uma boa aproximação da realidade, entretanto, o sucesso dos métodos LR e LL depende em uma análise crítica da possível existência de fracionamento diferencial e em um sólido projeto de técnicas de lixiviação no laboratório. O

objetivo adicional dos três conceitos (LR, LL e TDS) é obter uma larga extensão de pontos dados na ordem de definir o mais adequado isócrono possível.

Amostras com pequenas quantidades de componentes alóctones freqüentemente produzem um pequeno resíduo de lixiviação para poder ser tratado pelo método LR. Para acabar com esta dificuldade o conceito LR foi substituído por dissolução total da amostra (TDS), este método também acaba com o problema de lixiviação diferencial. No método TDS um conceito gráfico isócrono similar ao empregado nos métodos LR, LL pode ser utilizado para mostrar a consistência dos dados. Ku et al (1978) demonstrou que a datação de carbonatos impuros se encaixa no conceito de amostra totalmente dissolvida (TDS) usando duas amostras de cavernas com taxas variáveis de urânio-tório e analisando por seus isótopos de urânio e tório. O cálculo da idade requer a suposição de que fracionamento detrítico dessas amostras tem em comuns razões iniciais $^{230}\text{Th} / ^{232}\text{Th}$. Os pontos isócronos são ajustados para a equação 21, por exemplo, mas a interceptação agora correspondente para $E = (^{230}\text{Th}/^{230}\text{Th})_D - (^{230}\text{Th}/^{234}\text{U})_C (^{234}\text{U}/^{232}\text{Th})_D$. Isto porque $r_0 = r_2 = r_4 = r_8 = 1$, quando toda a mostra é dissolvida.

O método de dissolução total da amostra (TDS) mostra-se ser menos sensível a controles experimentais encontrados nos métodos LL e LR (Ku, 1998), estes dois métodos são normalmente empregados em amostras de carbonatos impuros, outros depósitos tais como, evaporito, sílica, sulfatos, material orgânico, fosfato e outros sedimentos que incorporem urânio autógeno são candidatos ao método TDS.

2.1.6 Métodos de datação para sistemas-abertos

Um critério fundamental para a datação de qualquer amostra é que ela permaneça fechada diante a migração de núclídeos, do tempo de formação até o tempo de medida. Assim corais não recristalizados e espeleotemas de calcitas puras são considerados como um sistema fechado ideal. Em contraste exemplos de sistemas abertos podem ser encontrados em conchas marinhas, sistemas de águas subterrâneas, e uma variedade de sistemas e solos. Em um esforço para datar tais sistemas, alguns autores têm reportado suas tentativas, modificando as equações de decaimento e formalizando dados de desequilíbrio matematicamente nos termos de um modo de sistema aberto. O problema então, é descobrir se as novas suposições do modelo são testadas, e até que ponto o modelo é sensível para tais suposições.

Um dos primeiros modelos de datação em sistemas abertos foi proposto por Szabo e Rosholt (1969) e Hille (1979), eles construíram modelos de sistemas abertos para datar moluscos e outros fósseis. O modelo de datação de sistemas abertos foi inicialmente proposto para datar fósseis de conchas, seu fundamento básico pode ser dividido em dois estágios. No primeiro, logo após a morte do organismo, as conchas absorvem urânio da água do mar e o distribuem uniformemente através de seu organismo. O modelo assume que este urânio inicialmente assimilado e seus filhos (formados *in situ*) permanecem na concha, entretanto, os resultados do ^{230}Th , ^{231}Pa e ^{234}U só se obtém após o subsequente intemperismo da concha. O resultado final observado para este segundo estágio é um aparente aumento na atividade das razões de $^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$, $^{230}\text{Th}/^{234}\text{U}$ e $^{231}\text{Pa}/^{235}\text{U}$, principal discordância nas idades do $^{230}\text{Th}/^{234}\text{U}$ e $^{231}\text{Pa}/^{235}\text{U}$. Por introduzir três tipos de atividades, urânio, tório e protactínio, os autores construíram um conjunto de equações que descrevem o sistema aberto que leva a uma modificação da equação 4, assumindo a forma da equação 22, onde M sub-escrito denota a medida da razão de atividade. A equação 22 pode ser resolvida para idade de sistema aberto, t, por métodos de aproximações sucessivas.

$$\begin{aligned}
 ({}^{230}\text{Th}/{}^{243}\text{U})_{\text{M}} = & \frac{({}^{231}\text{Pa}/{}^{234}\text{U})_{\text{M}} (1 - e^{-\lambda_{230} t}) - 1,4352 (1 - e^{-(\lambda_{230} - \lambda_{234}) t})}{1 - e^{-\lambda_{231} t}} \\
 & + 1,4352 (1 - e^{-(\lambda_{230} - \lambda_{234}) t}) \left[\frac{({}^{231}\text{Pa}/{}^{234}\text{U})_{\text{M}} - 1}{1 - e^{-\lambda_{231} t}} \right] \times \\
 & \left[1 - \frac{({}^{231}\text{Pa}/{}^{234}\text{U})_{\text{M}} (1 - e^{-\lambda_{234} t})}{1 - e^{-\lambda_{231} t}} \right] + 1,4352 (1 - e^{-(\lambda_{230} - \lambda_{234}) t})
 \end{aligned} \tag{22}$$

Hille (1979) propôs outro modelo de datação de sistema aberto baseado na suposição de que todos os filhos do urânio permanecessem quimicamente estáveis com o sistema, e o urânio quimicamente menos estável que migrara originalmente dentro do sistema rapidamente, depois da morte do organismo, podia mudar com o tempo de acordo como uma lei exponencial tal como mostra a equação 23 onde $a > 0$ é uma “constante de decaimento“, um parâmetro do modelo para ser deduzido de dados experimentais.

$${}^{234, 235, 238} \text{U} (t) = {}^{234, 235, 238} \text{U} (0) e^{-a t}. \tag{23}$$

A primeira suposição do modelo de Hille justifica-se para os núclídeos ${}^{230}\text{Th}$ e ${}^{231}\text{Pa}$ por causa da conhecida migração lenta destes núclídeos dentro de ossos e conchas, mas não para ${}^{234}\text{U}$ devido a sua mobilidade. Para obter a idade de uma amostra, um conjunto de equações de decaimento, incorporando a constante de decaimento química para isótopos de urânio assim como medidas das atividades do ${}^{238}\text{U}$, ${}^{234}\text{U}$, ${}^{230}\text{Th}$, ${}^{231}\text{Pa}$, e ${}^{235}\text{U}$ são formuladas e resolvidas por interação com a idade t . Uma solução gráfica da equação da idade é obtida através do plotagem de ${}^{230}\text{Th}/{}^{234}\text{U}$ versus ${}^{231}\text{Pa}/{}^{235}\text{U}$. O modelo produz um isócrono para a constante t ,

como linhas iguais para valores discretos do parâmetro a . Os autores sugerem que o sucesso conquistado em seu trabalho não é prova de validação. Eles indicam que o modelo irá permanecer não provado, até que seja mostrado que ^{234}U é sem dúvida mais estável contra perda preferencial da amostra comparado ao urânio inicial na formação, e deve-se investigar a dependência com o tempo da perda do urânio para estabelecer se é exponencial, como originalmente assumido.

A idade da tendência de urânio reflete o tempo de interação sedimento-água, que pode ou não coincidir com o tempo original de deposição do sedimento. A idade confiável requer que seja obtida uma boa linearidade na plotagem da tendência de urânio e no índice de tório. Sua aceitação depende de um número de problemas que precisam ser resolvidos. Entre eles, aquele que envolve o conceito do fluxo de urânio, o que diz respeito à curva do tempo de calibração para a determinação deste fluxo, e, o fato do método depender de uma distribuição sistemática do urânio e seus filhos produzidos no depósito. Entretanto, em muitos exemplos, pontos dados para pares de radionuclídeos são espalhados aleatoriamente ao longo da linha isócrona e não estão relacionados com sua ordem estratigráfica.

Fica claro que não pode datar sistema aberto sem prever a migração dos isótopos e o fluxo durante a história do depósito. Supor um histórico do sistema baseado na acumulação de migrações eventuais representa um esforço fútil.

2.2 Amostras

2.2.1 Espeleotemas

Espeleologia é a ciência que estuda as cavernas, o nome vem do grego *spelaiion* que significa cavidade natural, e *logos*, conhecimento. Os espeleólogos são capazes de distinguir a superfície terrestre através da natureza da paisagem. As áreas onde ocorrem cavernas são conhecidas como carste ou região cárstica, onde a característica principal é a solubilidade das rochas, em geral calcárias. No carste também são encontradas outras rochas, como arenito ou quartzito, mas por não serem tão solúveis dão origem a cavernas menores e com menor frequência.

Devido às características químicas da calcita, a grande maioria das cavernas se forma por dissolução química do calcário. A calcita é praticamente insolúvel na água, logo se a água atuar sobre o calcário durante milhares de anos, pouca ou nenhuma dissolução irá ocorrer. Por outro lado, se houver uma pequena acidificação, a dissolução do calcário é aumentada centenas de vezes. A água de chuva ou dos rios dissolve pequenas quantidades de dióxido de carbono formando o ácido carbônico tornando-se levemente ácida. Já no solo, esta água é enriquecida ainda mais com o CO₂ liberado pelo húmus (matéria orgânica derivada da decomposição). Sendo a calcita bastante solúvel no ácido carbônico, o calcário será continuamente corroído pelas águas de chuva acidificada.

O bicarbonato de cálcio formado é solúvel, ele será levado pela água. Desta forma, a rocha vai se dissolvendo aos poucos. Uma das características marcantes do calcário é a presença de inúmeras fraturas que servem de "caminhos" para a água, facilitando, assim, seu trabalho de penetração na rocha. Uma vez que a água penetre numa fratura, ela iniciará o processo de dissolução das paredes desta fratura, alargando-a lentamente. À medida que esta fenda vai sendo ampliada, mais água pode ser captada, aumentando cada vez mais o poder de dissolução sobre suas paredes. Cria-se então um processo auto-alimentado de dissolução que culminará no aparecimento de um grande vazio e que poderá ser chamado de caverna se for grande o suficiente para permitir a entrada de uma pessoa.

Os depósitos mais conhecidos nas cavernas são as formações estalactites e as estalagmites. Entretanto existem centenas de outros tipos de espeleotemas formados por processos diversos e, em alguns casos, bastante complexos.

As estalactites se formam quando uma gota de água escorre do teto de uma caverna vindo da superfície através das fraturas do calcário. Se esta gota foi acidificada na superfície pela absorção de CO_2 , ela, muito provavelmente, veio dissolvendo o calcário das paredes da fenda e se saturando de bicarbonato de cálcio. Quando a gota atinge o teto da caverna ela nada mais é que uma associação de água, gás carbônico e calcita, num delicado equilíbrio que pode ser rompido a qualquer momento. Como a quantidade de CO_2 presente na atmosfera da caverna tende a ser menor que a quantidade de CO_2 existente na gota, o estado de equilíbrio tenderá a ser desfeito, pois o CO_2 da gota migrará para a atmosfera da caverna. Esse fenômeno ocorre na superfície da gota, onde há o contato com o ar. Após a liberação do gás carbônico, restarão na gota apenas a água e a calcita. Como a calcita é insolúvel em água pura, a calcita se cristalizará formando um anel em volta da gota. Este processo tende a se repetir enquanto houver água penetrando pela fratura da rocha e cada nova gota desenvolverá um novo anel de micro-cristais de calcita sobre o anterior. Com o passar do tempo, essa sucessão de anéis será vista como uma estalactite. Um maior fluxo de água ou o entupimento deste canal central acarretará no escoamento de água pelas paredes externas da estalactite, conferindo-lhe sua tradicional forma cônica.

Após a gota despencar do teto, o impacto com o chão pode provocar novo desequilíbrio na estabilidade do bicarbonato. Parte do CO_2 restante na gota passará para a atmosfera e haverá precipitação de novos cristais de calcita, desta vez sobre o solo da caverna. A sucessão de gotas fará com que apareça um monte formado por calcita denominado estalagmite.

Os espeleotemas podem ser formados por outros processos e por outros minerais diferentes da calcita resultando formas e cores indescritíveis. O tempo de formação pode ser bastante variado, pois dependem de inúmeros fatores como suprimento de água, velocidade de gotejamento, teor de CO_2 dissolvido na água, pureza do calcário, temperatura ambiente, altura do teto, entre outros..

As formações de espeleotemas mais conhecidas são:

- *Cortinas* - formados por gotas de água e calcita, infiltram-se e escorrem ao longo de tetos ondulados. São encontradas em várias cores;

- *Colunas* - ocorre através da junção de uma estalactite e uma estalagmite.
- *Represa de Travertinos* - Depósitos de solo que formam “piscinas” escalonadas represando a água que escorre pelos rios das cavernas, em aspecto lembram uma “escada alagada”.
- *Escorrimentos* - escorrimentos de calcita pela rocha que brilham quando iluminadas.
- *Cascatas* - escorrimentos grandes de calcita pela rocha.
- *Pérolas* - grãos de areia que vão se solidificando com a calcita e formando pequenas bolinhas cheias de camadas. São encontrados em pontos alagados das cavernas.
- *Helegmite*: - desenvolvem-se mediante a força de cristalização e desafiam a lei da gravidade, crescendo em várias direções.
- *Helectites* - formações exóticas encontradas em locais mais remotos e de pouca ventilação.
- *Flores* - são flores do mineral aragonita com “pétalas” na forma de agulhas, um espeleotema dos mais raros.
- *Vulcões* - formações pequenas no chão das cavernas que lembram, apenas no formato, um vulcão. São encontrados geralmente em locais onde há água.

Espeleotema de Lagoa Santa

As amostras de espeleotemas foram coletadas na região cárstica de Lagoa Santa - MG que é considerada o berço da paleontologia, arqueologia e espeleologia brasileira, pois, trata-se da região do país onde atualmente se registra o maior número de cavernas por área.

O *Carste de Lagoa Santa* é uma das regiões brasileiras mais importantes da história das ciências naturais do país em termos de paisagem cárstica carbonática, localiza-se a cerca de 30 km ao norte de Belo Horizonte, centro-sul de Minas Gerais. Esta região apresenta um denso conjunto de feições tipicamente dissolutivas em associação a uma hidrografia com componentes fluviais (subaéreos) e cársticos (subterrâneos), como ilustra a figura 2.7.

O carste de Lagoa Santa é definido por rochas carbonáticas que são litótipos neoproterozóicos do Grupo Bambuí, componentes da Formação Sete Lagoas, aflorantes no extremo sudeste da extensa bacia sedimentar pré-cambriana do Bambuí que integra o Cráton do São Francisco (figura 2.8a). A geomorfologia é representada por uma estratigrafia marcada pela sucessão de duas unidades carbonáticas com composições diferentes (Formação Sete Lagoas), sobre rochas siliciclásticas muito finas (Formação Serra de Santa Helena), estando tal seqüência assentada em discordância sobre rochas do Complexo Gnáissico-Migmatítico Arqueano (figura 2.8b). As coberturas detrítico-lateríticas elúvio-coluvionares do Cenozóico que ocorrem como superfícies residuais aos estágios de aplainamento também desempenham papel na estruturação do relevo cárstico descrito por Berbert-Born *et al* (1998).

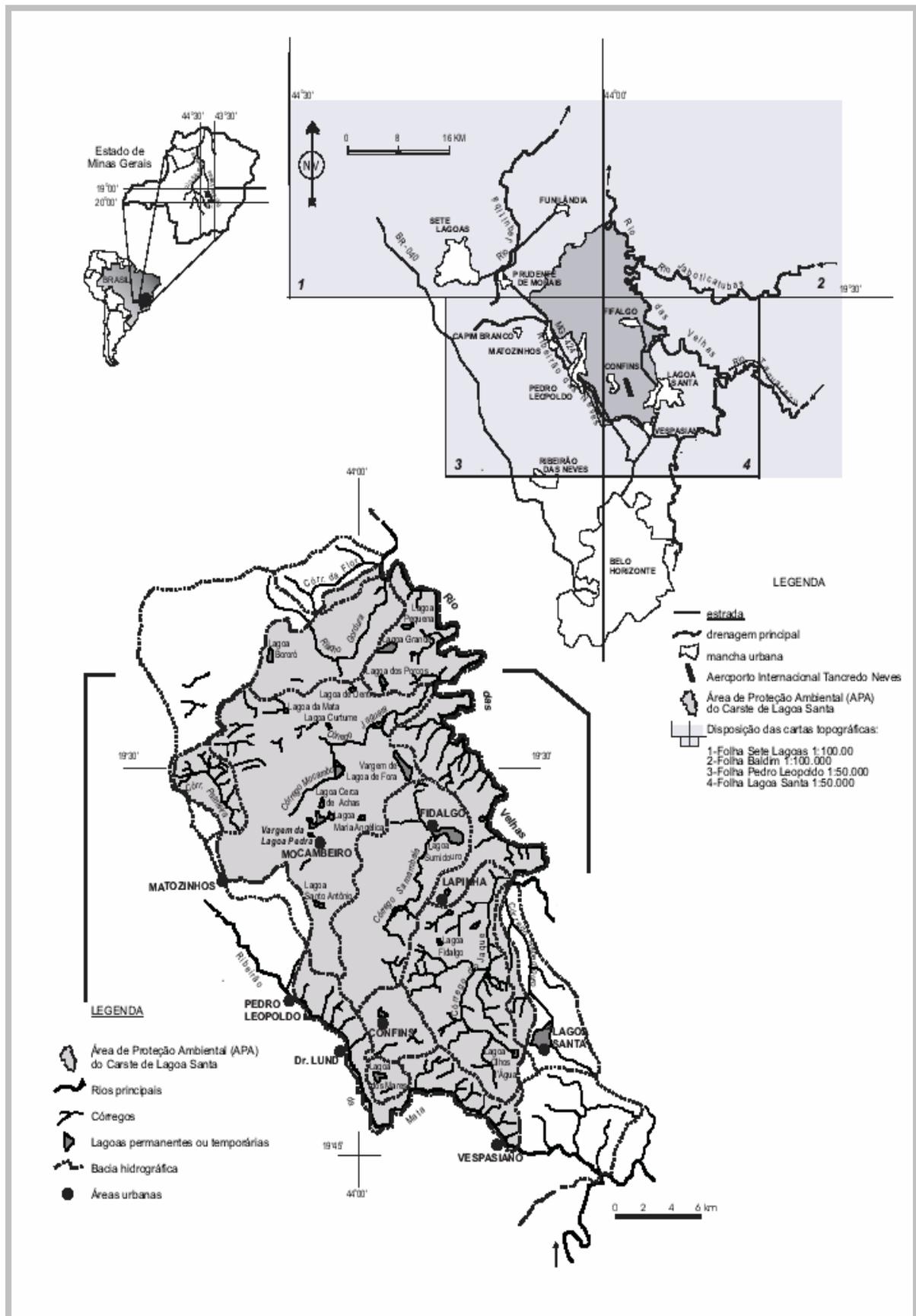


Figura 2.7 - Localização e hidrografia do Carste de Lagoa Santa (Viana et al., 1998).

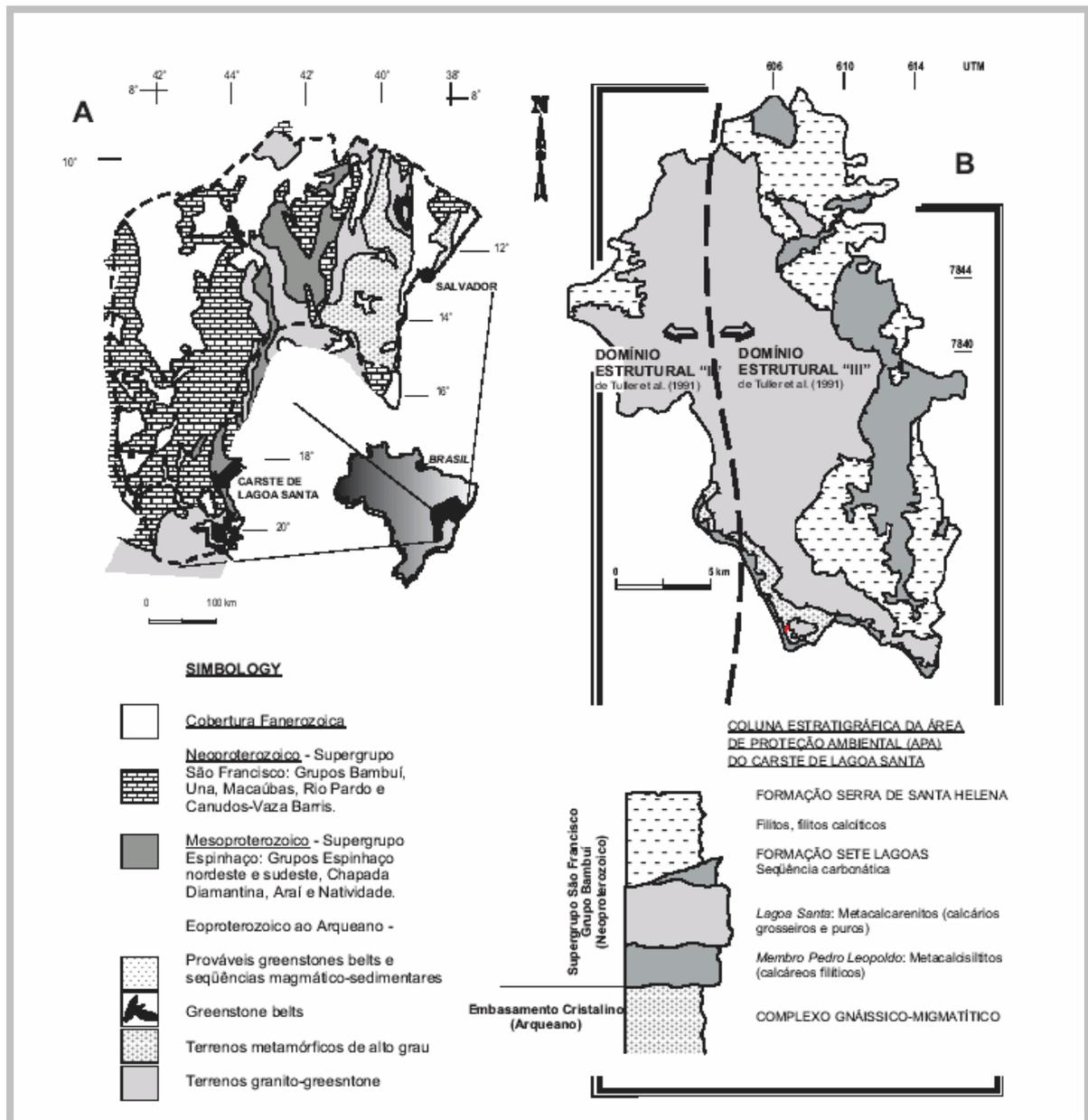


Figura 2.8 - Geologia. A) localização do Carste de Lagoa Santa no esboço geológico do Cráton do São Francisco; B) mapa litoestratigráfico da APA Carste de Lagoa Santa (Berbert-Born *et al.*, 1998).

A seqüência carbonática segundo Tuller *et al.* (1991) é composta, à base (Membro Pedro Leopoldo), por calcários chamados “impuros” ou silicosos onde predominam calcissiltitos e calcilitos finamente laminados com freqüentes intercalações argilosas terrígenas delgadas. O teor de carbonato de cálcio está

sempre abaixo de 90% e pode chegar a 60% (Piló, 1998). Esta unidade pode atingir 80 metros de espessura (Tuller et al., 1992). Acima dos carbonatos basais ocorre um pacote de calcarenitos muito homogêneos (Membro Lagoa Santa), com teor de CaCO_3 superior a 94%, que pode alcançar 200 metros de espessura. Esta é a unidade mais sujeita à carstificação.

As espessuras variáveis das unidades, suas discontinuidades, variações faciológicas laterais e verticais e diferenças nas suas relações mútuas de contato são atribuídas ao caráter fortemente irregular do embasamento cristalino que caracteriza a bacia deposicional. Segundo Berbert-Born *et al* (1998) o paleorelevo da bacia também teve uma influência importante sobre a deformação imposta pelos movimentos tectônicos que determinaram o transporte de baixo ângulo da seqüência supracrustal sobre o complexo cristalino (tectônica “epidérmica”), de leste para oeste. A seqüência descrita encontra-se variavelmente deformada, principalmente no contato entre cada uma das unidades e na base da seqüência, configurando zonas de cisalhamento inter e intraestratais, talvez como resultado da maior proporção de intercalações argilosas funcionando como agente “lubrificador” e favorecedor do transporte de massa.

A região de Lagoa Santa apresenta terrenos de geomorfologia cárstica, definidos por um relevo acidentado do tipo côncavo-convexo com formas superficiais próprias que resultam da dissolução de rochas carbonáticas e da estruturação de uma hidrografia com importantes componentes subterrâneos.

O relevo superficial (exocarste) evoluiu a partir da configuração primordial de redes hídras subterrâneas (endocarste) e de uma dinâmica intensa na interface rocha-solo (epicarste), cuja integração favoreceu o aparecimento de múltiplos pontos de captura de águas superficiais segundo bacias primárias e secundárias (dolinas e uvalas). Em paralelo, tem-se a conformação de um relevo rochoso encoberto fortemente irregular como atestam torres residuais e verrugas aparentes em áreas dissecadas. Outras feições comuns são os grandes paredões lineares -geralmente resultantes da evolução das dolinas- *canyons*, vales cegos e dolinas de abatimento instalados em segmentos fluviocársticos, bem como grandes planícies rebaixadas alagadas sazonalmente (*poljés*). A trama de condutos subterrâneos, estruturalmente controlados, está hoje em grande parte diretamente conectada à superfície, constituindo centenas de cavernas. Observa-se um forte vínculo mútuo das formas superficiais, subsuperficiais e subterrâneas, uma vez

que a dinâmica subterrânea tem um papel determinante sobre a configuração do relevo superficial. As formas superficiais instaladas são fundamentais na circulação de águas e na movimentação de sedimentos. A dinâmica dos processos dissolutivos no domínio epicárstico tem reflexo particularmente significativo na configuração da paisagem de Lagoa Santa, segundo Piló (1998).

Exocarste

Segundo Auler (1994) as unidades que melhor caracterizam a compartimentação regional, reunindo feições dominantes em relação genética com o sistema hídrico, descrevendo as feições cársticas são:

- Planalto Cárstico

Apresenta uma topografia fortemente irregular entre as cotas 850 e 700 metros, onde ocorrem grandes concentrações das principais formas cársticas: paredões lineares, maciços aflorantes, torres e verrugas lapiezados, destacando-se a quantidade de dolinas, especialmente as de dissolução e subsidência (aluviais). O Cinturão de Ouvalas e o Planalto de Dolinas individualizados em maior detalhe por Kohler (1989) (figura 2.9A), representam bem estas áreas.

O carste desenvolvido em áreas cobertas por solos de espessura variável é caracterizado por campos de dolinas. Segundo Piló (1998) a maioria das dolinas da Depressão Poligonal Macacos-Baú tem sua bacia limitada por paredão calcário, sendo, portanto, assimétricas em meio-círculo, com fundo chato, côncavo ou afunilado.

A região da Lapinha e Lapa Vermelha reúne alto índice de dolinamento e maciços rochosos expostos ou semi-encobertos (figura 2.9B). Alguns sistemas fluviais estão presentes em combinação aos sistemas hidrológicos subterrâneos, os quais são responsáveis pela aparência de *canyons* e vales cegos.

Lapiás, ou *karren*, são pequenos sulcos e reentrâncias que pode diferenciar-se de região para região. No carste de Lagoa Santa, um dos tipos dessas formas de dissolução são os desenvolvidos ao longo da foliação ou bandamento horizontal (“lapiás de juntas”), conformando canaletas lenticulares ou ovalares (figura 2.9C), geralmente de poucos centímetros a poucos decímetros, repetidas com grande frequência e caneluras verticais também são comuns (figura 2.9D) segundo Berbert-Born *et al* (1998).

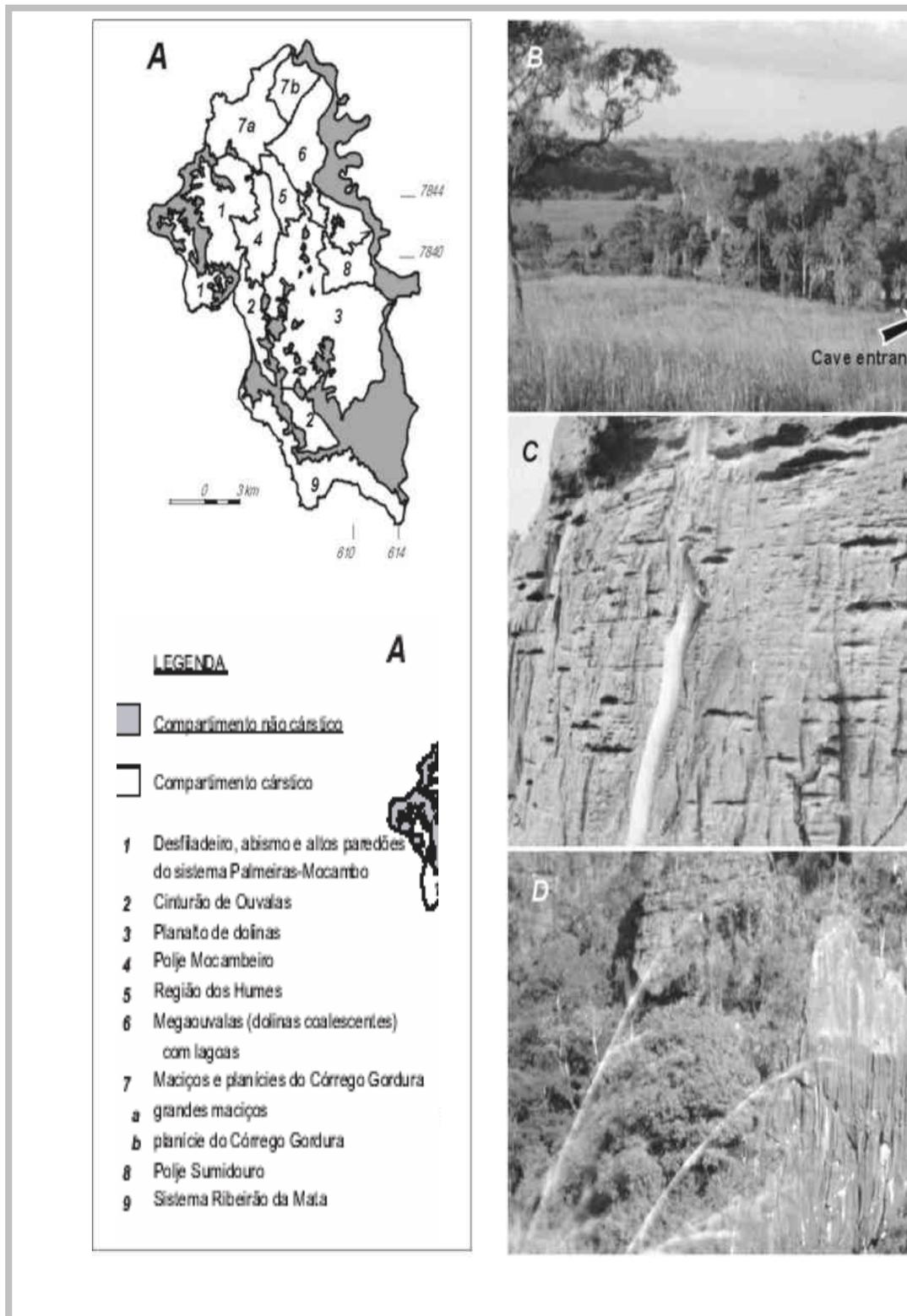


Figura 2.9 – A) compartimentação geomorfológica da área; B) região do maciço da Jaguará; C) “lapiás de juntas” e D) caneluras verticais (Kohler, 1989).

A geomorfologia no Planalto Cárstico está vinculada à ocorrência dos calcários puros homogêneos do Membro Lagoa Santa. Uma característica distintiva entre o relevo desenvolvido sobre calcarenitos calcíticos e os calcissiltitos silicosos, ainda que capeados por mantos pedológicos, refere-se à forma das vertentes das colinas que é criteriosamente mais suave sobre os carbonatos silicosos comparativamente àquelas sobre os calcíticos.

O alinhamento de paredes lineares e dolinamentos, coincidentes com as direções dos principais conjuntos de fraturas subverticais presentes nos calcarenitos (Berbert-Born et al., 1998, Piló, 1998), indica o importante controle destas estruturas na configuração da hidrografia e da morfologia exocárstica.

- Superfície cársticas encoberta

São áreas com espesso manto de solo sobrejacente aos calcários, que limita muito a expressão das formas cársticas. Tais coberturas ocorrem especialmente nos segmentos ocidental e meridional da área, onde os carbonatos estão recobertos por rochas metapelíticas. Neste domínio há ocorrências sugestivas de feições cársticas, que podem derivar de carstificação ocorrendo em profundidade nos carbonatos.

- Depressão de Mocambeiro

Corresponde a uma extensa planície rebaixada com cotas altimétricas em torno de 700 metros, limitada por colinas de vertentes abruptas e grandes afloramentos rochosos. Está alojada sobre um manto argiloso que capeia os carbonatos silicosos da base da seqüência carbonática, segundo furos de sondagem. É também descrita como um poljé.

Esta região é a mais dissecada do carste, com alagamentos periódicos segundo dolinas ou uvalas amplas e suaves. Funciona como nível de base local para onde é dirigida a descarga de boa parte das águas coletadas e drenadas nas áreas de Planalto Cárstico. Em alguns pontos há maciços rochosos residuais com pequenas cavernas e abrigos associados, classificados como “humes” (Uvala de Mocambeiro e Região de Humes da figura 2.9A).

Epicarste

No carste de Lagoa Santa é possível observar um relevo rochoso irregular instituindo-se sob a cobertura pedológica que, normalmente, delinea a geometria geral das altas e médias vertentes do relevo superficial. Segundo Piló (1998), o relevo epicárstico é marcado por duas feições expressivas: formas residuais maiores tipo torres e lapiás de carste coberto, podendo haver afloramento parcial das feições residuais no perfil de vertentes, conformando as chamadas “verrugas”. O autor acredita que a dissolução seja bastante acelerada nessa interface da rocha com o solo, havendo uma importante atuação das fraturas alargadas na recarga hídrica difusa que incide no estabelecimento de um padrão labiríntico das formas (condutos) endocársticas e na dinâmica do seu preenchimento por sedimentos.

Endocarste

As cavernas são as representantes mais importantes do endocarste de Lagoa, também estão presentes as "fissuras" ou pequenos condutos. Dentro dos limites da área da APA estão registradas 387 cavernas (figura 2.10), chegando ao número de 500 se tomado o entorno, incluído o município de Sete Lagoas. Nenhuma outra localidade apresenta tal densidade de cavernamento, o que a torna um verdadeiro "parque espeleológico". A diversidade de situações, de morfologias e de combinações propicia um apanhado completo e complexo da natureza cárstica em um pequeno espaço de área.

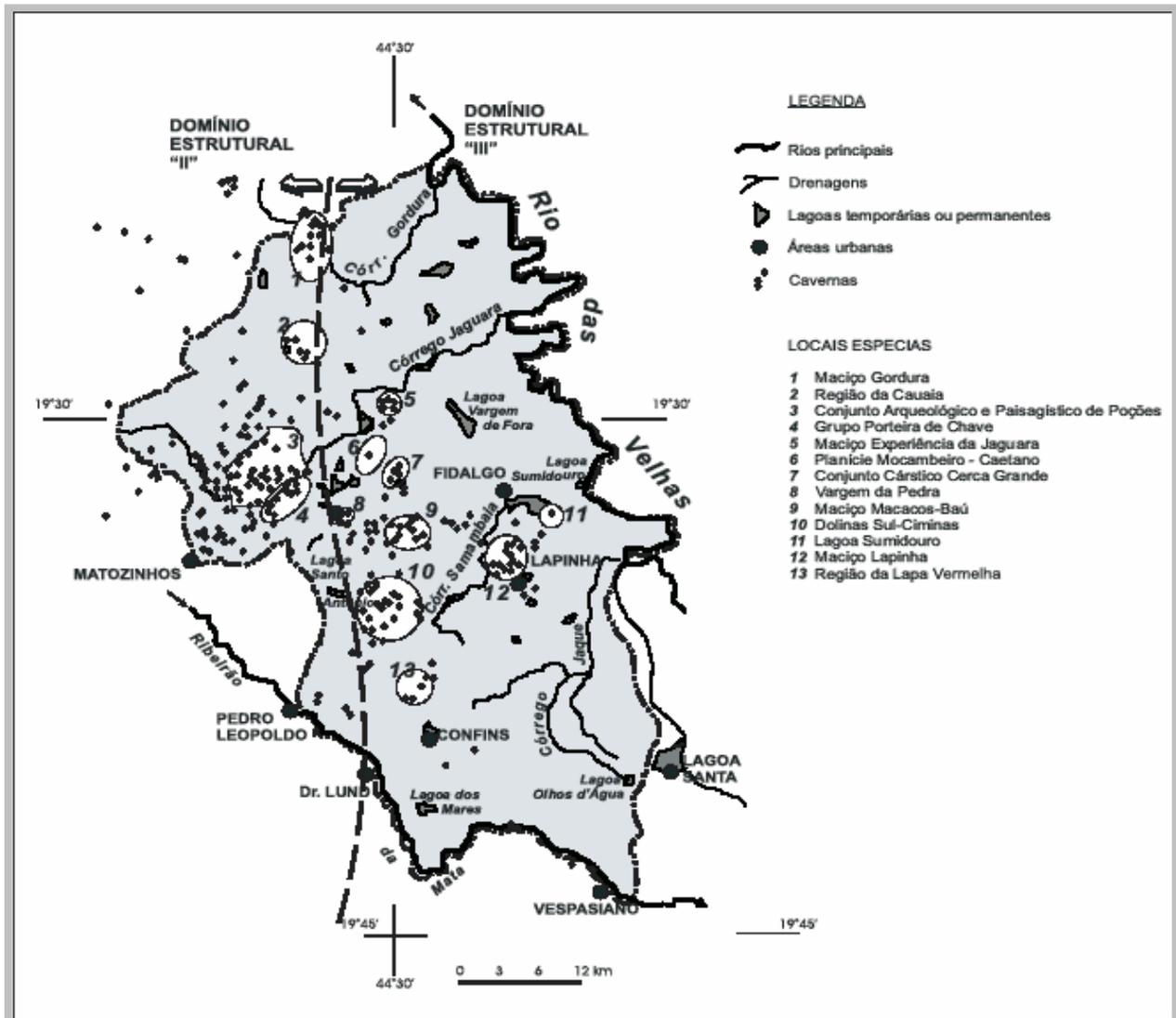


Figura 2.10 – Localização das cavernas e outras feições cársticas de Lagoa Santa (Berbert-Born et al, 1998)

O contexto espeleológico regional é descrito pela predominância de cavernas de pequeno porte, a maioria com menos de 500 metros de extensão. Encontram-se cavidades que ultrapassam 800 metros nas grutas do Baú, do Boi, Irmãos Piriá, Rei do Mato, Buraco do Medo, Cerca Grande, Morro Redondo e Cascata II. As maiores ocorrências registradas são a Gruta da Escada, com 1822 metros e Lapa Vermelha I, com 1870 metros. Morro Redondo apresenta o maior desnível total, de 75 metros, havendo um vão livre de 52 metros que interliga dois níveis morfologicamente distintos da caverna. As grutas Tobogã, Salitre, Morena

e Lapa Nova de Maquiné, situadas mais ao norte, são também importantes regionalmente, sendo a última particularmente relevante por aspectos históricos e turísticos.

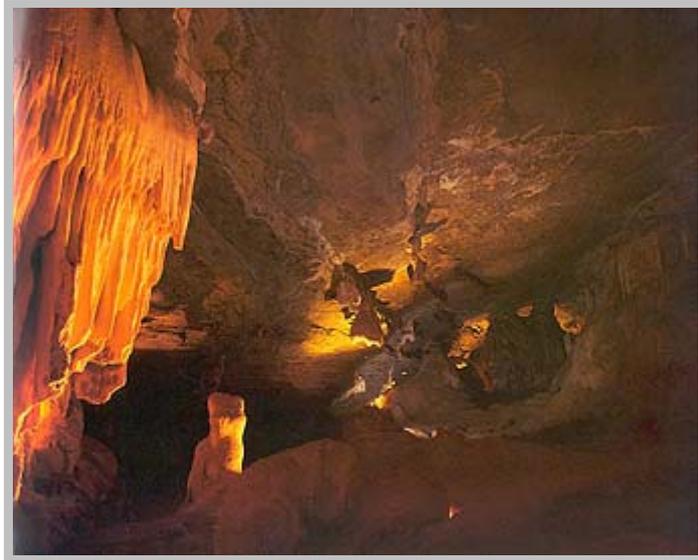


Figura 2.11 - Gruta de Maquiné

As cavernas com maior número de espeleotemas são aquelas já abertas ao turismo: Maquine (figura 2.11), Rei do Mato e Lapinha. As figuras 2.12A e 2.12B retratam de colunas e estalagmites de Rei do Mato. Escorrimentos e cortinas são os grandes atrativos de Lapinha (figura 2.12C). Represas de travertino são em geral rasas, em razoáveis extensões ao longo de declividades de baixo ângulo, sendo uma variedade comum os microtravertinos "texturizando" superfícies de outros espeleotemas (figura 2.12D). Bacias travertínicas profundas são consideradas pouco comuns, encontradas nas grutas do Baú, Escada e Poções. Também são incomuns estalactites de maior porte, como ocorrentes na Lapa Vermelha I e em Paredão da Fenda III, superando 4 metros de dimensão. Há ocorrências isoladas de pérolas, vulcões, cortinas de aragonita, "folhas" e "agulhas" de gipsita (figura 2.12E), flores, triângulos e círculos de calcita.

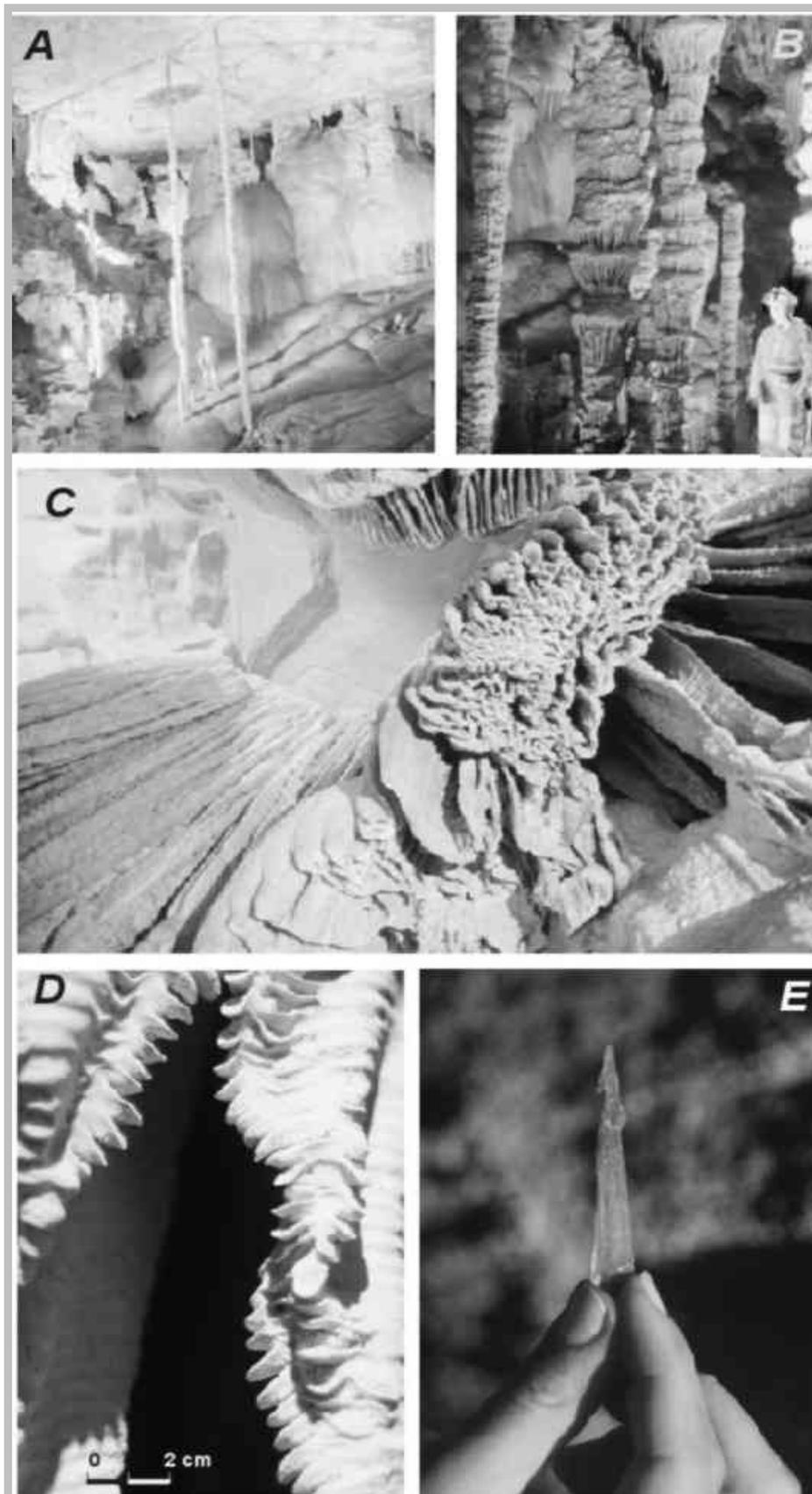


Figura 2.12 – A) “velas da gruta Rei do Mato; B) estalagmites em Rei do Mato; C) cortina na gruta da Lapinha; D) travertino; E) agulha de gipsita (Berbert-Born et al, 1998)

Quanto à forma, arranjo, distribuição e frequência dos condutos de cavernas, uma primeira distinção é determinada pela diferenciação faciológica (litológica e tectônica) da seqüência carbonática onde se instalou o relevo cárstico.

A grande maioria das cavernas desenvolve-se nos calcarenitos homogêneos do Membro Lagoa Santa, onde está instalado o típico relevo cárstico superficial e os principais sistemas hidrológicos subterrâneos. Estatisticamente, há predileção de condutos de diferentes hierarquias por certas direções coincidentes a famílias de fraturas definidas. As galerias subterrâneas são maiores e muito mais freqüentes na direção N75-85E e aproximadamente N-S (figura 2.13A) (Berbert-Born et al., 1998). É esperado que as fraturas E-W sejam mais aptas ao alargamento inicial, pois representam o principal conjunto aberto da região em decorrência de processos tectônicos extensionais. O desenvolvimento preferencial de condutos na direção N-S é concordante com padrões locais de alinhamento de dolinas que, segundo Piló (1998), podem refletir a influência da foliação subhorizontal que tem leve mergulho para leste. A geometria verticalizada da maioria das seções transversais dos condutos (figura 2.13B) é um aspecto esperado pela influência das fraturas de atitudes subverticais.

Os calcissiltitos impuros da seqüência basal (Membro Pedro Leopoldo), com freqüentes intercalações pelíticas, são composicionalmente menos favoráveis à carstificação. O cavernamento ocorre em situações especiais, ao longo dos contatos interformacionais inferior e superior onde há intensificação da deformação. No contato inferior, está vinculado à menor permeabilidade do embasamento cristalino, que força um maior tempo de residência da água e sua circulação no calcário assentado acima. O entalhe tende a ser lateral com alargamento progressivo, caracterizado pelo deslocamento de finos blocos tabulares induzido pela forte foliação ondulada e pelas próprias intercalações argilosas. Onde a deformação é mais forte e generalizada, a lineação de estiramento observada nos planos da laminação subhorizontal segundo a direção aproximada E-W exerce um controle significativo sobre a abertura de pequenos condutos, reentrâncias e orifícios de perfil circular a ovalar. Há exemplos característicos na Gruta da Lapinha, como ilustra a figura 2.13C (Berbert-Born et al. 1998).

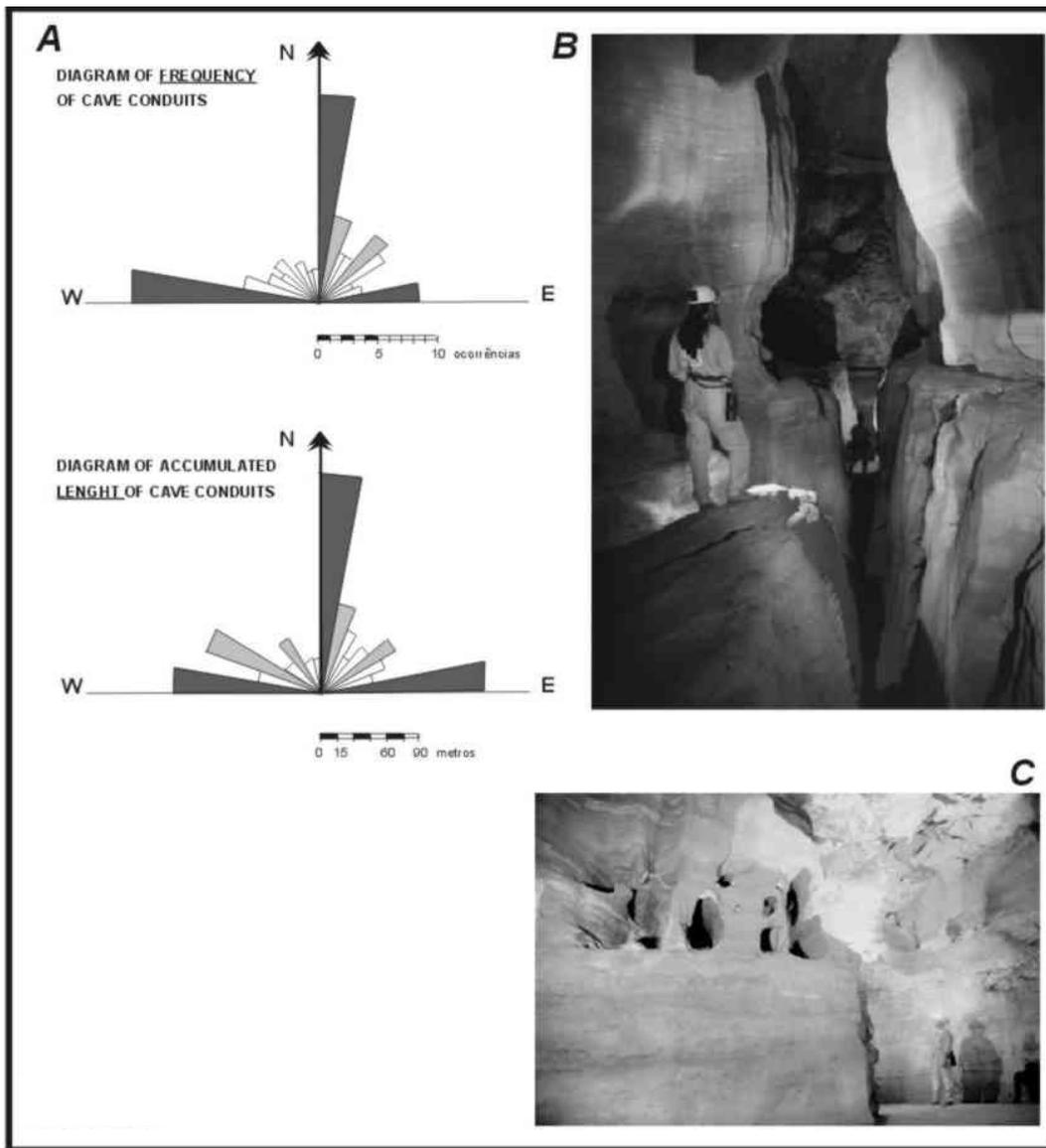


Figura 2.13 - Aspectos do endocarste condicionados a estruturas geológicas. A) diagramas de roseta da frequência e comprimento acumulado de condutos subterrâneos desenvolvidos nos calcarenitos do Membro Lagoa Santa; B) conduto de seção verticalizada na gruta do Baú, conformado em pelo menos duas etapas distintas de entalhe; C) Orifícios condicionados à existência de lineação de estiramento bem definida, na gruta da Lapinha (Berbert-Born et al., 1998).

Com relação à hidrografia o Planalto Cárstico é uma região de grande dinâmica de captura e “transmissão” das águas pluviais rumo aos níveis de base. Em segmentos fluviocársticos, há cavernas configuradas pelo fluxo rápido e turbulento de rios subterrâneos, apresentando caráter de sinuosidade com trechos retilíneos, com galerias vinculadas a drenagens ativas por curto espaço de tempo,

e, há cavernas que configuram pequenos trechos de uma rede de drenagem, com segmentos atualmente “desconectados” em função da dissecação do relevo.

A grande parte das cavernas está associada às dolinas, particularmente àquelas delimitadas por escarpa calcária. Suas aberturas podem estar à base dos paredões, atual fundo das dolinas, ou acima do atual fundo. Funcionam como pontos atuais ou antigos de captura do escoamento das bacias, ou estão associadas a alagamentos ativos ou inativos da bacia. Há vários exemplos de cavernas atualmente secas situadas acima do atual fundo das dolinas, tendo entradas lateralmente dispostas à “meia-altura” das escarpas, como as grutas da Escada e Cerca Grande.

Algumas cavernas ao fundo de dolinas correspondem a conexões mais antigas do relevo com um sistema subterrâneo previamente conformado. Ou seja, são dolinas de subsidência que evoluíram a partir de uma rede subterrânea instalada, as cavernas associadas a esse tipo de condição mostram uma morfologia complexa que resulta de variações hidrológicas policíclicas, marcada por feições peculiares.

Há registros de diferentes fases evolutivas superpostas nas cavernas do Baú, Escada e Lapa Vermelha, como por exemplo, condições de flutuação do nível de água, diferentes fases de preenchimento sedimentares intercaladas à precipitação química, indícios de processos paragenéticos, reentalhe vadoso por drenagens de escoamento das dolinas. (Berbert-Born et al. 1998).

Cavernas que ocorrem com frequência são em geral de porte reduzido, sinuosas a retilíneas, sem grandes intercomunicações, é resultam da ação química mais agressiva, de águas intersticiais que percolam as discontinuidades da rocha em lento fluxo descendente. A ação dessas águas pode remodelar completamente o perfil das paredes das galerias, além de ser o principal agente da elaboração dos precipitados químicos secundários (espeleotemas). Estas cavernas estão geralmente nos altos maciços como os de Poções e Lapinha, muito embora tais processos também componham a evolução das demais cavidades.

Na Depressão de Mocambeiro, as cavernas ocorrem geralmente à base de rochosos residuais à denudação que são circundados pelo lençol de água aflorante. Em face do baixo gradiente hidráulico, são articuladas galerias labirínticas ainda

com seções de perfil horizontalizado devido a processos de solubilização ao longo da superfície da água.

Com relação aos sedimentos em muitas cavernas encontram-se diferentes fases de deposição sedimentar, onde existem associações de seqüências clásticas e níveis de precipitação química. Os sedimentos constituem-se de componentes argilosos, areias, seixos, fragmentos de rocha e espeleotemas em proporções muito variáveis que oferecem indícios sobre as energias deposicionais. Piló (1998) identificou três depósitos sedimentares distintos sob capas estalagmíticas na gruta do Baú, com restos da fauna extinta. Sobre cada um, incidiram processos erosivos que determinaram uma grande remobilização e lixiviação dos materiais. Datação de U/Th sobre as capas estalagmíticas indicaram ciclos deposicionais atuantes entre mais de 135 e 60 mil anos e para estas deposições. O autor então propôs um modelo para a evolução da Depressão Macacos-Baú que mostra as principais etapas da dinâmica de desenvolvimento da geomorfologia regional. Considerando que as dolinas têm uma dinâmica de evolução acelerada no contexto geral da evolução da paisagem, ele comparou as taxas locais estimadas de velocidade de aprofundamento de dolinas (relação altimétrica entre capas estalagmíticas datadas em U/Th e fundo atual das dolinas) e o desnível total de 210 metros entre o planalto residual da superfície Sul-Americana e ponto mais baixo da região estudada, sendo possível estimar em 1,9M.a. a idade *máxima* para o início do entalhamento daquela superfície,

O modelo defende a configuração de uma drenagem subterrânea antes da elaboração do relevo cárstico, evoluindo para um relevo de depressões fechadas (início da formação de dolinas) com o aumento gradativo das conexões dos sistemas endocársticos (Quaternário Inferior). Várias cavernas hoje aflorantes já estariam relacionadas a esses sistemas primários sob regime freático.

A forma dos sumidouros acarretou num fluxo de grande volume de detritos, lamas e fluxos aquosos, marcando um período de morfogênese muito ativa, provavelmente relacionada a episódios de chuvas intensas sob cobertura. Depois segue um longo período de maior estabilidade e redução do fluxo clástico o qual permitiu uma sedimentação química sobre os depósitos clásticos, que pode ter relação com uma mudança climática expressiva, com o aprofundamento do nível de base local ou com o impedimento da circulação hídrica devido à própria colmatação dos sedimentos. Posteriormente, ocorre erosão dos depósitos atribuída

a um outro período de chuvas intensas. Toda essa fase de preenchimento clástico, seguida de precipitação química e de posterior processo erosivo está datada como anterior a 135 mil anos, a partir de uma estalactite desenvolvida sob uma das capas estalagmíticas que recobre um importante depósito clástico.

Outros períodos deposicionais clásticos e químicos energeticamente menos intensos seguiram-se, associados a eventos de entalhe vadoso dos condutos e de sedimentos previamente posicionados (pelo menos três episódios de sedimentação química foram identificados). Em sedimentos sob capas estalagmíticas datadas de aproximadamente 70 mil anos estão presentes vestígios da megafauna extinta.

O incremento das conexões endocársticas, induzido até mesmo pela evolução epicárstica, deve ter facilitado o transporte dos materiais da cobertura, justificando a conformação das dolinas “secundárias” superimpostas ao perfil de vertentes maiores, no Pleistoceno Terminal, segundo um novo período de maior umidade, constatado por pólenes e datações de sedimentos de lagoas.

A este ambiente estão associados sítios paleontológicos de grande valor, com componentes da megafauna extinta e vestígios muito importantes da ocupação humana pré-histórica no Brasil, entre os quais, ossos de cerca de 12 mil anos descritos por Lund como o “Homem de Lagoa Santa”.

O carste de Lagoa Santa também tem um significado especial para a história da ciência e da cultura do povo brasileiro. A região é considerada o berço da paleontologia, arqueologia e espeleologia. O pioneirismo das pesquisas é justificado, em princípio, por tratar-se da região do país onde atualmente se registra o maior número de cavernas por área. Essa aglomeração de grutas e abrigos guarda grande quantidade de fósseis pleistocênicos, entre eles a chamada megafauna pleistocênica extinta, e “os vestígios mais importantes da ocupação humana pré-histórica no Brasil, que incluem painéis rupestres, utensílios e ossadas, cujos registros mais antigos são datados de aproximadamente 12.000 B.P.” (Prous et al., 1998).

A existência de numerosos sítios com “grafismos parietais” eleva Lagoa Santa ao *status* de um dos mais importantes sítios rupestres do país, pela primeira vez no Brasil, pinturas rupestres tiveram uma idade “semi-absoluta” (idade mínima) determinada, quando foram descobertos grafismos enterrados abaixo de

níveis de ocupação datados por radiocarbono. Os primeiros grafismos tiveram idades reveladas de pelo menos 6.000 anos.

Quanto aos vestígios mais antigos que se têm registros, destacam-se os “ossos datados por carvões com idades entre 10.200 e 11.680 anos”, idade também confirmada em uma datação recente de ácidos húmicos penetrados pós-morte em osso de um indivíduo (Prous *et al*, 1998).

2.2.2 Corais

Os corais (cnidários que secretam carbonato de cálcio para formar seu esqueleto) são encontrados em águas rasas devido à sua relação com algas simbióticas gastrodérmicas, ou zooxantelas, que necessitam da luz do sol para efetuar a fotossíntese. Os esqueletos coralinos formam um substrato onde outros corais, esponjas e algas se fixam formando os recifes. Eles são formados de pequenos animais invertebrados pertencentes ao filo Cnidaria ou Coelenterata, e à classe Anthozoa; que tem como característica de seus membros apenas a forma polipóide em todo o ciclo de vida. Um recife de coral leva cerca de 1.000 anos para crescer verticalmente cerca de 3 a 15 metros.

Os corais fósseis são restos ou vestígios destes organismos que viveram em épocas geológicas passadas antes do Holoceno. Quando se encontra corais recifais em uma rocha pode se deduzir que aquela rocha se formou em um ambiente marinho raso, tropical, com águas límpidas e salinidade normal. Os corais compõem tipos de fósseis que são excelentes indicadores ambientais e junto com a assembléia faunística de uma rocha pode indicar as relações paleoecológicas entre os organismos fossilizados, estabelecendo quais relações existiam entre os organismos que viviam naquela comunidade específica.

Os corais fósseis da Bacia de Campos, RJ, são normalmente das espécies *Lophelia pertusa* (fig. 2.14) e *Solenosmilia variabilis*, ambas da Família Caryophylliidae relatados primeiramente por Cairns (1979) e Laborel (1969), a espécie datada neste estudo foi espécie *Lophelia pertusa*.

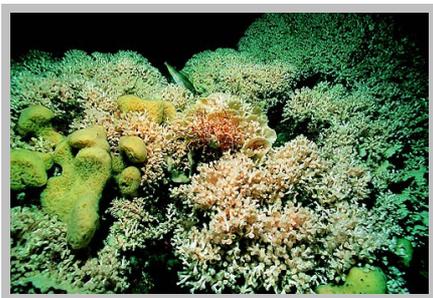


Figura 2.14 – coral *Lophelia pertusa* Branchu (2005)

Coral *Lophelia pertusa*

As colônias do *Lophelia pertusa* são formadas sob esqueletos de argonita e são também encontrados: no Atlântico norte, no Atlântico oriental, no Mar Mediterrâneo e nos Oceanos Pacífico e Índico. Esta distribuição torna-o um potente marcador paleoceanográfico.

Estes corais são interessantes para a datação (fig. 2.15), pois não estão limitados às águas tropicais rasas, mas habitam todas as latitudes do oceano, em águas profundas (4000 m) e de superfície, conseqüentemente, podem fornecer informações indiretas de propriedades físicas e químicas. Algumas dificuldades são encontradas na determinação de idades exatas dos corais: a maioria das espécies têm a forma de crescimento complexa, ficando difícil de determinar as cronologias relativas (como pela contagem de faixas); são revestidos freqüentemente com óxido/hidróxido de Fe/Mn que pode adsorver o urânio e o tório adicionais, fornecendo resultados errôneos; podem incorporar uma quantidade significativa de ^{230}Th devido à concentração mais alta de ^{230}Th nas águas profundas do que nas água de superfície e podem submeter-se a processos diagenéticos.



Figura 2.15 – Fósseis de coral da Bacia de Campos.

2.3

Aspectos Teóricos e Experimentais de Extração Cromatográfica

Baseando-se nas propriedades químicas do tório e urânio, um método sequencial de análise foi desenvolvido a partir da utilização da extração cromatográfica como um método de pré-concentração e separação da matriz (CaCO_3).

A extração cromatográfica é considerada uma forma particular de cromatografia de partição. O termo é geralmente usado quando a fase estacionária é uma solução orgânica e a fase móvel uma solução aquosa. O método acopla a seletividade dos solventes orgânicos utilizados na extração líquido-líquido com os estágios característicos dos processos cromatográficos e vêm competindo favoravelmente com a cromatografia de troca-iônica em muitos tipos de separação.

Uma vez que a extração cromatográfica é uma aplicação da técnica de cromatografia em coluna no processo de extração líquido-líquido, os parâmetros que determinam a eficiência de separação são aqueles que são importantes em ambas as técnicas, como por exemplo, n° de pratos teóricos e coeficiente de distribuição.

Em cromatografia de partição os suportes usados têm a função de reter a fase estacionária como um filme fino, acelerando a obtenção do estado de equilíbrio entre a fase orgânica e aquosa. Sendo assim, um suporte ideal deveria obedecer aos seguintes requisitos: dispor de boa capacidade de absorver e reter a fase estacionária; ser quimicamente inerte, isto é, não deve sofrer nenhum tipo de reação com a fase móvel; não deve ser dissolvido ou sofrer alterações de estrutura quando em contato com a fase estacionária; uniformidade de geometria (as esféricas são as melhores); ter uma superfície suficientemente grande para reter a fase estacionária como um filme fino e uniforme e para apresentar uma área grande de contato.

Suportes porosos geralmente preenchem os requisitos acima, mas os poros devem ser: uniformes, já que poros de tamanhos diferentes têm o mesmo efeito de partículas de tamanhos diferentes: não deve conter poros muito estreitos e profundos, os quais retardam a obtenção do equilíbrio, causando um alargamento adicional nos picos cromatográficos; ter uma estabilidade mecânica aceitável; não

se fragmentando durante os processos de preenchimento da coluna, impregnação do extrator ou regeneração do suporte e deve ser barato e permitir a recuperação quando usado em processos de rotina.

Os suportes utilizados em extração cromatográfica estão divididos em dois grandes grupos.

O primeiro grupo é constituído de suportes que têm a superfície coberta por grupos hidroxila, têm alta energia superficial (~ 80 dina/cm na sílica) e absorvem muito bem líquidos polares. Estão incluídos neste grupo Kieselguhr (diatomácias), sílicagel, vidros, celulose e alumina. Sílicagel é uma sílica hidratada $\text{SiO}_2 \cdot \text{XH}_2\text{O}$. É uma substância incolor, porosa, fortemente hidrófila e manufaturada como grãos rígidos. A água, presente na sua estrutura como grupo hidroxila, encontra-se quimicamente ligada aos átomos de silício.

A rigidez e alta porosidade deste suporte permitem um enchimento uniforme da coluna atingindo um alto número de pratos teóricos nos processos cromatográficos. A estabilidade química é superior a de todos os outros materiais utilizados em cromatografia, é resistente aos meios agressivos, exceto ácido fluorídrico, e incha muito pouco quando em contato com solventes orgânicos.

Os grupos hidroxilas têm propriedades de força iônica, então os suportes devem ser previamente inativados. Com esta finalidade, usualmente utiliza-se um tratamento com compostos organossilício como trimetilclorossilano (TMCS), hexametildissilano (HMDS) e dimetilclorossilano (DMCS)) os quais tornam os suportes simultaneamente hidrófobos e capazes de absorver solventes orgânicos.

O segundo grupo de suportes usados em extração cromatográfica inclui vários polímeros orgânicos com baixa energia superficial (polietileno, politetrafluoretileno, politrifluorcloroetileno, poliestireno de ligações cruzadas). Como são hidrófobos, estes suportes, absorvem bem solventes orgânicos.

2.3.1 Mecanismos de Extração dos Compostos Neutros Organofosforados

Existem muitos mecanismos de extração líquido-líquido envolvendo compostos inorgânicos. De um modo geral, as substâncias inorgânicas podem ser separadas por simples partição no solvente orgânico como, por exemplo,

moléculas de halogênios em clorofórmio; por extração de complexos quelados de materiais como ditizonatos em solventes orgânicos; por troca iônica com trocadores iônicos líquidos que se encontram dissolvidos em solventes orgânicos como, por exemplo, tri-n-octilamina e seus sais, e, finalmente, por solvatação da espécie inorgânica.

No sistema de extração por solvatação, a espécie extraída é solvatada pela molécula do solvente orgânico. Tais solventes incluem compostos oxigenados como compostos neutros organofosforados. As moléculas coordenam com o átomo central, seus átomos de oxigênio geralmente deslocam moléculas de água da esfera de coordenação, podendo algumas vezes coordenar através de pontes de hidrogênio.

Os compostos neutros organofosforados têm propriedades doadora forte, podendo ligar-se diretamente ao cátion, formando compostos solvatados com o sal extraído. O poder de ligação destes compostos é explicado pela basicidade do átomo de oxigênio do grupo fosforila e pela sua disponibilidade espacial. O poder de extração nestes compostos aumenta como aumento das ligações diretas C-P na série óxido fosfato-fosfonato-fosfinato-fosfina.

O mecanismo de extração seria uma versão simplificada:



2.3.2 Tri-octil óxido de fosfina - TOPO

Os altos coeficientes de distribuição e a alta seletividade tornam os óxidos de fosfina, tais como o óxido tri-n-octilfosfina (TOPO) entre o grande número de compostos neutros organofosforados, os mais eficazes extratores para urânio e tório.

As características gerais de extração com TOPO são resumidas por White e Ross (1958). Segundo estes autores, urânio e tório são quase que quantitativamente extraídos a partir de soluções de ácido nítrico, numa faixa de concentração de 1 a 3M.

Neste meio, urânio e tório são extraídos como adutos do tipo $UO_2(NO_3)_2 \cdot 2 \text{ TOPO}$ e $Th(NO_3)_4 \cdot 2 \text{ TOPO}$ respectivamente, no intervalo de concentração

supra referido, são coextraídos total ou parcialmente as seguintes espécies Zr^{4+} , Ti^{4+} , V^{5+} , Hf^{4+} , Mo^{6+} , Sb^{3+} , Bi^{3+} , Ce^{4+} , $Sn^{2,4+}$ e Au^{3+} .

O rendimento de extração em meio nítrico diminuiu com o aumento da concentração do HNO_3 devido à possibilidade de formação dos complexos ácidos do tipo $H[M^{n+}(NO_3)_{n+1}] \cdot TOPO$ onde $M=U$ ou Th , com o coeficiente de distribuição menores.

Nos estudos da extração de urânio com TOPO foram encontrados altos coeficientes de distribuição em soluções de ácido nítrico e clorídrico e um pouco mais baixo para os ácidos sulfúricos e perclóricos. A extração de tório, entretanto, é mais favorável em meio nítrico do que nos meios ácidos clorídrico e perclórico.

2.3.3

Óxido octofenil-N, N-di-isobutil carbamofosfina dissolvido em tri-n-butyl fosfato - TRU

Uma das resinas utilizadas para a separação do Th e U da matriz de carbonato foi a TRU-resina (Eichrom) que é um material de extração cromatográfica em que o sistema extratante é óxido octofenil-N, N-di-isobutil carbamofosfina – CMPO (fig.2.16) dissolvido em tri-n-butyl fosfato –TBP, com densidade de aproximadamente 0.37 mg/mL.

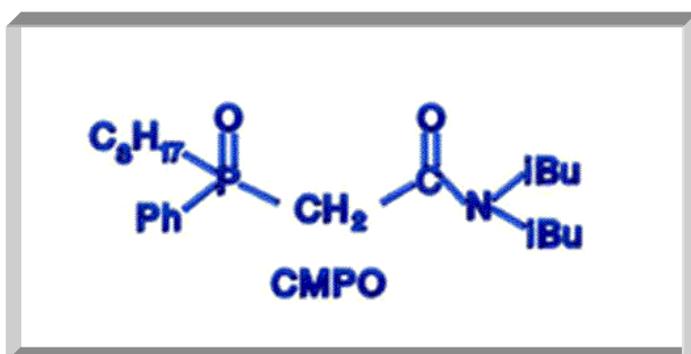


Figura 2.16 – Molécula de CMPO.

A figura 2.17 mostra a absorção de vários elementos actínídeos em soluções de ácido nítrico na TRU-resina, o eixo-y, k é uma medida da absorção correspondente ao número de volumes de coluna livre (FCV) para um pico

máximo em uma coluna de cromatográfica. O FCV é uma medida do espaço do interno (ou volume vazio) de uma coluna. Valores mais altos que 100 indicam uma absorção forte, valores entre 1 e 50 indicam absorção fraca, e valores abaixo de 1 indicam nenhuma retenção na coluna. Observa-se que os actinídeos tetravalentes mostram uma retenção extremamente alta na coluna, com o k na taxa de 10^4 - 10^6 entre HNO_3 2M e HNO_3 14M, e urânio hexavalente está aproximadamente uma ordem de grandeza abaixo

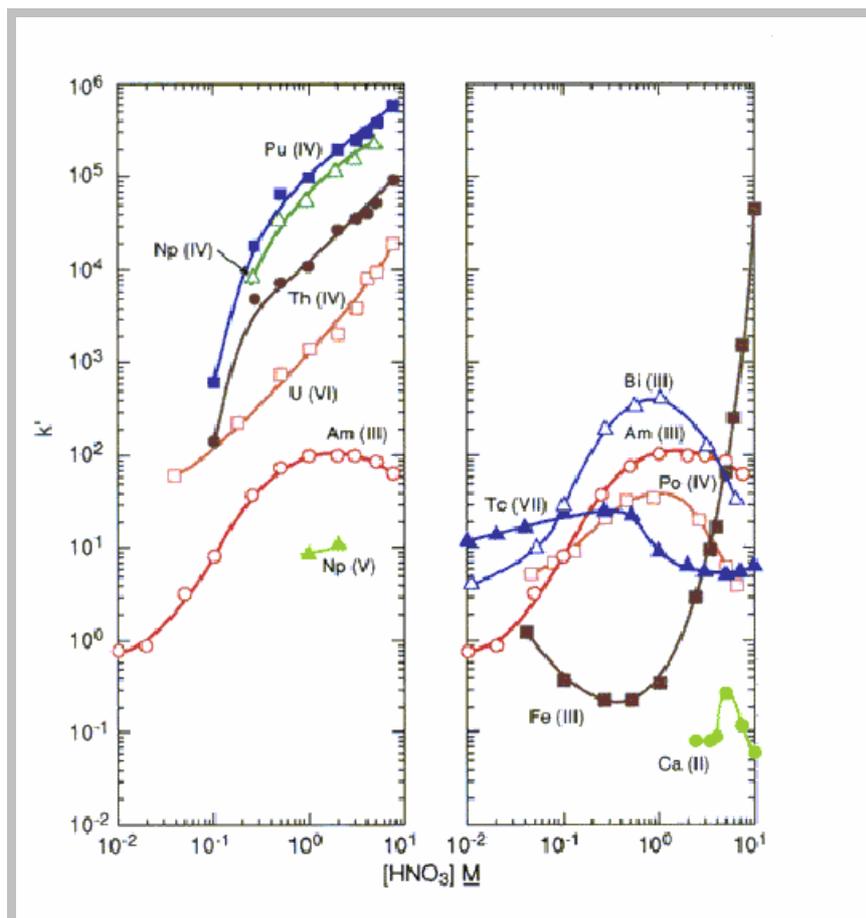


Figura 2.17 - Dependência da concentração do ácido no k para vários íons á 23-25°C na TRU-resina (Horwitz, 1993)

A Figura 2.18 mostra o comportamento da retenção dos actinídeos no HCl evidenciando a baixa afinidade da coluna para U e Th estabelecendo o fundamento básico da seletiva eluição do U e Th da TRU-resina.

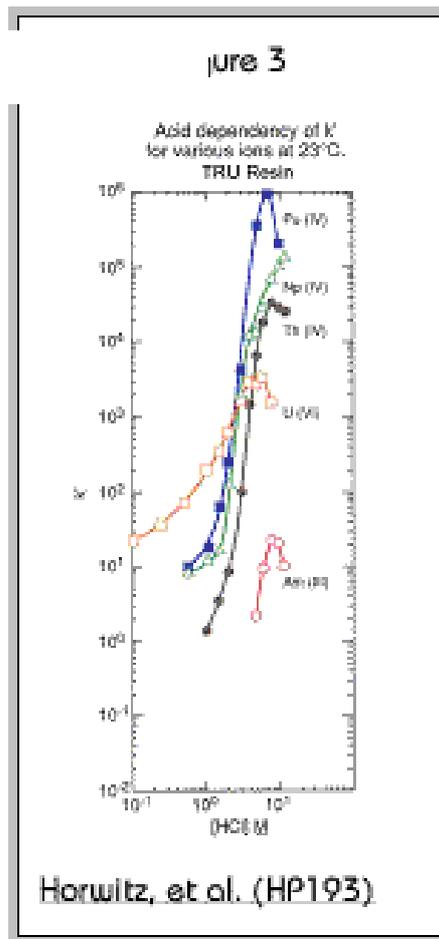


Figura 2.18 – Retenção na TRU-resina de Am em HCl (Horwitz, 1993)

Para observar-se o efeito da matriz (carbonato de cálcio) na retenção dos actínídeos pode-se verificar o efeito do cátion no volume de retenção (k) do amerício em ácido do nítrico 2M (figura 2.19) O cálcio não afeta a retenção do amerício

A Figura 2.20 mostra apenas os efeitos anions poliatômicos na retenção de netúnio tetravalente, o comportamento de outro actínídeo tetravalente sob as mesmas condições é análogo, e no caso do tório aproximadamente com uma ordem de grandeza abaixo

O efeito do oxalato (fig. 2.21) é significativo em actínídeos tetravalentes que rapidamente formam complexos de oxalato que não são extraídos pelos sistema de solvente CMPO/TBP. Retenção de Urânio não é afetada significativamente por oxalato até 0.1M. . Para esta razão, soluções de sais do oxalato podem ser utilizados para eluir os actínídeos tetravalente seletivamente da TRU-resina sem a eluição do urânio.

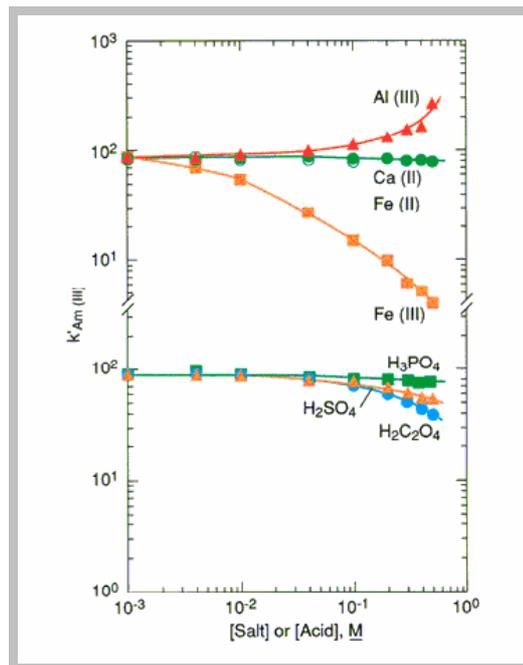


Figura 2.19 - Efeito dos constituintes da matriz na retenção do amerício na TRU-resina em HNO_3 2M (Horwitz, 1993).

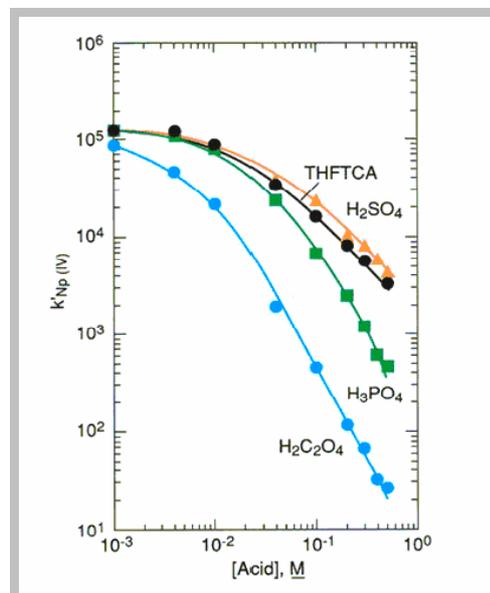


Figura 2.20 - Efeito da matriz constituinte na retenção do netúnio na TRU-resina em HNO_3 2M (Horwitz, 1993).

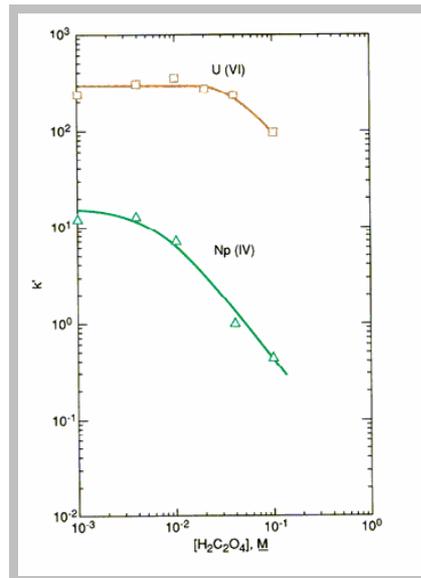


Figura 2.21 - Efeito do ácido oxálico no k do Np e U em HCL 1M na TRU-resina (Horwitz, 1993).

Com as observações anteriores um esquema de eluição de actínídeos pode ser proposto de acordo com a figura 2.22, onde se utiliza o ácido nítrico e clorídrico e complexo de formação para ajustarem-se aos estados de oxidação na separação dos actínídeos. A amostra é carregada em ácido nítrico de acordo com as vantagens apresentadas na Figura 2.17, então 2 FCV de HCl 9M é utilizado para converter a coluna em um sistema clorídrico. Am é então eluído com HCl 4M, e os primeiros 5 FVC contém mais que 99% do Am. Pu é eluído com HCL 4M e hidroquinina 0,1M, aproximadamente 91% do Pu é encontrado nas 10 primeiras FVC. Th e Np são eluídos sequencialmente usando HCl 1,5M e HCl 1M em ácido oxálico 0,03M respectivamente, 95% do Th é encontrado nos primeiros 5FVC. Np é eluído nas outras 5 FVC. Finalmente 95% de U é eluído com 5 FVC de bioxalato do amônio 0,1M.

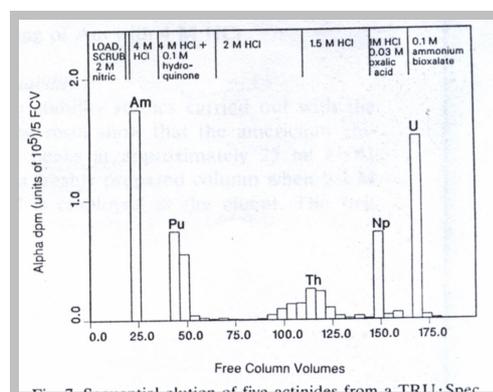


Figura 2.22 - Seqüência de eluição de 5 actínídeos na TRU-resina (Horwitz, 1993).