



UNIVERSIDADE DE BRASÍLIA-UNB
INSTITUTO DE GEOCIÊNCIAS-IG

***METODOLOGIA DE DATAÇÃO EM CARBONATOS
PELA SÉRIE DE DESEQUILÍBRIO DO URÂNIO POR
ESPECTROMETRIA DE MASSA.***

DISSERTAÇÃO Nº 212

Bárbara Alcântara Ferreira Lima

BRASÍLIA - DF

2006



UNIVERSIDADE DE BRASÍLIA-UNB
INSTITUTO DE GEOCIÊNCIAS-IG

***METODOLOGIA DE DATAÇÃO EM CARBONATOS
PELA SÉRIE DE DESEQUILÍBRIO DO URÂNIO POR
ESPECTROMETRIA DE MASSA.***

Bárbara Alcântara Ferreira Lima

DISSERTAÇÃO Nº 212

ORIENTADOR: Prof. ROBERTO VENTURA SANTOS (UnB)

EXAMINADORES: Prof. MÁRCIO MARTINS PIMENTEL (UnB)

Prof. JOSÉ MARCUS DE OLIVEIRA GODOY (CNEN - RJ)

BRASÍLIA – DF

2006

*“Não há modo de mandar, ou de ensinar,
mais forte e suave que o exemplo: persuade
sem retórica, reduz sem porfia, convence
sem debate todas as dúvidas, desata e corta
caladamente todas as desculpas.”*

Padre Manuel Bernardes

In memoriam

Juliana Alcântara Ferreira Lima

Agradecimentos

Várias pessoas participaram desse sonho, hoje realidade, mas algumas de forma especial. A essas pessoas, meu agradecimento:

- _ a Deus, fonte de força e luz para continuar no caminho D'Ele.
- _ à minha mãe Neiliete e meu pai Valter, por tornarem possível que eu fosse quem sou hoje e por me amarem sempre e incondicionalmente.
- _ a meu irmão Humberto e minha cunhada Lucieda pela mão sempre estendida, muitas vezes não entendendo o porquê e pela palavra amável, porém firme.
- _ a minha família, principalmente meus padrinhos e primos (irmãos): Tia Neuma, Tio João, Iara, João Henrique, Alessandra, Isac, pela acolhida em Brasília, me fazendo mais feliz longe de casa.
- _ ao meu orientador Roberto Ventura Santos pela carinhosa acolhida no Instituto de Geociências, pelo comprometimento comigo e com meu trabalho.
- _ aos professores do Instituto de Geociências: Elton Luiz Dantas, Márcio Martins Pimentel e Reinhardt Adolfo Fuck, pelo apoio a mim concedido e pelo espaço cedido no Laboratório de Geocronologia para que eu pudesse concluir meu trabalho.
- _ aos professores do Instituto de Química: Antônio Guaritá Santos e Denise Imbroisi por terem me ensinado a ter amor pelo laboratório e pela pesquisa.
- _ aos amigos do Instituto de Química e Laboratório de Analítica e Ambiental que mesmo estando longe não deixarem de torcer e me incentivar: Fátima, Jeane, Júnior, Iago, Eduardo, Jurandir, Maria Amélia, Samantha, Sandra, etc.
- _ à Antonio Celso Jardim por todas as conversas e conselhos, principalmente no manuseio dos espectrômetros.
- _ ao professor Walter Pedreira Filho pela ajuda inicial e conselhos sobre o uso correto do ICP-MS.
- _ Ao professor Bernhard Bühn pelo tempo cedido ao preparo do método no MC-ICP-MS.
- _ ao prof. Francis Sondag pelos ensinamentos e amostras cedidas.
- _ aos técnicos do Laboratório de Geoquímica e Geocronologia: Antônio Fortes, Fernando, Márcio Ferreira, Denílson Jorge e Roberto Guerra por toda a ajuda.

_ aos colegas de pós-graduação, principalmente Ana Carla, Bruno, Karin, Luciana, Cláudio, José Maria, Ana Maria, Glória, Ricardo, Maria Emília, Sandra, Cristiano, Danielle, Mag-in, Cíntia, Milene, etc.

_ aos amigos do Laboratório de Geocronologia: Sérgio, Jorge, Sandrine, Ricardo, Pamela, Keila, Jackeline, Natália e Massimo, Joseneusa pelo apoio e palavras certas.

_ ao Instituto de Geociências, desde a direção, coordenação de pós-graduação e funcionários.

_ aos meus amigos de Colina – UnB: Anátália, Renata, Natália, Edna, Lorena, Luana, Larissa, Jander, Gustavo e Marcel, por me fazerem sentir sempre em casa.

_ aos meus amigos que me suportaram durante esse tempo sem pensar em desistir de mim: Vanessa, Vinícius, Susan, Jeane, Joselene, Cláudio Marcos, Cláudio Oliveira, Dilzane, Fernando, Luciano, Heu..., Flávia, Zayra, etc.

_ a CAPES pela concessão da bolsa

_ a todos: Muito Obrigada!!!

Resumo

Existem vários métodos de datação que são amplamente utilizados de acordo com o tipo de material do qual se quer datar. Os métodos de datação baseados no desequilíbrio radioativo que utilizam a dependência-tempo da perturbação geoquímica entre isótopos pai e filho da série de decaimento radioativo natural do ^{238}U , ^{235}U e ^{232}Th , cujos membros finais são isótopos estáveis de chumbo, são os que encontram maior uso numa ampla variedade de problemas na geologia, hidrogeologia e arqueologia. O uso deste método em depósitos de cavernas, como espeleotemas e sedimentos clásticos, provou ser uma ferramenta poderosa para estudar o passado climático e mudanças ambientais. Mais especificamente, espeleotemas, principalmente estalagmites, são freqüentemente estudadas para interpretações paleoambientais. Além disso, a aplicação em estudos geológicos inclui a determinação de idade de rochas e água subterrânea, estudos de erosão superficial, transporte e processos de sedimentação, interações rocha-água subterrânea, dentre outros. A preparação química do método é o principal foco desse trabalho que envolve cuidadoso controle de procedimentos químicos para eliminar contaminação de laboratório e calibração precisa do espectrômetro de massa para obter alta reprodutibilidade. O processo se dá em várias etapas: preparação da amostra, digestão e separação cromatográfica utilizando padrões sintéticos e amostras já datadas em outros laboratórios no mundo, leitura das razões isotópicas em espectrômetro de massa, além do estudo da estalagmite JA-5 da Caverna João Arruda em Bonito-MS.

Os resultados obtidos mostram que o método funciona, principalmente com relação à co-precipitação do U e Th e separação cromatográfica desses metais. Observa-se também que as idades obtidas estão dentro do erro associado a cada amostra e se aproximam dos valores obtidos em outros laboratórios (laboratórios validados quanto ao método). É evidente que alguns ajustes devem ser levados em consideração para ter um resultado melhor, principalmente no ajuste do método de leitura em MC-ICP-MS. O estudo de caso feito com a estalagmite JA-5 sugere que a amostra parou de crescer em torno de 2,0 ky. Este estudo é diferente se o comparamos com o dado obtido para a estalagmite JA-3 encontrada na mesma caverna, mas em locais de dinâmica hídrica diferente.

Abstract

There are many dating methods largely used according to the kind of material to be dated. Methods that rely on the time-dependency of geochemical disequilibrium between daughter and parent isotope, from the ^{238}U , ^{235}U and ^{232}Th natural decay system, whose final members are stable Pb isotopes, are the most useful in a broader variety of geological, hydrological and archeological problems. The use of this method in cave deposits like speleothems and clastic sediments proved to be a powerful tool to study past climatic and environmental changes. Speleothems like stalagmites are frequently used in paleoenvironmental interpretations. This method may be applied to rocks and underground water dating, erosion studies, transport and sedimentation processes, interactions between rock-groundwater, among others. The present work focuses on the chemical preparation of the U-Th method including the chemical procedures to avoid laboratory contamination and the mass spectrometer precise calibration in order to get high reproducibility. The process has many steps: samples preparation; digestion and chromatographic separation using standards and samples already dated in other laboratories; determination of the isotopic ratios by mass spectrometers, and a case study based on a stalagmite from João Arruda cave, Bonito, Mato Grosso State, Brazil.

The obtained data shows the reliability of the method works, mostly in relation to co precipitation of U and Th and to the chromatographic separation of these metals. It is also observed that the obtained dates are within the errors for each sample and are very similar to the dates obtained in other laboratories (validated to this methodology). Further improvements are necessary to achieve better results, mostly related to the reading method in the MC-ICP-MS. The case study in the JA-5 stalagmite shows that it stopped growing around 2,0 ky. This is a different result from that obtained on JA-3 stalagmite, from the same cave, but placed in a spot with different hydrodynamics.

Índice Geral

Capítulo 1 – Introdução	01
1.1 Relevância do Estudo	01
1.2 Objetivos	02
Capítulo 2 - Revisão Bibliográfica	04
2.1 Métodos de Datação	04
2.2 Decaimento Radioativo do Urânio	06
2.3 Série de Desequilíbrio do Urânio	07
2.3.1 Propriedades químicas do urânio e tório	09
2.3.2 Condições para datar pela Série do Urânio	11
2.4 Aplicações do Método	11
2.4.1 Água	12
2.4.2 Sedimento	12
2.4.3 Ossos e Dentes	13
2.4.4 Corais	13
2.4.5 Espeleotemas	14
2.5 Métodos Analíticos empregados	18
2.5.1 Cromatografia	18
2.5.1.1 Definição	19
2.5.1.2 Cromatografia de troca iônica	20
2.5.1.3 Mecanismo	21
2.5.1.4 Tipos de colunas de cromatografia	21
2.5.1.5 Suporte da fase estacionária	22
2.5.1.6 Fase estacionária: a matriz ou resina	22
2.5.1.7 Enchimento da coluna cromatográfica	23
2.5.1.8 Fase móvel: o eluente	23
2.5.1.9 A amostra	24
2.5.2 Espectrometria de massa	24
2.5.2.1 Definição	26

2.5.2.2 ICP-MS	27
2.5.2.3 Características principais	31
Capítulo 3 – Metodologia	33
3.1 Material Utilizado	33
3.2 Preparação da Amostra	37
3.3 Pesagem e Dissolução	37
3.4 Adição do Traçador (Spike)	38
3.5 Pré-concentração do U e Th	38
3.6 Separação Cromatográfica	40
3.7 Espectrometria de massa	48
Capítulo 4 - Resultados e Discussão	52
Capítulo 5 – Estudo de Caso: Estalagmite da Caverna João Arruda	55
5.1 Introdução	55
5.2 Localização e aspectos fisiográficos	56
5.3 Amostras e metodologia	58
5.4 Resultados e Discussão	60
Capítulo 6 – Conclusão	63
Capítulo 7 – Referências Bibliográficas	64
Anexos	72
Anexo I Valores das massas das amostras e spike	72
Anexo II Resultados da Curva de Calibração e Resultados dos testes com os padrões	73
Anexo III Dados brutos das intensidades dos isótopos das amostras obtidas por MC-ICP-MS e Razões isotópicas calculadas a partir das intensidades dos isótopos	76

Índice de Tabelas

Tabela 2.1 - Sistemas de decaimento radioativo de meia-vida longa	05
Tabela 3.1- Equipamentos	33
Tabela 3.2 Materiais	33
Tabela 3.3 - Procedimento de limpeza do <i>savillex</i>	34
Tabela 3.4 - Limpeza do material listado na tabela 3.2	34
Tabela 3.5 - Lista de Reagentes	35
Tabela 3.6 - Preparo das soluções	36
Tabela 3.7 – Especificação das resinas	36
Tabela 3.8 - Lavagem da resina	36
Tabela 3.9 - Resina Dowex AG 1x8, 100-200 mesh (ponteira de polietileno de 10 e 5 mL)	42
Tabela 3.10 - Resina UTEVA (ponteira de polietileno de 10 mL)	42
Tabela 3.11 - Preparo dos padrões	46
Tabela 3.12 – Configuração dos ICP-MS	49
Tabela 3.13 - Esquema de leitura no NEPTUNE	50
Tabela 4.1- Descrição das amostras com idades validadas	51
Tabela 4.2 - Resultados da amostra do coral HAV 138	52
Tabela 4.3 - Resultados da amostra do coral Urelapa	52
Tabela 4.4 - Resultados da amostra da estalagmite Mara 1 topo	52
Tabela 4.5 - Resultados da amostra da estalagmite Mara 2 base	52
Tabela 4.6 - Resultados da amostra de coral AC-1	53
Tabela 4.7 - Resultados da amostra da espeleotema YB-1	53
Tabela 5.1 - Resultados da estalagmite JA-3 (Bertaux, et. al., 2002).	58
Tabela 5.2 - Resultados da amostra da estalagmite JA5 1 (topo)	61
Tabela 5.3 - Resultados da amostra da estalagmite JA5-6	61
Tabela 5.4 - Resultados da amostra da estalagmite JA5-10	61
Tabela 5.5 - Resultados da amostra da estalagmite JA5-14	61
Tabela 5.6 - Resultados da amostra da estalagmite JA5 19 (base)	61

Índice de Figuras

Figura 2.1 – Esquema de decaimento do Urânio 238	07
Figura 2.2 – Estalagmite	15
Figura 2.3 – Desenho esquemático mostrando a formação do espeleotema	16
Figura 2.4 – Mecanismo de migração de componentes da fase estacionária	20
Figura 2.5 - ICP-MS – ELEMENT – Laboratório de Geoquímica – UnB	25
Figura 2.6 - MC-ICP-MS – NEPTUNE – Laboratório de Geocronologia – UnB	26
Figura 2.7 – Desenho esquemático mostrando a formação do aerossol pela fonte de plasma	27
Figura 2.8 - Spray Chamber	28
Figura 2.9 - Representação esquemática da região da interface em ICP-MS	29
Figura 2.10 - Sample Cone e Skimmer Cone em ICP-MS	29
Figura 2.11 – Desenho esquemático de um nebulizador. Amostra e argônio entram por orifícios diferentes onde gás arrasta amostra até o plasma	30
Figura 2.12 - Nebulizador Microconcêntrico	30
Figura 3.1 – Frascos de teflon para dissolução tipo <i>savillex</i>	34
Figura 3.2 - Destilação dos ácido	35
Figura 3.3 - Precipitado de hidróxido de ferro (III) após adição de FeCl ₃ e NH ₄ OH	39
Figura 3.4 – Centrífuga	39
Figura 3.5 – Separação de U e Th – Coluna Primária – Arranjo 1	40
Figura 3.6 – Separação e purificação do U e Th – Coluna Primária e Secundária – Arranjo 1.1	41
Figura 3.7 - Separação e purificação do U e Th – Coluna Primária e Secundária – Arranjo 1.2	41
Figura 3.8 - Separação e purificação do U e Th – Coluna Primária e Secundária – Arranjo 1.3	41
Figura 3.9 – Coluna Cromatográfica com Resina AG 1X8 – A1	42
Figura 3.10 – Coluna Cromatográfica com Resina AG 1X8 – B2	43
Figura 3.11 – Coluna Cromatográfica com Resina UTEVA –C3	43
Figura 3.12 – Procedimento de Separação Cromatográfica para resina AG 1X8	44

Figura 3.13 – Procedimento de Separação Cromatográfica para resina UTEVA_____	44
Figura 3.14 – Evaporação das amostras_____	45
Figura 3.15 – Curva de Calibração U – Th – ELEMENT_____	46
Figura 3.16 - Teste com apenas uma coluna cromatográfica (Arranjo 1)_____	47
Figura 3.17 - Teste com duas colunas cromatográficas (Arranjo 1.1)_____	47
Figura 3.18 - Teste com duas colunas cromatográficas (Arranjo 1.2)_____	48
Figura 3.19 - Teste com duas colunas cromatográficas (Arranjo 1.3)_____	48
Figura 5.1 – Mapa mostrando a localização da cidade de Bonito e da caverna de João Arruda._____	56
Figura 5.2 - Mapa da Caverna João Arruda – Números de 1a 5 referem-se à localização das estalagmites JA1 a JA5._____	57
Figura 5.3 Estalagmite JA5 cortada transversalmente com laminações perpendiculares à direção de crescimento_____	58
Figura 5.4 – Pedacos – JA5 1(topo) a JA5 6_____	59
Figura 5.5 - Pedacos – JA5 6 a JA5 10_____	59
Figura 5.6 - Pedacos – JA5 10 a JA5 12_____	59
Figura 5.7 - Pedacos – JA5 13 a JA5_____	60
Figura 5.8 - Pedacos – JA5 15 a JA5 19 (base)_____	60
Figura 5.10 - Relação entre idade e posicionamento vertical das datações da amostra JA3 realizadas por Bertaux et al. (2002)._____	62

Capítulo 1 - Introdução

Medidas da abundância relativa de radionuclídeos naturais, como os isótopos de urânio, tório e rádio, das séries de decaimento do ^{238}U , ^{235}U e ^{232}Th têm sido utilizados para estudar uma variedade de problemas dentro, por exemplo, da geologia, hidrogeologia e arqueologia. Como exemplo disso cabe citar os estudos de datação de espeleotemas.

Datando o início e o término do crescimento de espeleotemas pode-se construir a cronologia de eventos climáticos regionais (Bradley, 1985). A datação das fases de crescimento pelo método do desequilíbrio da série do urânio possui o potencial de indicar épocas nas quais a região passou por fases mais úmidas.

Nesse tipo de estudo, o método baseia-se na dependência do tempo para se atingir o equilíbrio entre o decaimento dos nuclídeos pai e a formação dos nuclídeos filho. O princípio fundamental é que, em sistema fechado, ou seja, nenhum filho ou pai escape de dentro do sistema, a razão de pai para filho levará a um estado de equilíbrio em que a razão de decaimento do pai é igual à razão de decaimento do filho (Geyh, 1990). O uso deste método em depósitos de cavernas como espeleotemas e sedimentos clásticos é uma ferramenta poderosa para estudar o passado climático e mudanças ambientais.

1.1 Relevância do Estudo

Tendo em vista o exposto acima, torna-se de fundamental importância o estudo desse tipo de metodologia. O método de datação para carbonatos jovens se dava apenas por ^{14}C , sendo que seu range era de no máximo 50000 anos. O método baseado no desequilíbrio do urânio data amostras na faixa de até 500000 anos e pode ser aplicado em várias matrizes, diferentemente do método ^{14}C que data apenas materiais que contenham carbono na sua composição química.

Outro ponto de grande relevância é que no Brasil praticamente não existem laboratórios que realizem o procedimento para datação de carbonatos jovens nessa faixa de idade.

1.2 Objetivos

O objetivo principal dessa dissertação é preparar a metodologia química para datação de carbonatos, principalmente espeleotemas, por meio da Série de Desequilíbrio do Urânio utilizando basicamente separação cromatográfica e espectrometria de massa.

Os objetivos específicos são:

- _ preparar todo o procedimento de separação cromatográfica da matriz carbonática utilizando padrões sintéticos de urânio e tório.

- _ aperfeiçoar os procedimentos analíticos, tais como: digestão da amostra, pré-concentração dos elementos de interesse e separação cromatográfica, além da estabilidade do método, pureza e rendimento químico.

- _ preparar método de leitura dos isótopos de U e Th em TIMS, ICP-MS e MC-ICP-MS.

- _ validar o método de datação utilizando amostras de corais e espeleotemas já datadas em outros laboratórios no mundo como padrões.

- _ aplicar o método para datar a estalagmite JA5 da Caverna João Arruda, localizada nos arredores da cidade de Bonito, Mato Grosso do Sul, visando determinar os *gaps* de crescimento.

- _ colocar em rotina o procedimento de datação pela Série de Desequilíbrio do Urânio no Laboratório de Geocronologia do Instituto de Geociências da Universidade de Brasília

A presente dissertação é composta de sete capítulos. O capítulo 2 traz uma extensa revisão bibliográfica sobre a Série de Desequilíbrio do Urânio, seus princípios e suas aplicações nas mais variadas matrizes, com especial ênfase aos espeleotemas. Ainda no mesmo capítulo são evidenciadas as principais técnicas que serão usadas nesse método, como cromatografia e espectrometria de massas.

O capítulo 3 destaca a descrição do método de preparação química para datação de carbonatos pela Série de Desequilíbrio do Urânio, principalmente os testes realizados

para a calibração das colunas de cromatografia e a escolha da separação mais eficiente. No capítulo 4 serão abordados os resultados obtidos com as amostras de idade conhecida e que foram usadas para validação da metodologia. No capítulo 5 é apresentado um estudo de caso com a estalagmite JA-5 da Caverna João Arruda, Bonito - Mato Grosso do Sul.

O capítulo 6 apresenta a conclusão dessa dissertação, sendo levantados pontos relevantes para trabalhos futuros. O sétimo e último capítulo estão listados todas as referências bibliográficas utilizadas.

Capítulo 2 - Revisão Bibliográfica

2.1 Métodos de Datação

Os métodos de datação são poderosos instrumentos para o estudo da cronologia de eventos geológicos e históricos. Esses métodos dependem dos materiais a serem datados e permitem identificar a idade de rochas, fósseis, ossos e dentes, corais e espeleotemas. A escolha do método depende, dentre outros fatores, do intervalo de idade do objeto a ser datado.

O ramo da geociência que estuda os métodos de datação é a Geocronologia, que faz uso da constância da razão de decaimento radioativo para calcular a idade dos materiais. Desde que um nuclídeo radioativo decaia para um outro numa razão constante, pode-se determinar o tempo apenas com a determinação de quanto do nuclídeo decaiu. Para isso utilizam-se equações de decaimento radioativo.

Além de determinar idades precisas de eventos geológicos, o decaimento radioativo é importante porque fornece traçadores úteis para o estudo de processos naturais, que geram informações, por exemplo, sobre a taxa e caminho da evolução geológica.

Para datar um determinado material duas condições são importantes. (1) O sistema de interesse deve estar em equilíbrio isotópico no tempo $T = 0$, ou seja, no momento de sua formação. (2) O sistema deve permanecer fechado entre $T = 0$ e tempo T (tempo presente), ou seja, não tenha sido transferido elemento pai ou filho para dentro ou fora do sistema. A violação de qualquer uma dessas condições é a principal fonte de erro em geocronologia.

Diversos geocronômetros são utilizados para mensurar tempo geológico, variando de poucos anos a bilhões de anos. Esses geocronômetros fornecem informações importantes sobre o homem e a Terra.

Os métodos mais importantes para datar rochas ígneas e metamórficas são os métodos K/Ar, Rb/Sr, U/Th/Pb e Sm/Nd. No entanto, esses sistemas de decaimento têm

meia-vida muito longa (Tabela 2.1), não podendo ser utilizados para a datação de matérias jovens.

Tabela 2.1 - Sistemas de decaimento radioativo de meia-vida longa

Isótopo Pai	Meia-Vida (anos)	Isótopo Filho	Razão
^{40}K	$1,28 \cdot 10^9$	$^{40}\text{Ar}, ^{40}\text{Ca}$	$^{40}\text{Ar}/^{36}\text{Ar}$
^{87}Rb	$4,8 \cdot 10^{10}$	^{87}Sr	$^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$
^{138}La	$2,59 \cdot 10^{11}$	^{138}Ce	$^{138}\text{Ce}/^{142}\text{Ce}, ^{138}\text{Ce}/^{136}\text{Ce}$
^{147}Sm	$1,06 \cdot 10^{11}$	^{143}Nd	$^{143}\text{Nd}/^{144}\text{Nd}$
^{176}Lu	$3,6 \cdot 10^{10}$	^{176}Hf	$^{176}\text{Hf}/^{177}\text{Hf}$
^{187}Re	$4,23 \cdot 10^{10}$	^{187}Os	$^{187}\text{Os}/^{186}\text{Os}, ^{187}\text{Os}/^{188}\text{Os}$
^{232}Th	$1,4 \cdot 10^{10}$	$^{208}\text{Pb}, 4\text{He}$	$^{208}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}, ^3\text{He}/^4\text{He}$
^{235}U	$7,07 \cdot 10^8$	$^{207}\text{Pb}, 4\text{He}$	$^{207}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}, ^3\text{He}/^4\text{He}$
^{238}U	$4,47 \cdot 10^9$	$^{206}\text{Pb}, 4\text{He}$	$^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}, ^3\text{He}/^4\text{He}$

Para amostras jovens (< 500.000 anos), entretanto, existem poucos métodos de datação disponíveis. O mais conhecido é o método do Carbono-14, que possui meia vida de 5.730 anos e decai para o isótopo estável nitrogênio-14. O isótopo carbono-14 é formado nas camadas superiores da atmosfera que, ao reagir com o oxigênio, forma dióxido de carbono. O C^{14}O_2 , juntamente com o C^{12}O_2 e o C^{13}O_2 são incorporados à estrutura dos organismos por meio de mecanismos metabólicos. Enquanto o animal ou vegetal permanece vivo a relação quantitativa entre o carbono-14, carbono-12, carbono-13 permanece constante. No entanto, ao morrer cessa a incorporação de carbono e inicia-se a diminuição da quantidade de carbono-14 devido à sua desintegração radioativa para ^{14}N . Por meio desse método é possível datar materiais com idade da ordem de grandeza da meia-vida do ^{14}C . Limitações desse método incluem a necessidade da presença de carbono no material a ser datado, como carbonatos e matéria orgânica, e idades máximas de 30.000 anos.

Outro método amplamente utilizado para a datação de amostras jovens baseia-se na Série de Desequilíbrio do Urânio. Esse método é apropriado para a investigação de processos que ocorreram há cerca de 500.000 anos, podendo ser usado em datações do Período Quaternário. Cabe ressaltar que eventos geológicos do Pleistoceno são muito antigos para serem resolvidos por radiocarbono, e muito jovens para serem datados pelos

métodos geocronológicos que utilizam núclídeos de meia-vida longa. Desta forma, a série de desequilíbrio do urânio, que constitui o ponto central da presente dissertação, constitui importante método de datação para o estudo de materiais mais jovens que 500.000 anos.

2.2 Decaimento Radioativo do Urânio

A radioatividade é um produto do decaimento nuclear. À medida que átomos instáveis (radioativos) emitem radiação, eles podem gerar átomos filhos estáveis. O processo pelo qual esta energia é liberada é chamado de decaimento radioativo. Não é possível prever quando um determinado núcleo irá decair, mas pode-se saber precisamente qual é a taxa de decaimento de grande número de átomos radioativos.

A equação básica de decaimento radioativo é:

$$\frac{dN}{dT} = -\lambda N$$

Equação 1

onde λ é a constante de decaimento, que é definida como a probabilidade que um dado átomo possa decair em algum tempo dT . O tempo transcorrido para que metade dos átomos radioativos presentes em uma amostra sofra decaimento é chamado de meia-vida e pode variar de milionésimo de segundo a bilhões de anos.

As transformações sofridas pelos elementos radioativos existentes na natureza permitem agrupá-los em três séries chamadas de séries de desintegração radioativa, nas quais os elementos decaem por sucessivas emissões alfa e beta (a emissão gama não produz intrinsecamente alterações nucleares). A série de decaimento do ^{238}U , apresentada na figura 2.1 tem como núclídeo estável final o ^{206}Pb . A série do tório é iniciada com o isótopo ^{232}Th decai até o átomo estável ^{208}Pb . E por fim, a série do actínio, a partir do isótopo ^{235}U , que se transforma sucessivamente em ^{231}Th até finalizar no estável ^{207}Pb . A seqüência do ^{235}U é empregada nos processos de fusão ou ruptura nuclear e também em alguns processos de datação ($^{235}\text{U}/^{231}\text{Pa}$).

2.3 Série de Desequilíbrio do Urânio

Normalmente os esquemas de decaimento são baseados na mensuração da quantidade de filhos estáveis em relação à de filhos radioativos. Na série de desequilíbrio do urânio, ambos pais e filhos são radioativos. Urânio e tório não decaem diretamente para chumbo, mas por uma seqüência de elementos radioativos intermediários (Figura 2.1).

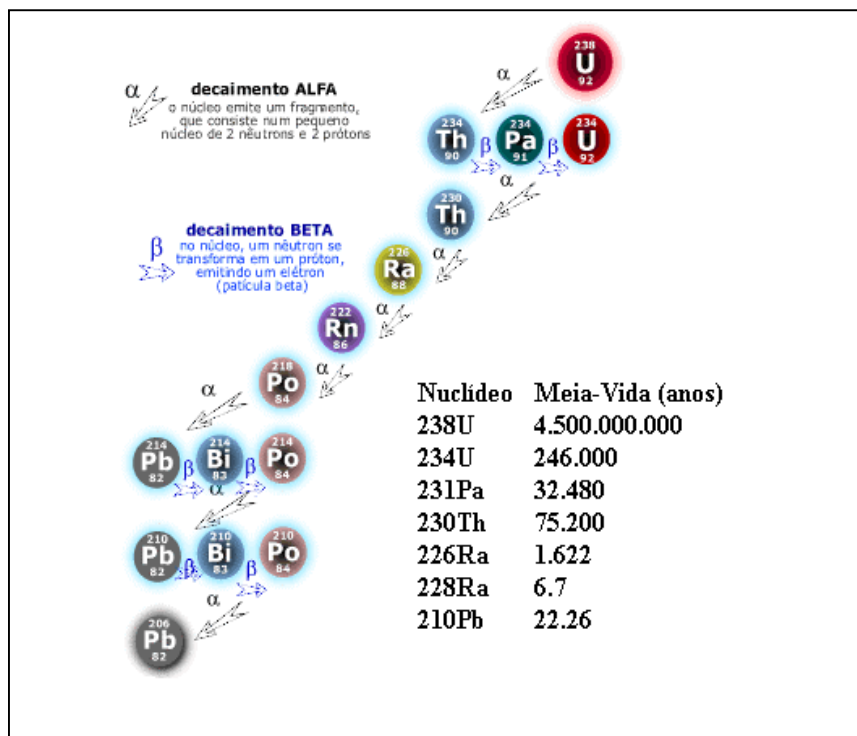


Figura 2.1 – Esquema de decaimento do Urânio 238

Como os elementos da série possuem propriedades químicas distintas, eles são facilmente fracionados ao longo dos processos geológicos. Além disso, a maioria desses filhos tem meia-vida muito curta, variando de milisegundos a minutos, possuindo, portanto, uso relativamente restrito. Dentre os filhos, alguns têm meia vida variando de

dias a centenas de milhares de anos, podendo gerar importantes informações sobre processos geológicos de idades relativamente recentes (Geyh,1990).

O método de datação baseado no desequilíbrio radioativo utiliza a dependência-tempo da perturbação geoquímica do equilíbrio radioativo entre isótopos pai e filho da série de decaimento do ^{238}U , ^{235}U e ^{232}Th , cujos membros finais são isótopos estáveis de chumbo (Geyh,1990). Se o sistema químico permanece isolado e fechado para trocas químicas por longos períodos de tempo em relação a maior meia-vida da série dos filhos, os constituintes da série alcançam equilíbrio radioativo secular.

No entanto, em alguns casos, o sistema pode ser perturbado por determinados processos que levam ao desequilíbrio radioativo. Processos físicos e químicos como difusão, lenta dissolução química da matriz de minerais por água subterrânea e processos de adsorção, que continuamente afetam materiais geológicos, podem provocar, dependendo das condições locais, desequilíbrio radioativo observável (Ribeiro, 2001).

Processos geoquímicos (chuva, precipitação de carbonatos lacustres e formação de espeleotemas), processos geofísicos (sedimentação de fundo do mar e crescimento de cristais) e processos biológicos (crescimento de foraminífera e moluscos) levam ao enriquecimento ou depleção de elementos pai ou filho como resultado de fracionamento isotópico (Geyh,1990).

O desequilíbrio secular pode levar ao excesso ou ao déficit de um determinado isótopo filho. No primeiro caso, o método de datação de excesso baseia-se na presença de átomos filhos além da concentração possível em função da abundância do nuclide pai. Desta forma, a atividade do radionuclídeo filho é inicialmente maior que aquela esperada para um sistema em equilíbrio radioativo. Se o fracionamento original puder ser determinado, então o período de tempo que o sistema permaneceu fechado pode ser calculado. Nesse método, o estado de desequilíbrio entre as atividades dos isótopos pai e filho depende da idade do sistema, isto é, o tempo desde que o sistema foi fechado.

O método de déficit do isótopo filho baseia-se no aumento do número de átomos do filho em função do decaimento radioativo do átomo pai. A idade do depósito pode então ser determinada pela medida do crescimento do filho, até o ponto onde a abundância do mesmo atinge o nível do equilíbrio secular (Geyh, 1990). A presente dissertação aborda a datação baseada no déficit do isótopo filho.

No caso do equilíbrio secular ser restabelecido, a razão de atividade $^{230}\text{Th}/^{238}\text{U}$ é função do tempo (T) e governado pela seguinte equação assumindo $^{234}\text{U}/^{238}\text{U} = 1$:

$$\frac{^{230}\text{Th}}{^{238}\text{U}} = 1 - e^{-\lambda_{230} T},$$

Equação 2

Algumas das aplicações mais utilizadas é a determinação da idade de corais. Carbonatos, incluindo corais tem concentração de Urânio, mas Th excludente. Isto leva a razões de atividade ($^{230}\text{Th}/^{238}\text{U}$) muito menor que 1. Em função desse desequilíbrio a equação relevante para o cálculo da idade é:

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

Equação 3

onde os valores em parênteses são as razões de atividade dos isótopos estudados, λ_{230} é a constante de decaimento do isótopo 230 do tório e λ_{234} é a constante de decaimento do isótopo 234 do urânio. O cálculo das idades utilizado nesse trabalho tem como base essas duas equações.

2.3.1 PROPRIEDADES QUÍMICAS DO URÂNIO E TÓRIO

Os processos que levam ao equilíbrio radioativo entre os núclídeos da série do U usualmente envolvem água. Por exemplo, durante o processo de intemperismo os átomos

de urânio tendem a ser enriquecidos na fase solúvel relativamente ao tório, uma vez que em ambientes oxidados o urânio tende a formar o íon uranil (UO_2^+). O tório, por outro lado, tende a permanecer no estado tetravalente (Th^{4+}), sendo facilmente removido da água do mar por adsorção na superfície de sólidos e por incorporação em minerais autigênicos como barita. Em função dessa diferença de comportamento, o tempo de residência do urânio nos oceanos é cerca de 500.000 anos, enquanto que o do tório é de somente 300 anos. É justamente essa diferença de comportamento que permite a utilização desses nuclídeos em estudos geocronológicos.

A tendência do tório de ser adsorvido em minerais de argila leva a baixos níveis do mesmo em água subterrânea, em contraste com os moderados níveis de urânio presentes nessas águas. Assim, quando calcita biogênica ou autigênica é formada, ela tende a conter concentrações de urânio bem mais elevadas que de tório. Isto conduz a uma situação onde ^{230}Th é fortemente deficiente nessas amostras relativamente a seu pai (^{234}U).

O método de datação torna-se mais complexo quando o sistema não é fechado, ou seja, quando no tempo $T=0$ já existe uma fração de ^{230}Th . Esse tório é usualmente detrítico e quando presente requer que correções sejam efetuadas. Isso normalmente pode ser observado quando a razão $^{230}\text{Th}/^{232}\text{Th}$ é menor que 20, indicando que uma parcela do ^{230}Th vem de uma fonte detrítica, e não do decaimento do ^{234}U .

A presença de tório detrítico pode afetar, por exemplo, a datação de amostras de espeleotemas carbonáticos que possuem material detrítico (contaminação). Nessas situações, o método $^{230}\text{Th}/^{234}\text{U}$ pode gerar idades superestimadas uma vez que possui ^{230}Th formado antes do fechamento do sistema (Esposito, 1998).

Uma das vantagens da datação U/Th é que a concentração de ^{230}Th não-radiogênico é baixa ou insignificante na maioria dos precipitados ricos em urânio, como carbonatos. Como resultado, a maioria de precipitados de superfície de água tem baixa razão Th/U, e, portanto, baixos níveis de ^{230}Th e ^{232}Th não-radiogênico (Cobb, 2003).

2.3.2 CONDIÇÕES PARA DATAR PELA SÉRIE DO URÂNIO

Datações representativas dependem de condições de equilíbrio isotópico, bem como da quantidade de amostra disponível para análise. Dentre os principais fatores relevantes, cabe destacar:

- A amostra a ser analisada deve ter concentração de urânio maior que 10 ppb e idealmente acima de 1 ppm;
- Datação de amostras carbonáticas com evidências de tório detrítico requerem aplicação de correções;
- Amostras de material carbonático como, corais, carapaça de moluscos, espeleotemas e sedimentos cársticos, não devem ser intemperizadas;
- A idade radiométrica deve ser consistente com os dados estratigráficos.

2.4 Aplicações do Método

O método de datação U/Th é freqüentemente aplicado em estudos geocronológicos para datar sedimentos pelágicos ricos em urânio, foraminíferos, sedimentos lacustre e aluvial, carbonatos secundários (espeleotemas) e travertino, rochas ígneas, em especial rochas vulcânicas, e minerais ferromagnesianos. O método é utilizado também para datação de corais fósseis e nódulos manganesíferos, bem como fosforito insular e marinho, óxidos e sulfetos hidrotermais (Geyh, 1990).

A aplicação da série natural de desequilíbrio radioativo em estudos geológicos inclui determinação de idade de rochas e água subterrânea, estudos de erosão superficial, transporte de sedimentos e processos de sedimentação, interações rocha-água subterrânea e problemas de deposição de lixo radioativo (Bradley, 1985).

A seguir será apresentada uma revisão bibliográfica sobre aplicações do método, com especial ênfase à datação de corais e espeleotemas, que constituem o principal foco dessa dissertação.

2.4.1 ÁGUA

Vários trabalhos têm determinado a concentração de ^{238}U , ^{234}U e ^{232}Th em água do mar por diluição isotópica e espectrometria de massa. Por exemplo, Chen *et. al.* (1986) determinaram concentrações de Urânio utilizando técnicas de duplo-*spike* para corrigir fracionamento instrumental, possibilitando assim, a análise de uma menor quantidade de amostra com maior precisão analítica e menor tempo de análise se comparado a métodos que determinam urânio por contagem α . Unsworth *et. al.* (2001) utilizaram extração de fase sólida para determinar urânio e tório em águas naturais com ICP-MS. Normalmente esse tipo de análise requer um pré-tratamento da amostra ou grandes quantidades da mesma. Entretanto, espectrometria de massa com plasma indutivamente acoplado se mostrou uma rápida e eficiente técnica para determinação desses elementos. Robinson *et. al.* (2004) estudaram razões isotópicas da série do urânio em água do mar nas Bahamas e em rios na Nova Zelândia. O estudo comparou os resultados com dados de carbonatos modernos, espeleotemas e corais, possibilitando informação sobre climas e chuvas passados. Cizdziel *et. al.* (2005) compararam técnicas espectrométricas (contagem-alfa e ICPMS setor magnético) com estudo de razão isotópica $^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$ de água subterrânea no Sul de Nevada. O estudo demonstrou a existência de águas com altas a moderadas concentrações de urânio e razões $^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$, sugerindo a existência de águas do tipo vulcânicas e mais antigas, e águas com baixas razões $^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$ e concentrações de urânio, indicando tratarem-se de águas jovens com um possível componente de recarga local.

2.4.2 SEDIMENTO

A aplicação do método U-Th para datação de sedimentos detríticos requer que se façam correções quanto à presença de ^{230}Th detrítico, ou seja, não radiogênico. Ku (1965)

avaliou a aplicação da datação de sedimentos pelágicos em oceanos por mensuração de mudanças tempo-dependentes da razão $^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$ de urânio lixiviado. A aplicação do método a esse tipo de amostra apresentou problemas em função da migração pós-deposicional do ^{234}U e do crescimento de seu filho ^{230}Th . Henderson (2001) em estudo sobre sedimentos marinho por série do urânio, também identificou interferências do tório detrítico e a necessidade de correções.

Alguns autores utilizando métodos de separação cromatográfica e análises em ICP-MS estudaram sedimentos de rio e lago para determinação de idade e materiais biológicos, como peixes (Hall, 2001; Zheng, 2003; Sakaguchi, 2004; Lee, 2005).

2.4.3 OSSOS E DENTES

Uma das mais interessantes aplicações da série do urânio é a datação de ossos humanos e materiais arqueológicos. Até recentemente, as técnicas disponíveis (contagem α) exigiam uma grande quantidade de amostra, impossibilitando a análise direta de cada material. Em vez disso, a maior parte dos materiais possuía idade relativa.

A implementação do método U-Th por espectrometria de massa possibilitou a datação das próprias amostras de dentes e ossos. McDermott *et. al.* (1993) mostraram que idades obtidas a partir da série do urânio são concordantes com aquelas obtidas por ressonância eletrônica de spin (ESR), reforçando os estudos sobre o aparecimento do homem moderno a menos de 100.000 anos atrás. Falguères *et. al.* (2004) usou dados de série do urânio para estabelecer cronologia do fóssil *Homo heidelbergensis*, datando ossos e espeleotemas do Caune de l'Arago, França.

2.4.4 CORAIS

Os estudos oceanográficos e de corais têm sido beneficiado pelas técnicas para mensurar a abundância do ^{230}Th por diluição isotópica e espectrometria de massa (Edwards *et. al.*, 1986/87; Stirling, 1995; Mortlock, 2005; Potter, 2005). O desenvolvimento do método de datação U-Th possibilitou a redução significativa dos erros analíticos bem como da quantidade de amostra a ser analisada (Edwards, 1986/87).

Cobb *et. al.* (2003) investigaram a sistemática isotópica U/Th de uma coleção de corais jovens com alta concentração de ^{232}Th com o objetivo de testar a acurácia do método em amostras de corais fósseis ricas em tório detrítico. As datações de corais apresentam erros abaixo de 3 anos e com excelente concordância com a idade histórica dos corais, possibilitando, inclusive, a calibração da escala de tempo do método radiocarbono (Lin, 1996; Scholz, 2004; Genty, 2004; Hall, 2001).

Datações ^{230}Th de corais também têm auxiliado nos estudos sobre variação do nível do mar durante o Pleistoceno. Períodos com alto nível do mar são marcados por terraços de corais, que se tornam emersos após o rebaixamento das águas. Esses estudos têm reforçado a correlação entre o alto nível do mar e a radiação solar recebida pela Terra (Milankovitch, 1941), bem como os estudos que sugerem que as grandes flutuações climáticas durante o Pleistoceno foram causadas por variações na órbita terrestre.

Villemant (2003) estudou corais com tório detrítico usando a série de desequilíbrio do urânio, propondo modelos que levassem em consideração esses efeitos. Scholz (2004) também estudou recifes de corais localizados na cidade de Aqaba, Jordânia, utilizando técnica de isócrona para corrigir a influência do tório detrítico. Morthlock (2005) estudou fragmentos de corais fósseis por separação cromatográfica e espectrometria de massa de setor magnético com plasma indutivamente acoplado e multi-coletor.

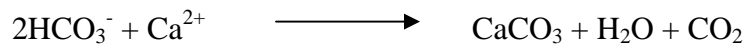
Stirling (1995) datou corais do oeste da Austrália com a finalidade de estudar tempo e duração do último período Interglacial. Os dados indicam que o último máximo glacial (LGM) estendeu-se por apenas 5 mil anos, ou seja, entre 127 a 122 mil anos.

Dentre os desenvolvimentos mais recentes cabe mencionar a datação U-Th de corais por meio de ablação a laser utilizando MC-ICP-MS. Além de necessitar de pequena quantidade de amostra, esse procedimento dispensa a preparação química e possibilita uma alta resolução espacial da amostra (Potter, 2005). A desvantagem é que os erros analíticos são altos se comparados ao método que utiliza TIMS e MC-ICP-MS por via úmida.

2.4.5 ESPELEOTEMAS

Espeleotemas são formações minerais comumente encontradas em cavernas calcárias. Os mais comuns são as estalactites e as estalagmites (Fig. 2.2), assim como depósitos conhecidos como escorrimentos. São compostos principalmente de carbonato de cálcio, que por meio da percolação da água subterrânea, é dissolvido e reprecipitados na cavidade cárstica (Bradley, 1985).

A precipitação ocorre quando as águas saturadas em CaCO_3 perdem CO_2 para o ambiente das cavernas, conforme a reação 1:



Reação 1

Devido a esta diferença de conteúdo em CO_2 , a solução de infiltração tende a se equilibrar com a atmosfera da caverna, perdendo CO_2 e precipitando CaCO_3 . Além do carbonato, os espeleotemas possuem elementos traços, tais como o U, que permitem a aplicação do método de datação U-Th.



Figura 2.2 - Estalagmite

A formação dos espeleotemas (Figura 2.3) depende de fatores geológicos, hidrológicos, químicos e climáticos. Mudanças provocadas por quaisquer desses fatores podem cessar a percolação de água, interrompendo assim o crescimento do espeleotema. À semelhança dos corais, as estalagmites podem apresentar laminações anuais que podem ser utilizadas para estudos sequenciais de reconstrução paleoclimática.

Os estudos de espeleotemas laminados têm se revelado uma poderosa ferramenta para a reconstrução paleoclimática de alta resolução (Szabo, 1994; Verheyden *et al.*, 2000; Plummer, 2000; Musgrove, 2001; Bertaux *et al.*, 2002; Plagnes *et al.*, 2002; Zhou, 2005; Soubiès *et al.*, 2005). Como essas concreções carbonáticas crescem em ambientes protegidos, elas tendem a registrar as condições climáticas médias da superfície e podem assim, fornecer um longo e contínuo registro das condições ambientais passadas.

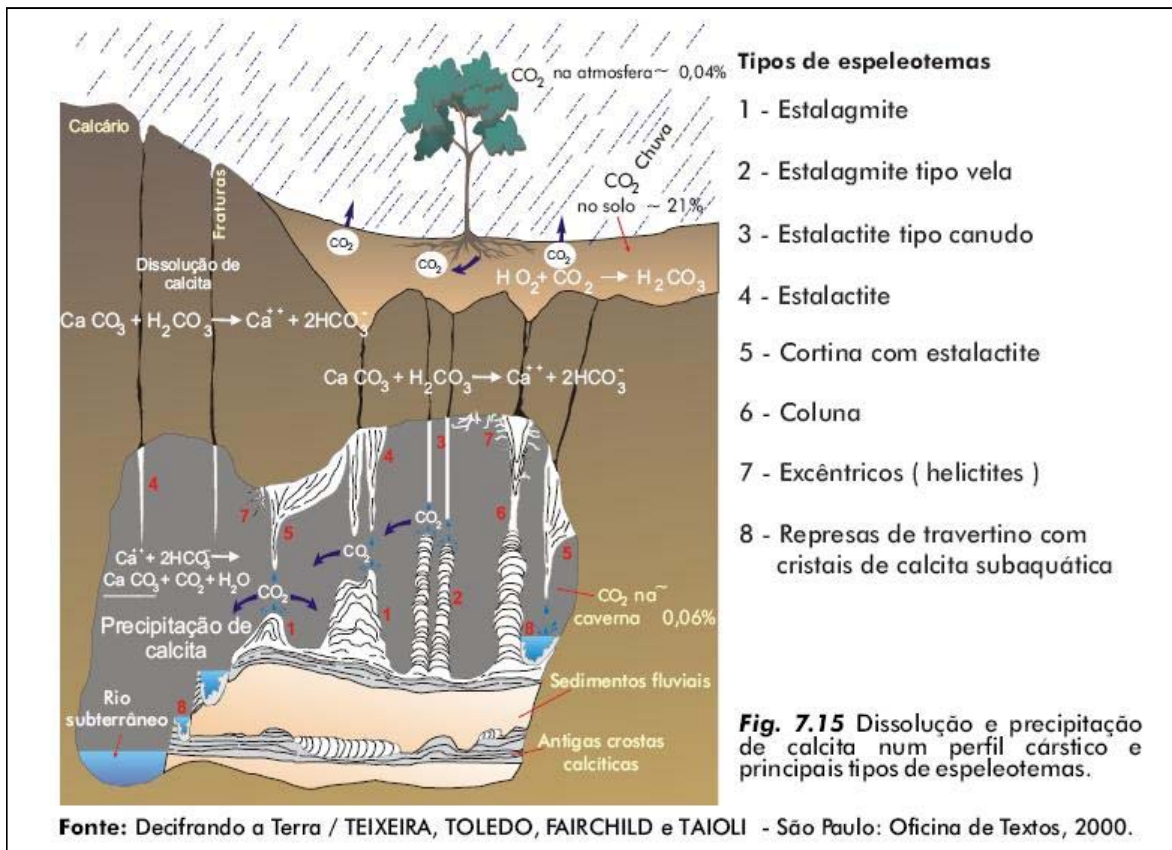


Figura 2.3 – Desenho esquemático mostrando a formação do espeleotema

Presença ou ausência de espeleotemas, ou seja a frequência de crescimento pode ser usada como indicador paleoclimático. A presença de estalactites e estalagmites indicam que passagens abertas existiram e não foram inundadas por longos intervalos durante o tempo de sua formação.

Como espeleotemas devem se formar acima do nível do mar em cavernas com bastante ar, a ocorrência de espeleotemas acima do nível do mar fornece um limite superior do nível do mar no tempo de formação. Similarmente, espeleotemas expostas hoje que tem sobrecrecimento de aragonita marinha indica que o nível do mar era anteriormente mais elevado. Datação de série do urânio de espeleotemas e depósitos de corais permite construir um retrato de variações de nível do mar através do tempo.

Uma importante aproximação para estudar variações de nível do mar no Pleistoceno é datação ^{230}Th de espeleotemas (estalactites e estalagmites) de cavernas submarinhas. Essas formações crescem durante períodos de baixo nível do mar, quando eles são expostos por percolação de soluções cálcareas. Quando ocorre elevação do nível do mar as formações tornam-se imersas, parando crescimento e gerando hiato deposicional. A forma densamente cristalina de depósitos de espeleotemas são sistemas que tendem a ser fechados e ideais para se datar pela série do urânio. Portanto, espeleotemas e corais terrestres imersos formam um par complementar para estudos de nível do mar do Pleistoceno.

A maioria dos dados paleoclimáticos do Brasil Central eram derivados de estudos palinológicos e sedimentológicos de sedimento lacustres. Esses estudos revelaram grandes variações de escala na temperatura e chuva durante os últimos 60.000 anos (Bertaux *et. al.*, 2002). Em função da baixa resolução dos registros de sedimentos lacustres, hoje é possível aperfeiçoar o estudo paleoclimático usando espeleotemas.

Vários autores (Harmon, 1975; Onac, 2000; IZhao, 2001; Plagnes *et. al.*, 2002; Zhou *et. al.*, 2005) estudaram a cronologia da série do urânio com base no crescimento de estalagmites, sendo usado como registro continental de alta resolução e também como comparação com registros marinhos.

Concreções carbonáticas da Gruta da Serpente na Tailândia foram datadas pelo método U-Th (Esposito, 1998). Escavações mostraram remanescentes de 31 espécies de mamíferos grandes e outras 30 de mamíferos pequenos. Isto representa uma referência na

história da biodiversidade no Sudeste da Ásia. Espósito obteve idades de dois níveis carbonatados amostrados na caverna. Como as estalagmites consistiam de mistura de material detrítico, usou-se técnica de isócrona apropriada para obter idades mais precisas. O nível calcítico amostrado no fundo da caverna é de especial interesse por que contém dentes fósseis na matrix calcítica.

Neymark (2000) estudou o crescimento de opalas quaternárias ricas em urânio da Montanha Yucca, NV, USA, um lugar potencial de repositório de lixo radioativo de alto nível.

Ribeiro (2001) usou a série de desequilíbrio do urânio em depósitos carbonáticos quaternários da Serra da Bodoquena e Pantanal do Miranda, Estado do Mato Grosso do Sul, Brasil Central. Os resultados obtidos mostram que todos esses depósitos são caracterizados por baixas concentrações de U e Th e que os sistemas estão abertos para troca geoquímica de membros da série do U e Th.

2.5 Métodos Analíticos empregados

O método analítico de datação pela série de desequilíbrio do urânio envolve várias etapas: amostragem, pesagem e dissolução da amostra, adição de *spike*, pré-concentração dos metais, separação cromatográfica e leitura das razões isotópicas por espectrometria de massa. No tópico seguinte será abordada a teoria que envolve os métodos mais importantes.

2.5.1 CROMATOGRAFIA

A cromatografia se mostra como uma técnica importante para a análise de materiais com as mais variadas estruturas e propriedades físicas.

A primeira observação registrada na literatura referente à troca iônica foi feita por Way e Thompson (1850). Esses químicos especializados em solos descobriram nas primeiras décadas do século 19 a capacidade destes em remover íons amônio de soluções que os atravessavam, substituindo-os por uma quantidade equivalente de íons cálcio. A partir dessas observações, várias tentativas foram realizadas no sentido de produzir

trocadores inorgânicos mais apropriados. Apesar das dificuldades encontradas, a recompensa desses esforços foi obtida com a utilização do processo de troca iônica para suavizar a dureza da água.

Por volta de 1935, começaram a serem produzidas resinas de troca iônica orgânicas muito mais eficientes passando a constituir um meio químico de extraordinário valor em processos analíticos. O uso de resinas trocadoras de íons para a separação industrial é fato conhecido a dezenas de anos, principalmente na separação de terras raras e outros materiais de alta tecnologia.

Dentre todos os métodos modernos de análise, a cromatografia ocupa um lugar de destaque devido à sua facilidade de separação, identificação e quantificação das espécies químicas, por si mesma ou em conjunto com outras técnicas instrumentais de análise, como por exemplo, a espectrometria de massas. Os tópicos a seguir sobre cromatografia foram baseados no livro *Introdução a métodos cromatográficos* de C. Collins *et. al.*(1997) e de minhas observações à cerca do procedimento empregado nessa dissertação de mestrado.

2.5.1.1 DEFINIÇÃO

A cromatografia é um método físico-químico de separação dos componentes de uma mistura realizada através da distribuição desses componentes entre duas fases, que estão em contato. Uma das fases permanece estacionária, geralmente de grande área, enquanto a outra, um fluido insolúvel, move-se através dela. Durante a passagem da fase móvel sobre a fase estacionária, os componentes da mistura são distribuídos entre as duas fases, de tal forma que cada um dos componentes é seletivamente retido pela fase estacionária, resultando em migrações diferenciais dos componentes (Figura 2.4).

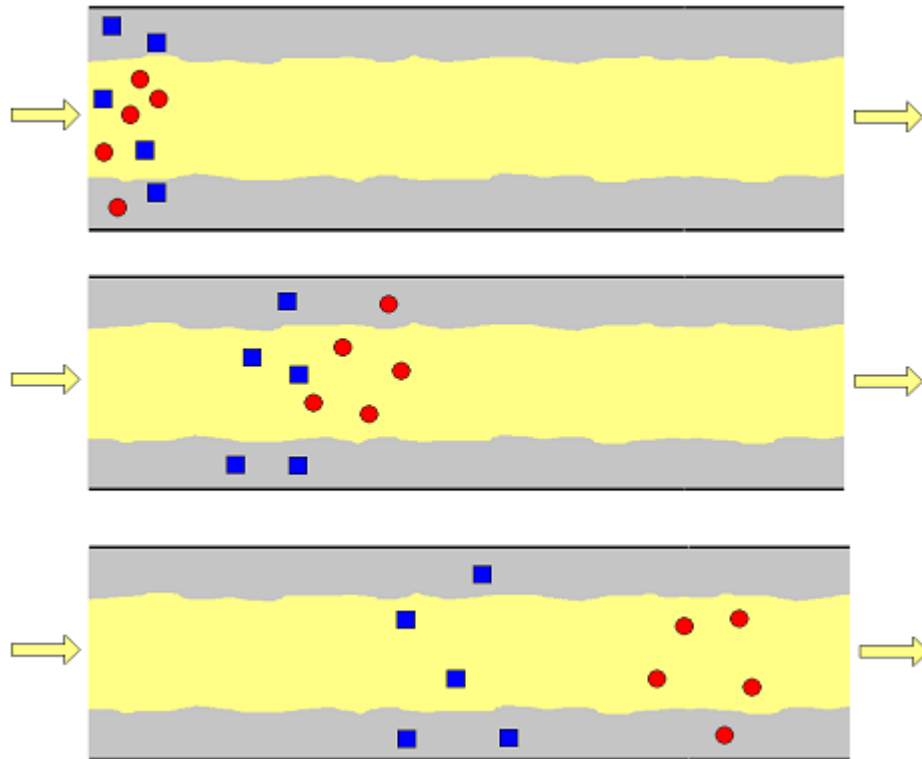


Figura 2.4 – Mecanismo de migração de componentes da fase estacionária

O princípio da cromatografia é o do escoamento contínuo de uma solução através da coluna estacionária preenchida com um sólido. Os diferentes graus de afinidade eletrostática entre o trocador e os íons da fase móvel regem este tipo de cromatografia.

2.5.1.2 CROMATOGRAFIA DE TROCA IÔNICA

Cromatografia de troca iônica é definida como a técnica de separação e quantificação de cátions e ânions, empregando colunas com resinas trocadoras de íons ou seus equivalentes. A técnica permite a análise de íons em soluções aquosas, empregando como fase móvel soluções iônicas a um valor de pH especificado.

2.5.1.3 MECANISMO

Na cromatografia por troca iônica a fase estacionária é altamente carregada, sendo que solutos com cargas de sinais contrários a esta são seletivamente adsorvidos da fase móvel. Os solutos adsorvidos podem ser subsequentemente eluídos, por deslocamentos com outros íons, com o mesmo tipo de carga, porém com maior força de interação com a fase estacionária.

A separação de materiais por cromatografia por troca iônica está baseada na adsorção reversível e diferencial dos íons da fase móvel pelo grupo trocador da matriz. A diferença de afinidade entre os íons da fase móvel e a matriz é devido à diferença de carga, sendo possível controlá-la utilizando fatores como pH e a força iônica.

2.5.1.4 TIPOS DE COLUNAS DE CROMATOGRAFIA

Existem vários critérios para classificar as modalidades de cromatografia, sendo os mais comuns relacionados ao mecanismo de separação envolvido e aos diferentes tipos de fases utilizadas.

A forma física do sistema define a técnica geral: a fase estacionária pode ser colocada num tubo cilíndrico ou disposta numa superfície planar. Baseando-se nesta, a cromatografia pode ser subdividida em cromatografia em coluna ou planar.

Na primeira, que é a de nosso interesse, de acordo com o diâmetro interno do tubo, temos as colunas preparativas (6-50 mm), analíticas (2-6 mm) e com microdiâmetro (<2mm). As colunas preparativas e analíticas sempre apresentam a fase estacionária na forma de partículas e a fase ativa na forma de um sólido ou um líquido que tanto pode recobrir a superfície de um sólido como estar quimicamente ligado a ele. As colunas com microdiâmetro também podem ser recheadas com a fase estacionária ou podem possuir a fase estacionária sob a forma de um filme ou de partículas aderidas nas paredes do tubo. Os métodos cromatográficos líquido-sólido (adsorção), líquido-líquido (partição) e troca iônica podem ser realizados numa coluna recheada.

De uma maneira geral, a coluna cromatográfica é constituída por um tubo de vidro, plástico ou teflon, em posição vertical; na parte inferior da coluna colocam-se

recipientes ou frascos coletores de eluentes, cujas dimensões dependem do volume de cada fração a ser coletada. A resina é suportada na parte inferior por um chumaço de lã de vidro ou algum outro material que segure a resina, mas que deixa passar o eluente.

2.5.1.5 SUPORTE DA FASE ESTACIONÁRIA

O material que constitui o leito de uma coluna cromatográfica, também chamado de suporte, tem por função fixar o composto orgânico. Algumas características do suporte são:

- Ter condições de reter o agente extrator, de tal modo a não ser liberado pelas soluções percoladas através da coluna. É recomendado, em virtude disto, o uso de material poroso.
- As partículas do suporte devem ser pequenas e uniformes.
- Deve ter estabilidade química, assim como ser insolúvel nas fases orgânicas e inorgânicas.
- Deve ser inerte em relação aos compostos eluídos, para evitar os efeitos de "cauda", fenômeno este que ocorre inúmeras vezes.

A escolha do suporte está, freqüentemente, subordinada à viabilidade do produto. Como foi dito, o suporte deve ser inerte. Isto, contudo, é apenas ideal; na prática, a maioria dos materiais usados como suportes apresentam maior ou menor interação com os compostos nele percolados.

2.5.1.6 FASE ESTACIONÁRIA: A MATRIZ OU RESINA

A matriz de um trocador é constituída de um material poroso, natural ou sintético, inerte, insolúvel em água e em solventes orgânicos, apresentando ligações covalentes a grupos trocadores iônicos. As matrizes, quanto ao material que as formam, são classificadas em inorgânicas e orgânicas, sendo naturais ou sintéticas. Por serem, em geral, mais eficientes, são amplamente utilizadas resinas orgânicas altamente polimerizadas, com ligações cruzadas.

Dependendo do grupo trocador ligado covalentemente à matriz, os trocadores iônicos são classificados em aniônicos e catiônicos.

Os trocadores aniônicos, como o próprio nome indica, trocam ânions e apresentam, portanto, grupos iônicos positivos ligados a matriz. Os trocadores catiônicos, inversamente, trocam cátions e apresentam grupos iônicos negativos ligados a matriz.

A resina tem por função reter os íons presentes na solução carga, íons estes que se deseja separar e concentrar para posteriores determinações ou controles.

O elemento retido é recuperado por eluição com uma solução que difere da solução carga, e que reduz tanto quanto possível, o poder de retenção desse íon pela fase estacionária.

2.5.1.7 ENCHIMENTO DA COLUNA CROMATOGRÁFICA

Quanto mais uniforme for o enchimento da coluna, maior será sua eficiência. Durante o enchimento o ar pode ficar retido entre as partículas, o que não é conveniente, pois formaria canais na coluna que prejudicariam (alargando) as bandas em eluição.

2.5.1.8 FASE MÓVEL: O ELUENTE

Quando vários elementos são retidos pela fase estacionária e se deseja a separação individual deles, isso pode ser conseguido através da eluição controlada, utilizando-se agentes eluentes diferentes ou mesmo aplicando a eluição por gradiente de concentração.

A fase móvel pode ser constituída por soluções ácidas, básicas ou ainda por soluções tampões. A função da fase móvel na cromatografia tem sentido amplo:

- Comporta-se como solvente, levando-se em consideração a relação de solubilidade dos componentes da mistura a ser cromatografada. As fases móveis devem ter baixo ponto de ebulição (35 a 85°C) para que sejam evaporados facilmente;
- Realiza o desenvolvimento dos componentes da mistura na coluna e remove ou desorve estes componentes dos adsorventes. Nesse caso são ditos, eluentes.

Para que a coluna possa ser novamente utilizada, ela precisa ser regenerada, isto é, ser equilibrada com o eluente inicial. Neste caso, os íons do eluente têm uma menor

afinidade pelo grupo trocador da matriz, mas a condição de equilíbrio é alcançada fazendo-se passar pela coluna um volume do eluente igual a 5-10 vezes a sua capacidade. Deste modo, é possível ocorrer troca de íons, eliminando aqueles contidos nos eluentes anteriormente utilizados. Sendo assim, o grau de afinidade é superado pela maior concentração de íons.

Uma coluna cromatográfica pode ser fixada em qualquer posição no espaço, porém a mais conveniente é fixá-la em posição vertical. Assim a eluição se processará por ação da gravidade, não sendo necessário o uso de pressão. Além disso, a posição vertical evita a formação de canais. Em geral, a eluição ocorre em etapas, com modificação gradual das fases móveis.

2.5.1.9 A AMOSTRA

A quantidade de amostra a ser aplicada situa-se em geral na faixa de 1-5% da capacidade total do trocador. Enquanto que o excesso de material implica em perda na resolução, quantidades muito pequenas dificultam a determinações das razões isotópicas e quantificação do elemento a ser analisado.

2.5.2 ESPECTROMETRIA DE MASSA

Avanços em geoquímica e geocronologia estão intimamente relacionados ao desenvolvimento de novas tecnologias para medir abundância isotópica e elementar.

Nos anos 80, métodos de espectrometria de massa por ionização termal (TIMS) foram muito utilizados para medir núclídeos da série do urânio de longa vida, com consideráveis avanços de medidas, precisão e sensibilidade. Isto abriu um vasto número de aplicações em geoquímica e geocronologia de sedimentos jovens, rochas vulcânicas e sistemas aquosos.

Com o advento de novas técnicas de espectrometria de massa com plasma indutivamente acoplado (Figura 2.5) e multicoletores (Figura 2.6), a qualidade dos estudos da série do urânio aumentaram consideravelmente.



Figura 2.5 - ICP-MS – ELEMENT – Laboratório de Geoquímica – UnB

Após o primeiro trabalho publicado por R. S. Houk (1980) e com a introdução do primeiro equipamento comercial, em 1983, a metodologia de espectrometria de massa utilizando fonte de plasma se firmou como uma importante técnica analítica, difundindo-se rapidamente em mais de 3000 laboratórios (Yamasaki, 2000).

Com sua habilidade para prover determinação multielementar de radionuclídeos de longa vida em concentrações traço e ultra-traço e razões isotópicas precisas, o espectrômetro de massa com plasma indutivamente acoplado (ICP-MS) tem sido amplamente utilizado nas mais diversas matrizes, especialmente materiais ambientais, como água, amostras médicas, biológicas e geológicas, materiais nucleares e lixo radioativo.



Figura 2.6 - MC-ICP-MS – NEPTUNE – Laboratório de Geocronologia - UnB

2.5.2.1 DEFINIÇÃO

O espectrômetro de massa é um instrumento designado para separar átomos e moléculas carregadas com base em suas massas e no movimento dos campos elétrico e/ou magnético. Esses equipamentos empregam métodos eletrônicos de detecção de separação de íons (Faure,1986).

Os espectrômetros de massa são compostos basicamente de três partes essenciais: uma fonte de íons, um analisador de massa e um detector de íons.

A fonte de íons serve para prover um fluxo de íons energéticos para o analisador de massa. Os íons são mais frequentemente produzidos por ionização termal para espectrometria de fonte sólida ou por bombardeamento de elétrons para fonte gasosa. E, finalmente, existem fontes de íons por plasma indutivamente acoplado.

A função do analisador de massa é separar os íons de acordo com a massa e carga da partícula, agindo também como lentes que têm por objetivo focar o feixe de íons no detector.

O detector ou coletor de íons está, em geral, no plano focal do espectrômetro de massa. Os detectores mais usados são os coletores Faraday e a multiplicadora de elétrons (SEM).

2.5.2.2 ICP-MS

O método incorpora duas técnicas bastante conhecidas como ferramentas analíticas: Fonte de Plasma (ICP), utilizado na ionização das amostras; e espectrômetro de massa (MS), utilizado na separação e detecção dos elementos, produzindo um equipamento com enorme potencial de análise multielementar.

O plasma (Figura 2.7) é um volume luminoso de gás, normalmente argônio, contendo mistura de átomos ou moléculas ionizadas ou descargas excitadas eletricamente. É operado pela passagem de um gás carreador por uma bobina de indução onde o gás é aquecido a 10.000 kelvin e completamente ionizado.

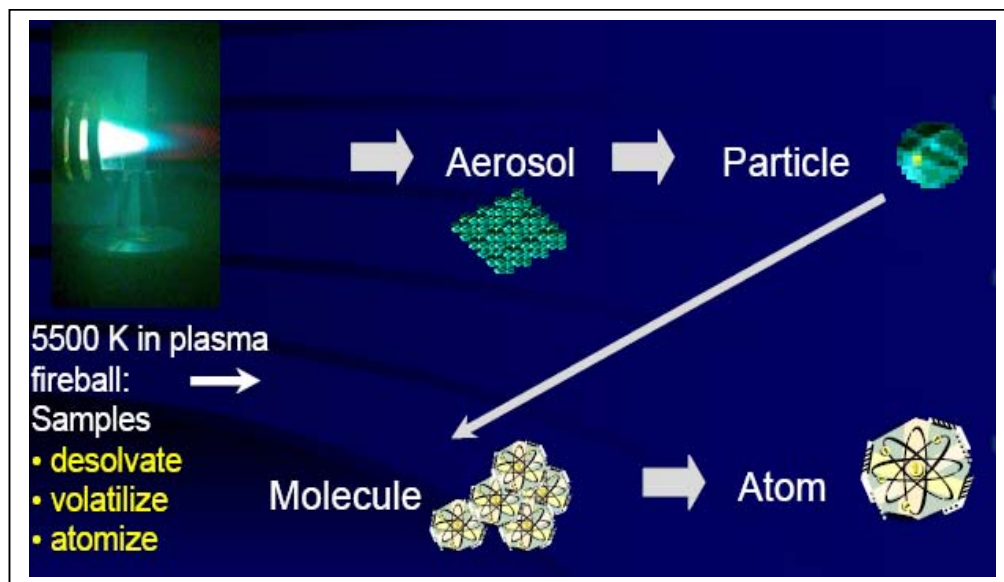


Figura 2.7 – Desenho esquemático mostrando a formação do aerosol pela fonte de plasma

A amostra é aspirada, geralmente como solução e é ionizada pelo plasma. A amostra é introduzida no nebulizador onde é aspirada com argônio em alta velocidade formando uma fina mistura (aerosol). Essa mistura passa por uma peça chamada spray chamber (Figura 2.8) onde gotas grandes do aerosol são removidas. Somente 2% dessa

mistura entra no spray chamber. Esse processo rende gotas pequenas que são levadas ao plasma para serem vaporizadas.



Figura 2.8 - Spray Chamber

Diferente dos Espectrômetros de Emissão Atômica (ICP-AES), os equipamentos de ICP-MS operam em condições de alto vácuo. A região crítica do equipamento é a interface onde ocorre a transferência da amostra de condições atmosféricas (plasma), para condições de alto vácuo (espectrômetro). Esta região é formada por dois cones de níquel concêntricos. O primeiro é chamado de “sample cone” e o segundo “skimmer”. Esses cones apresentam orifício de 1mm de diâmetro e estão colocados a uma distância de 6-7mm (Figura 2.9). A região entre “skimmer” e o “sample cone” é mantida a pressão de 1 Torr. A amostra, agora constituída por uma mistura de partículas, será aspirada em direção ao espectrômetro de massa devido à diferença de pressão existente entre a região axial da tocha e a região formada pelos cones (Figura 2.10).

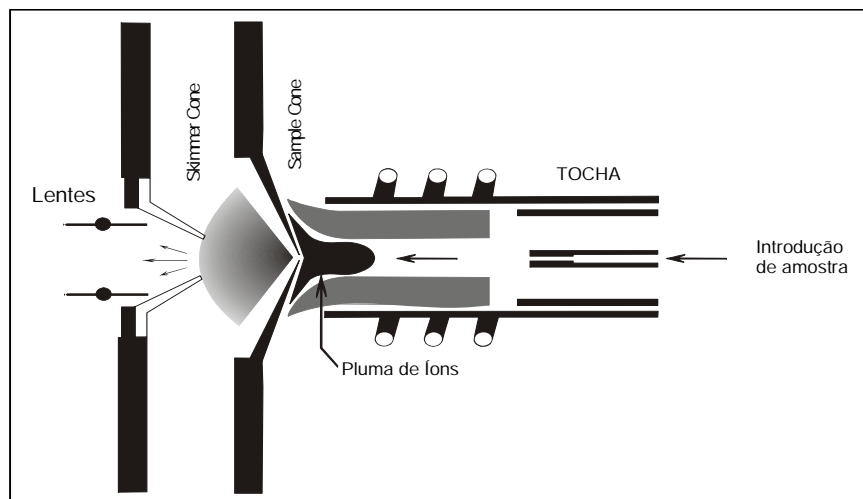


Figura 2.9 - Representação esquemática da região da interface em ICP-MS



Figura 2.10 - Sample Cone e Skimmer Cone em ICP-MS

A forma mais comum de injeção de amostra é por nebulizadores pneumáticos, sistema bastante limitado quanto a sua eficiência. Sistemas alternativos de nebulizadores têm sido adotados, principalmente aqueles que trabalham com nebulização por injeção direta, bastante utilizada quando se trabalha com pequenas quantidades de amostras e por sistemas de nebulização ultra-sônico, que aumenta significativamente o volume de amostra que é lançado no plasma (Figura 2.11 e 2.12).

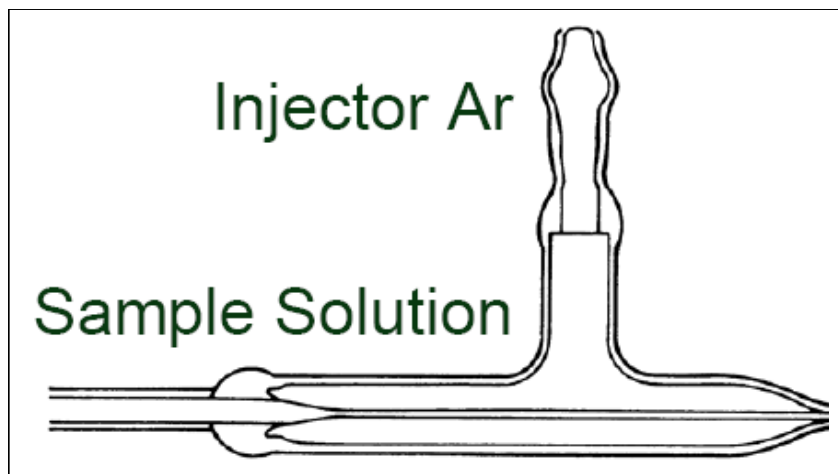


Figura 2.11 – Desenho esquemático de um nebulizador. Amostra e argônio entram por orifícios diferentes onde gás arrasta amostra até o plasma.

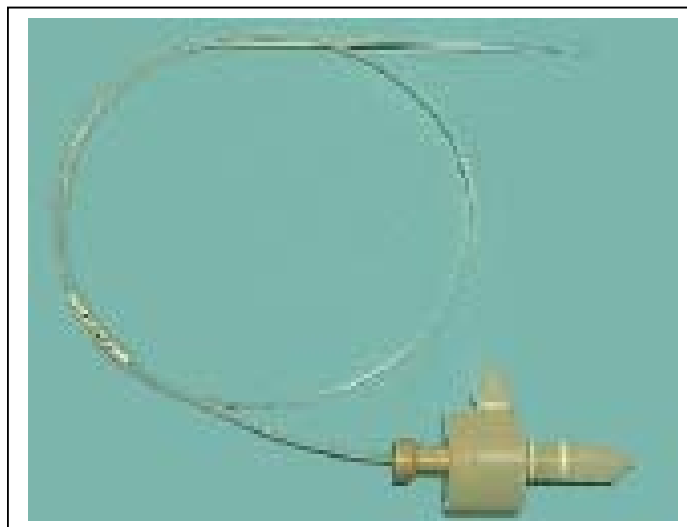


Figura 2.12 - Nebulizador Microconcêntrico

A capacidade de determinação quantitativa dos equipamentos por ICP-MS pode ser comprometida por diversos fatores. Variações na sensibilidade dos instrumentos no decorrer do procedimento analítico, interferências espectrais e não espectrais e efeitos de matriz são as mais comumente estudadas. A acurácia e a precisão dos resultados somente podem ser obtidas se estes efeitos forem minimizados ou corrigidos.

O monitoramento da variação da sensibilidade da técnica durante o processo analítico pode ser avaliado de diversas maneiras. É prática difundida a determinação de

padrões internacionais intercalado às amostras, com o objetivo de se avaliar a homogeneidade das condições operacionais do equipamento. Outras técnicas igualmente importantes são as realizadas por adição de padrão e padrão interno. Ambas requerem a preparação e uso de soluções enriquecidas (*spike*).

Devido aos rigores destes procedimentos analíticos, muitos laboratórios têm adotado o uso de padrões externos associados a padronização interna e/ou externa. O procedimento mais comumente utilizado inclui: (1) uso de vários padrões internos, (2) procedimento analítico em intervalo de tempo relativamente curto, (3) padronização externa baseada na repetição das determinações de um mesmo padrão no tempo durante o processo analítico.

2.5.2.3 CARACTERÍSTICAS PRINCIPAIS

O rápido desenvolvimento dessa técnica tem sido acelerado por suas características únicas, entre as quais se destacam:

- Excelentes limites de detecção na determinação de elementos-traço em leituras diretas. Os valores variam de 10 a 100 pg/mL (ppt) para muitos elementos. Em muitos casos, estes valores são de 100 a 1000 vezes inferiores àqueles obtidos por técnicas de ICP-AES;
- Os espectros de massa são, em geral, consideravelmente mais simples do que aqueles produzidos por ICP-AES. Este fato, além de facilitar a obtenção dos resultados, facilita a identificação e correção de interferências analíticas;
- É inerente à técnica a obtenção de determinações isotópicas, permitindo a sua utilização na avaliação dos resultados e no estudo de problemas analíticos.
- Grande aplicação para elementos traço, análises de rocha, água, solo, cerâmicas, ossos, etc.

As principais desvantagens dessa técnica são:

- Imprecisão, devido principalmente aos métodos de introdução de amostra (bombas pneumáticas), o que pode provocar flutuações na geração do aerossol e a instabilidade do plasma;
- Efeito matriz, tornando-se imperativo o uso de soluções com baixas concentrações salinas (<1000ppm);
- Interferências isobárica e molecular;
- Custo elevado do equipamento.

Após a sua concepção e operacionalização, diversas melhorias foram obtidas. Entre essas, destacam-se as que dizem respeito às diferentes formas de introdução de amostras no equipamento, área de grande interesse e de pesquisa, sendo responsável pela maioria das inovações desta técnica.

Capítulo 3 - Metodologia

Neste capítulo serão apresentados os procedimentos utilizados, desde a escolha e preparação do material utilizado e da amostra até a separação cromatográfica e leitura das razões isotópicas por espectrometria de massa. A descrição do método será feita tendo como base amostras de espeleotemas, que é o foco principal do trabalho, mas pode ser aplicado a qualquer outro material. Foram utilizadas também amostras de corais para validação da metodologia.

3.1 Material Utilizado

Frascos de dissolução:

Os equipamentos e materiais utilizados encontram-se listados nas tabelas 3.1 e 3.2. As amostras foram dissolvidas em frascos de teflon tipo *savillex* (Figura 3.1), que foram descontaminados de acordo com o procedimento de limpeza descrito na tabela 3.3 e utilizado no Laboratório de Geocronologia da Universidade de Brasília. O restante do material é limpo de acordo com procedimento descrito na tabela 3.4.

Tabela 3.1- Equipamentos

Balança analítica
Placa de aquecimento
Capela de fluxo laminar – clean-box
Pipetador automático
ICP-MS
MC-ICP-MS
Centrífuga
Mufla

Tabela 3.2 Materiais

tubo de centrífuga
ponteira de polietileno
suportes para coluna de cromatografia
béquer
balão volumétrico
proveta
pipeta volumétrica

Tabela 3.3 - Procedimento de limpeza do *savillex*

Adicionar água régia diluída até cobrir metade do fundo dos frascos de <i>savillex</i> e deixá-los em chapa quente por 24 horas.
Retirar os frascos da chapa quente, deixar esfriar, retirar as identificações com álcool e eliminar eventuais resíduos com papel. Posteriormente, colocar os frascos em container com água régia, que deve permanecer em chapa quente por 24 horas.
Retirar o container da chapa quente e após resfriamento, retirar a água régia e colocar água Nanopure nos <i>savillex</i> . Deixá-los em chapa quente por uma hora.
Descartar a água dos frascos e deixá-los em recipiente fechado até que fiquem completamente secos.
Adicionar HCl 6N até completar o fundo dos <i>savillex</i> e deixar na chapa quente por 48 horas.
Descartar o ácido HCl 6N e lavar os frascos com H ₂ O Nanopure 1 vez. Completar o fundo dos frascos mais uma vez com H ₂ O Nanopure e deixa-lo na chapa por mais 1 hora.
Descartar a H ₂ O Nanopure e deixar os <i>savillex</i> no dessecador.

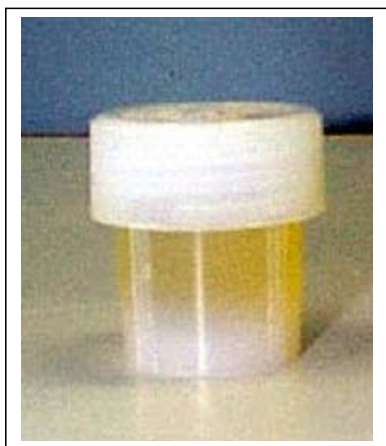


Figura 3.1 – Frascos de teflon para dissolução tipo *savillex*

Tabela 3.4 - Limpeza do material listado na tabela 3.2

Deixar todo o material em banho de ácido nítrico 10% por 2 dias
Retirar o material do banho ácido, lavar com água Nanopure e deixa-lo em banho de água Nanopure por 1 dia
Retirar do banho de água e colocar para secar em capela de fluxo laminar
Guardar em recipiente fechado e limpo

Reagentes:

A água utilizada no laboratório é primeiramente passada num deionizador e destilador de quartzo (Figura 3.2). E em seguida, a água é processada em um purificador de água Nanopure estando então, pronta para preparação dos reagentes. Os reagentes ainda são destilados em garrafas de teflon (Figura 3.2) para posterior uso no procedimento químico. As tabelas 3.5 e 3.6 listam, respectivamente, os reagentes utilizados e as informações de preparação de cada um deles.

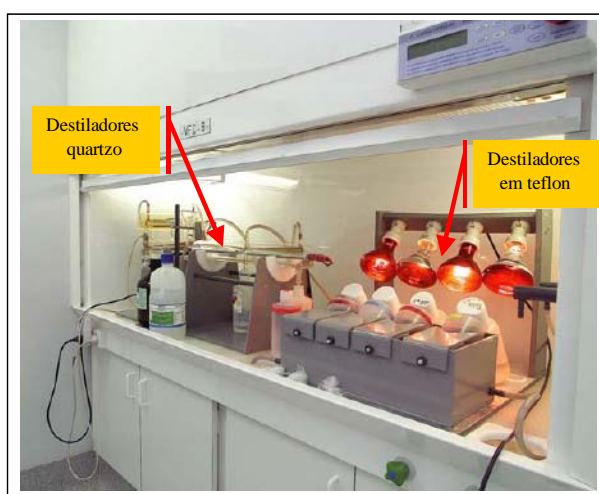


Figura 3.2 - Destilação dos ácidos

Tabela 3.5 - Lista de Reagentes

ácido nítrico P.A. 65% Merck – HNO ₃
ácido clorídrico P.A. 37% Merck - HCl
ácido perclórico P.A. Merck – HClO ₄
hidróxido de amônio P.A. Merck ou Vetec – NH ₄ OH
cloreto de ferro (III) P.A. – FeCl ₃
padrão sintético de U 1000 ppm Merck
padrão sintético de Th 1000 ppm Merck
spike ²²⁹ Th/ ²³⁶ U ²²⁹ Th = 1,15 ng/g ²³⁶ U = 28,5 ng/g ²²⁹ Th/ ²³⁶ U = 0,040351
Argônio 5.0 Analítico White Martins

Tabela 3.6 - Preparo das soluções

HNO ₃ 7 N: 218,75 mL e completar para 500 mL com água Nanopure
HCl 6 N: 125,0 mL e completar para 250,0 mL com água Nanopure
HNO ₃ 3 N: 93,75 mL e completar para 500,0 mL com água Nanopure
HCl 9 N: 187,5 mL e completar para 250,0 mL com água Nanopure
HCl 5 N: 104,17 mL e completar para 250,0 mL com água Nanopure
HCl 0,02 N: 0,42 mL e completar para 250,0 mL com água Nanopure
HNO ₃ 2 %: 30,8 mL e completar para 1000,0 mL com água Nanopure

Todas as soluções devem ser preparadas em balão volumétrico e acondicionadas em frascos de polietileno devidamente identificados.

Dois tipos de resina foram utilizados para a confecção das colunas cromatográficas. As especificações e o procedimento de lavagem de cada resina estão listados na tabela 3.7 e 3.8, respectivamente. É importante salientar que apenas a resina AG1X8 se refere a resina de troca iônica.

Tabela 3.7 – Especificação das resinas

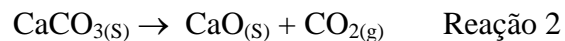
AG 1X-8	Resina iônica fortemente básica com grupo funcional amônio quaternário ligado a um copolímero estireno divinilbenzeno – R-CH ₂ N ⁺ (CH ₃) ₃
UTEVA	Polímero ester acrílico não-iônico e fosfonato dipentil-pentano (DPPP)

Tabela 3.8 - Lavagem da resina

Dowex AG 1X8	UTEVA
colocar a resina num béquer	colocar a resina num béquer
lavar com água, HCl 6 N e acondicionar em HNO ₃ 7 N	lavar com água e HNO ₃ 3 M
lavar várias vezes	acondicionar em HNO ₃ 3M
estocar em HNO ₃ 7 N, em recipiente fechado	estocar em recipiente fechado

3.2 Preparação da Amostra

No caso de espeleotemas, as amostras devem apresentar zonas laminares bem definidas e, preferencialmente, sem evidências de alteração. Os espeleotemas foram cortados paralelamente à linha central de crescimento e posteriormente foram selecionados fragmentos que incluíssem o menor número possível de lâminas de crescimento (Bertaux *et. al.*, 2002). Para evitar qualquer tipo de contaminação, as amostras são quebradas em pedaços menores que 1 cm. Em seguida são colocadas em recipiente de porcelana e aquecidos em mufla a uma temperatura de 900°C por 24 horas. Esse procedimento visa eliminar CO₂ e compostos orgânicos presentes na matriz do espeleotema. A fração residual é principalmente óxido de cálcio (CaO), que é formado de acordo com a equação química abaixo:



3.3 Pesagem e Dissolução

Uma vez selecionada, a amostra é pesada em recipientes de teflon “savilex” (Figura 3.1) previamente limpos e descontaminados. Nesse trabalho utilizou-se de 0,5 a 2,0 gramas de amostra, dependendo do tipo de material. No entanto, já foi possível observar que uma quantidade menor de material pode ser utilizada. As tabelas com as massas da amostra e do *spike* estão no anexo I.

Após a pesagem, adiciona-se alternadamente à fração remanescente água Nanopure e ácido nítrico 7 N, tomando-se o cuidado de não se perder amostra. A solução é deixada em repouso por uma hora a fim de dissolver totalmente a amostra. Nos casos em que há material insolúvel, faz-se necessário eliminar o resíduo por centrifugação.

3.4 Adição do Traçador (Spike)

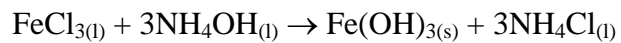
Depois de dissolvida toda a amostra, adiciona-se uma quantidade conhecida de Spike ^{229}Th - ^{236}U . A solução permanece 12 horas em repouso para que spike e amostra entrem em equilíbrio iônico.

O *spike* é uma solução (líquida ou gasosa) contendo uma concentração conhecida de um elemento particular, de forma que sua composição isotópica tenha sido carregada por enriquecimento de um dos seus isótopos. A amostra a ser analisada contém concentração desconhecida do elemento. Conseqüentemente, quando a solução amostra é misturada com a quantidade conhecida de *spike*, a composição isotópica da mistura pode ser usada para calcular a quantidade do elemento na solução amostra (Faure, 1986).

Em seguida a solução é evaporada em placa de aquecimento até a secura. Posteriormente algumas gotas de ácido perclórico são adicionadas para que amostra e *spike* fiquem no mesmo estado de oxidação. A amostra é novamente evaporada e diluída em ácido clorídrico 2N.

3.5 Pré-concentração do U e Th

Urânio e tório são pré-concentrados por adição de até 0,5 mL de solução de cloreto de ferro (III) em água, deixando a solução com cor amarela. Após permanecer em repouso por uma hora, adiciona-se hidróxido de amônio concentrado à solução até que se observe a precipitação de hidróxido de ferro (III) de acordo com a equação abaixo, momento em que a solução passa de uma cor amarela a incolor e o precipitado adquire uma cor laranja avermelhada (Figura 3.3). Devido à afinidade química com precipitados de hidróxidos de ferro, urânio e tório tendem a serem retirados da solução. O material deve ficar em repouso por doze horas para que todo o precipitado possa ser completamente formado.



A separação do hidróxido de ferro da solução é feita por centrifugação (Figura 3.4). O precipitado deve ser lavado com água e centrifugado novamente pelo menos duas vezes. O resíduo é então dissolvido e evaporado três vezes em ácido nítrico concentrado e levado à separação em coluna cromatográfica específica para urânio e tório.

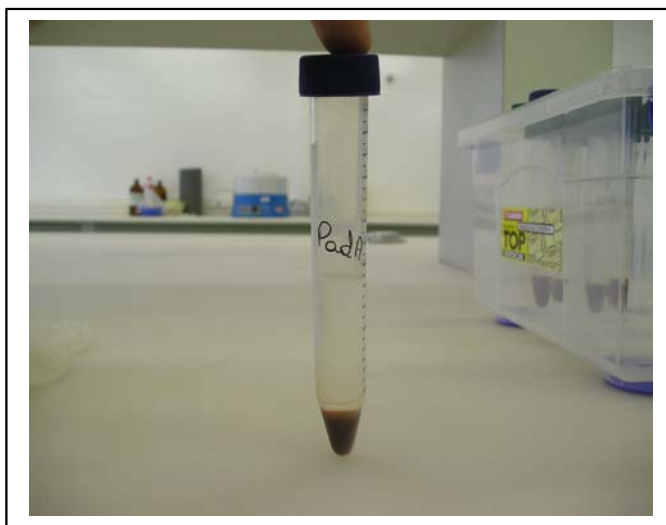


Figura 3.3 - Precipitado de hidróxido de ferro (III) após adição de FeCl_3 e NH_4OH



Figura 3.4 – Centrífuga

3.6 Separação Cromatográfica

Os métodos utilizados para separação de urânio e tório em materiais geológicos são usualmente baseados em extração líquido-líquido ou cromatografia de troca iônica.

Inúmeros autores têm escrito artigos descrevendo a utilização de resinas, tamanho de colunas e quantidade de eluentes para separação de U e Th (Arden, 1974; Horwitz *et al.*, 1995; Pilviö, 1998; Croudace, 1998; Carter, 1999; Lee, 2005). A partir da metodologia de cada um desses trabalhos colunas de cromatografia foram preparadas a fim de verificar qual separação seria mais eficiente. Parâmetros como quantidade e tipo de resina, tamanho da coluna e quantidade de eluente foram avaliados em quatro arranjos identificados nas Figuras 3.5 a 3.8. Os procedimentos de separação foram realizados utilizando-se padrão sintético de U e Th 50 ppb sem adição de *spike*. Esses podem envolver duas etapas: 1) Separação de U e Th em duas frações distintas por meio de uma coluna primária (Figura 3.5); 2) Separação de U e Th por coluna primária e purificação das frações anteriores por meio de duas colunas secundárias (Figuras 3.6 a 3.8). Nas figuras estão representados os tipos e a quantidade de resina utilizada em cada teste.

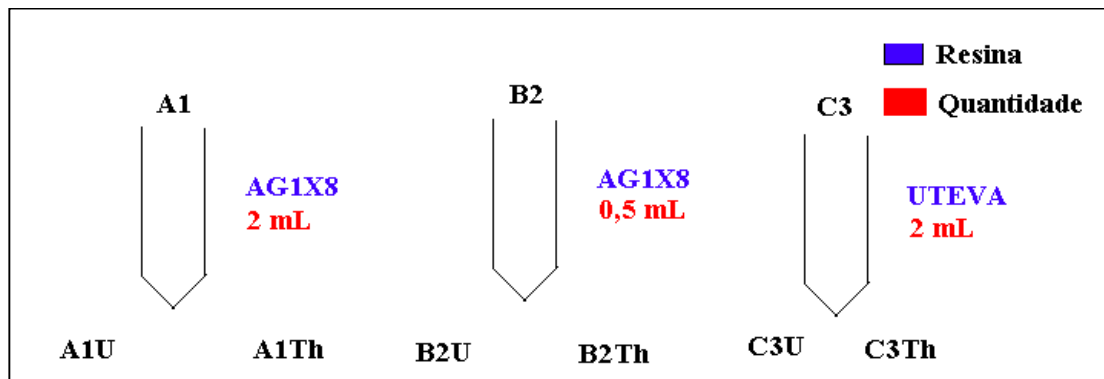


Figura 3.5 – Separação de U e Th – Coluna Primária – Arranjo 1

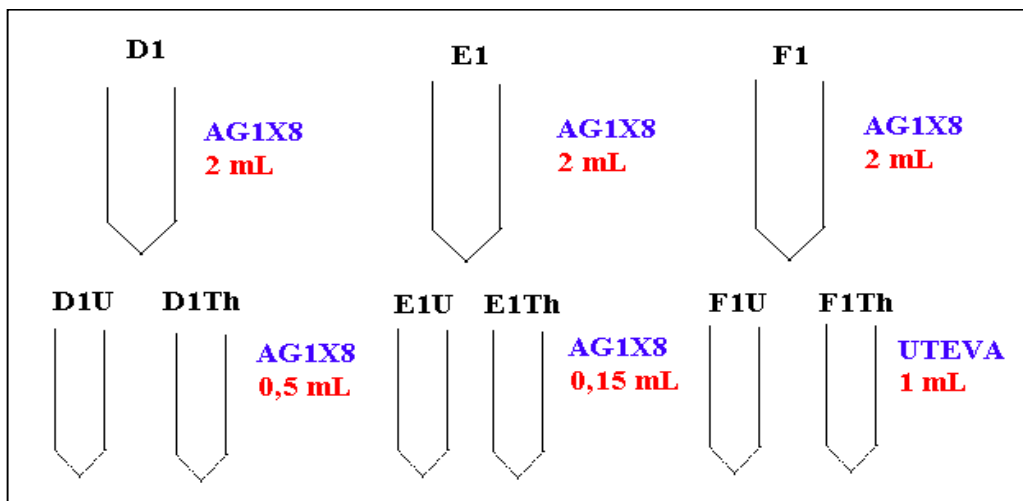


Figura 3.6 – Separação e purificação do U e Th – Coluna Primária e Secundária – Arranjo 1.1

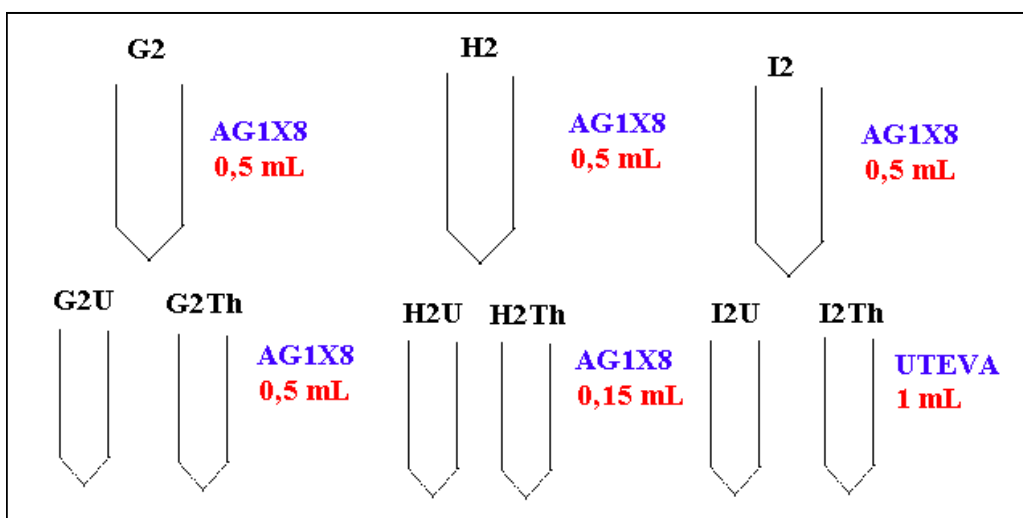


Figura 3.7 - Separação e purificação do U e Th – Coluna Primária e Secundária – Arranjo 1.2

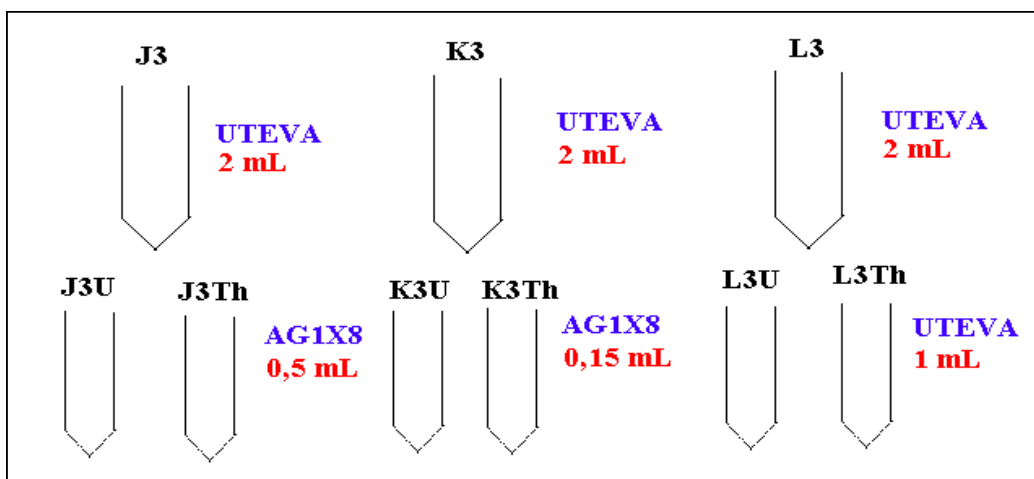


Figura 3.8 - Separação e purificação do U e Th – Coluna Primária e Secundária – Arranjo 1.3

Todos os testes acima descritos foram realizados no mesmo período, sendo que o procedimento de confecção e empacotamento da coluna cromatográfica está descrito na tabela 3.9 e 3.10 para as duas resinas utilizadas. As colunas de alguns testes feitos podem ser visualizadas nas figuras 3.9 a 3.11. As resinas foram retidas nas colunas por meio de lã de vidro posicionada na base das mesmas. Uma vez preparadas, as colunas foram colocadas em suportes de modo que ficassem em posição vertical, permitindo assim que a eluição fosse feita por meio da gravidade.

Tabela 3.9 - Resina Dowex AG 1x8, 100-200 mesh (ponteira de polietileno de 10 e 5 mL)

_ depois de lavar e secar as ponteiras, colocar um chumaço de lã de vidro no fundo da mesma
_ encher a ponteira com HNO_3 7 N
_ colocar a resina lavada na ponteira e lavar bem com HNO_3 7 N
_ lavar a resina com água Nanopure, HCl 6 N e acondicionar em HNO_3 7 N

Tabela 3.10 - Resina UTEVA (ponteira de polietileno de 10 mL)

_ depois de lavar e secar as pipetas, colocar chumaço de lã de vidro no fundo da mesma.
_ lavar com HNO_3 3 M.
_ colocar a resina lavada de acordo com o procedimento 5 lavar com água Nanopure e HNO_3 3M.



Figura 3.9 – Coluna Cromatográfica com Resina AG 1X8 – A1

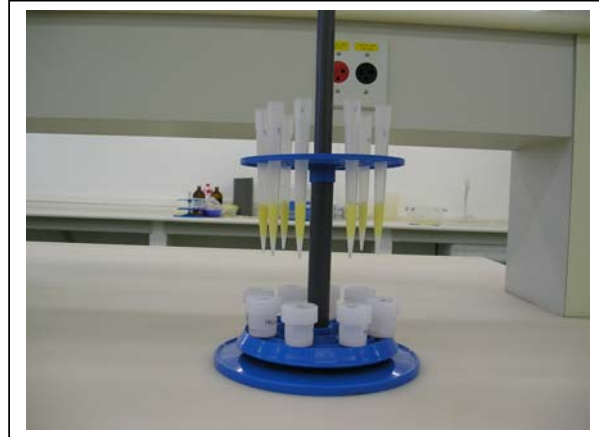


Figura 3.10 – Coluna Cromatográfica com Resina AG 1X8 – B2

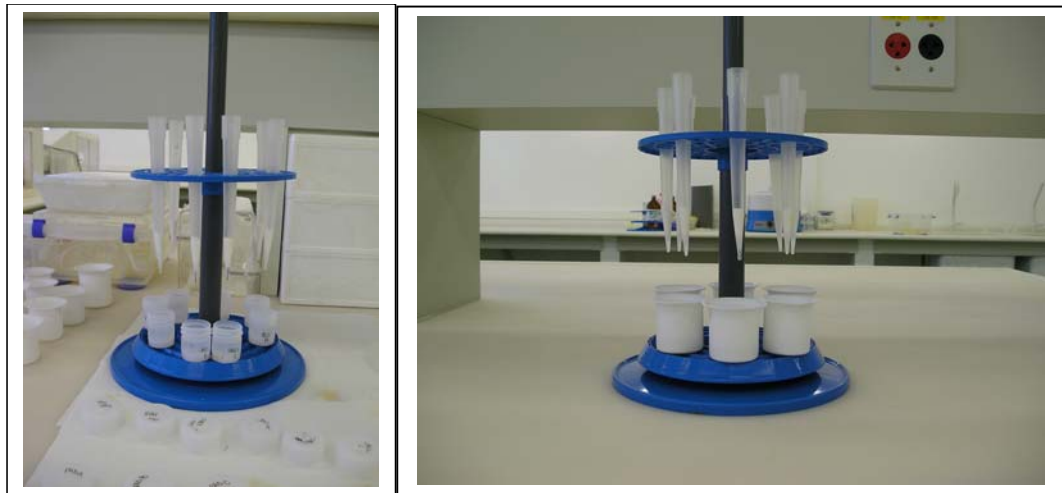


Figura 3.11 – Coluna Cromatográfica com Resina UTEVA –C3

O procedimento referente à separação com resina AG 1X8 e UTEVA para coluna primária e secundária encontra-se descrito no fluxograma da Figura 3.12 e 3.13, respectivamente. O procedimento realizado é o mesmo para os dois tipos de colunas, variando apenas a quantidade de resina, amostra e reagentes. Nesse caso, as frações de U e Th são coletadas separadamente e utilizadas posteriormente seja para a leitura, seja para a segunda etapa de separação.

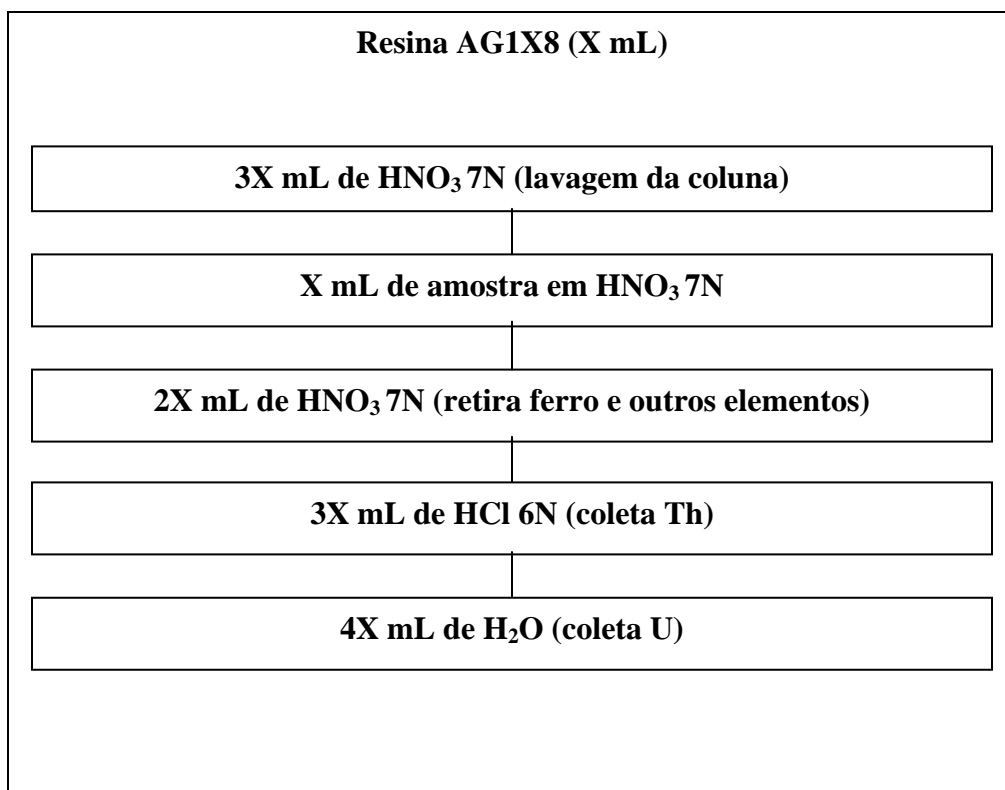


Figura 3.12 – Procedimento de Separação Cromatográfica para resina AG 1X8

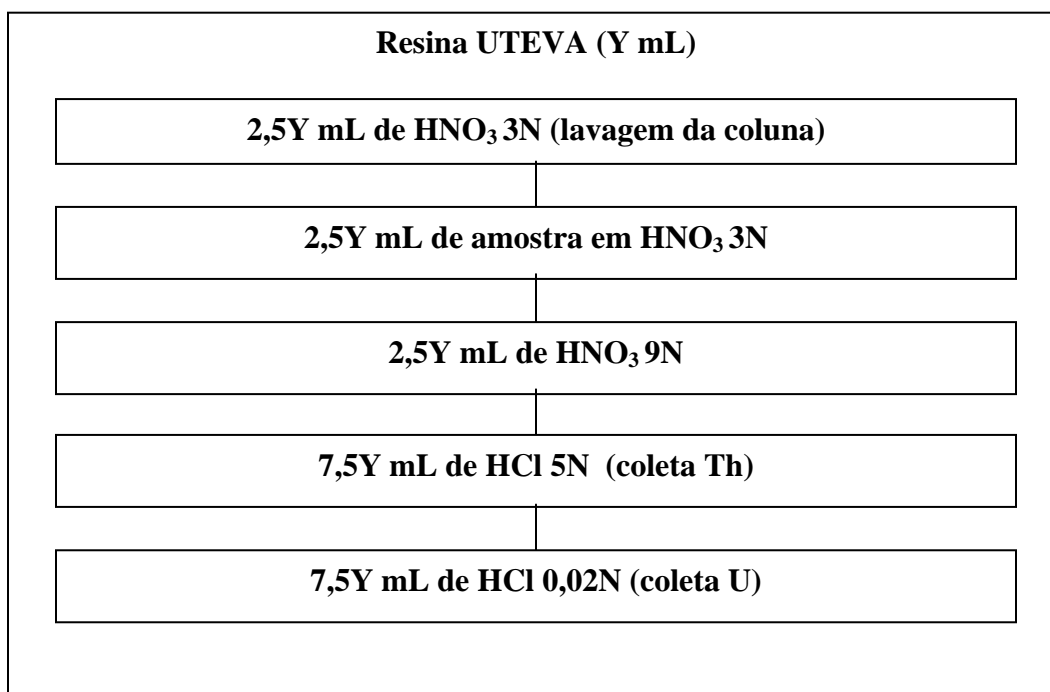


Figura 3.13 – Procedimento de Separação Cromatográfica para resina UTEVA

Após a primeira separação, cada fração contendo U e Th é aquecida até a evaporação total e redissolvida em HNO_3 concentrado, tendo-se repetido esse procedimento por 3 vezes.

Ao final, a fração é diluída para HNO_3 2% se for levada diretamente à leitura no espectrômetro de massa. Se a fração for levada a uma segunda separação (coluna secundária), no caso de purificação dos elementos de interesse, a fração de Th e U será diluída em HNO_3 7N se for levada a separação em resina AG 1X8, e em HNO_3 3N, se for levado a separação em resina UTEVA.

O procedimento referente à separação da etapa da coluna secundária é o mesmo já identificado nas figuras 3.12 e 3.13.

No caso de separação em duas colunas, as frações obtidas são novamente evaporadas até a secura (Figura 3.14) e redissolvidas 3 vezes em HNO_3 concentrado. Posteriormente, o precipitado é diluído em HNO_3 2% para então ser levado a leitura das razões isotópicas por espectrometria de massa. As soluções devem ser acondicionadas em recipientes de polietileno previamente descontaminados.



Figura 3.14 – Evaporação das amostras

O procedimento de calibração das colunas foi realizado em um ICP-MS Element. Para isso uma curva de calibração contendo isótopos de U e Th foi preparada com 5 pontos variando de 0 a 1 ppb. O gráfico da curva de calibração está na figura 3.15. O procedimento de preparo dos padrões está na tabela 3.11

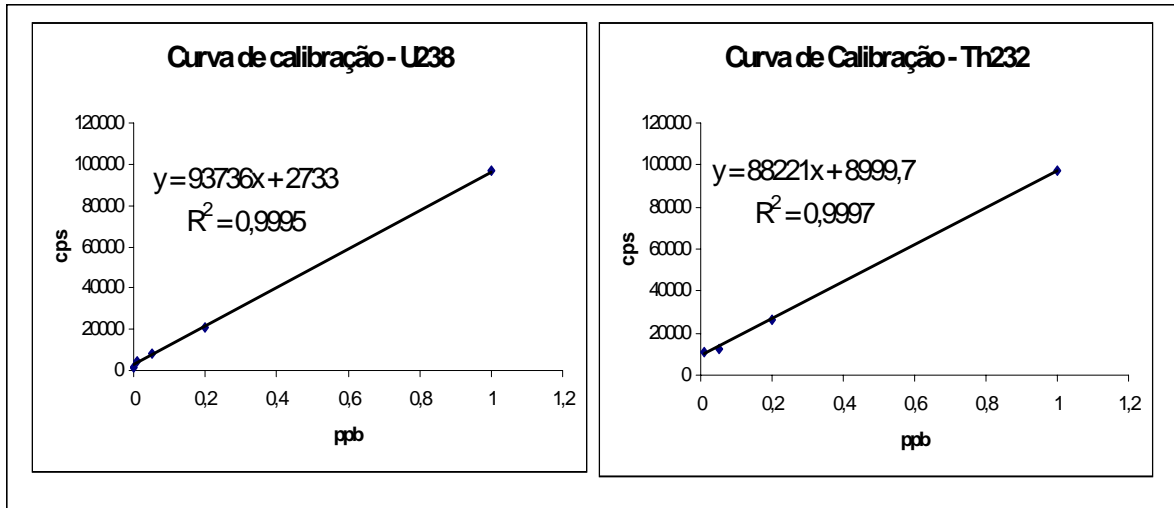


Figura 3.15 – Curva de Calibração U – Th – ELEMENT

Tabela 3.11 - Preparo dos padrões

Volume da solução estoque de U/Th (mL)	Diluição em HNO₃ 2% (mL)	Concentração do padrão
1 de 2 ppm	100	20 ppb
1 de 2 ppm	200	10 ppb
0,25 de 2 ppm	100	5 ppb
10 de 10 ppb	100	1 ppb
2 de 10 ppb	100	200 ppt
5 de 1 ppb	100	50 ppt
1 de 1 ppb	100	10 ppt

Os padrões devem ser preparados em balão volumétrico e guardados em frascos de polietileno devidamente catalogados (nome e data) e acondicionados na geladeira.

As Figuras 3.16 e 3.19 resumem os vários experimentos desenvolvidos para testar a eficiência da separação cromatográfica. Esses experimentos envolvem a utilização de coluna primária ou de uma coluna primária associada a uma coluna secundária. Na Figura 3.13 é possível observar que a separação em coluna primária mais eficiente para U e Th juntos é a coluna A1, referente ao uso de 2 mL de resina AG 1X8. Tomando como coluna primária a A1, na Figura 3.14 é possível observar que a separação mais eficiente para U é

a coluna F1_6 com 1 mL da resina UTEVA e para Th é a coluna D1_4 com a utilização de 0,5 mL da resina AG 1X8. As tabelas com os dados brutos de leitura em ICP-MS de todos os testes realizados e seus respectivos gráficos estão no anexo II. Os testes das figuras 3.15 e 3.16 foram descartados por não serem tão eficientes quanto ao da Figura 3.14.

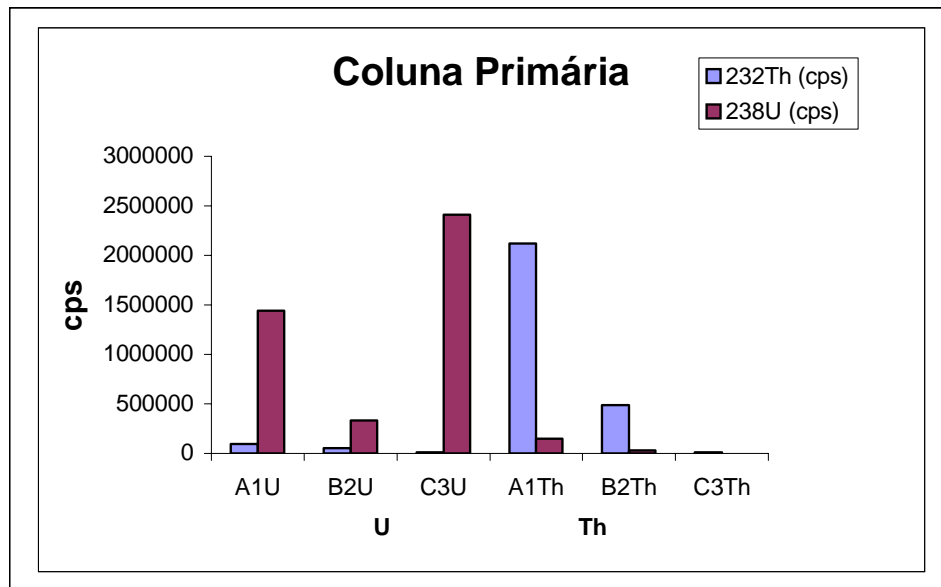


Figura 3.16 - Teste com apenas uma coluna cromatográfica (Arranjo 1)

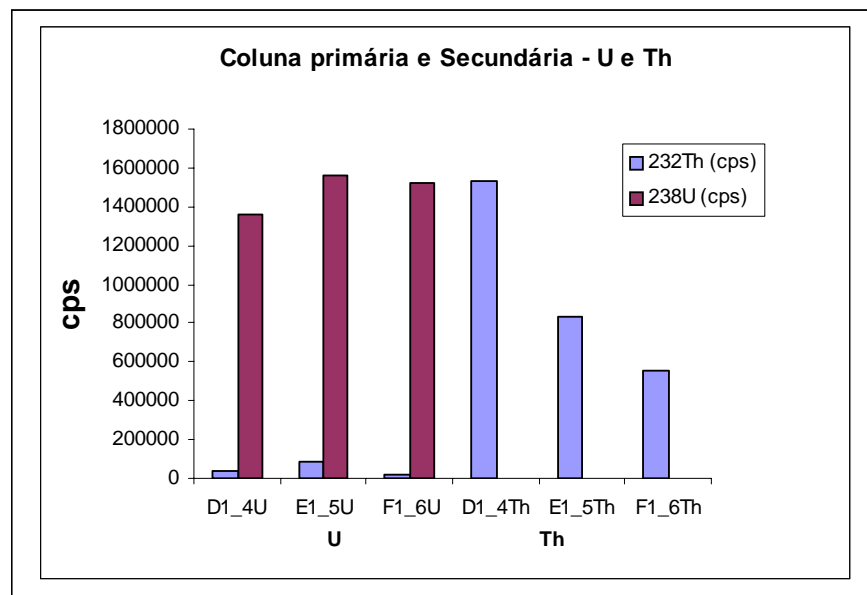


Figura 3.17 - Teste com duas colunas cromatográficas (Arranjo 1.1)

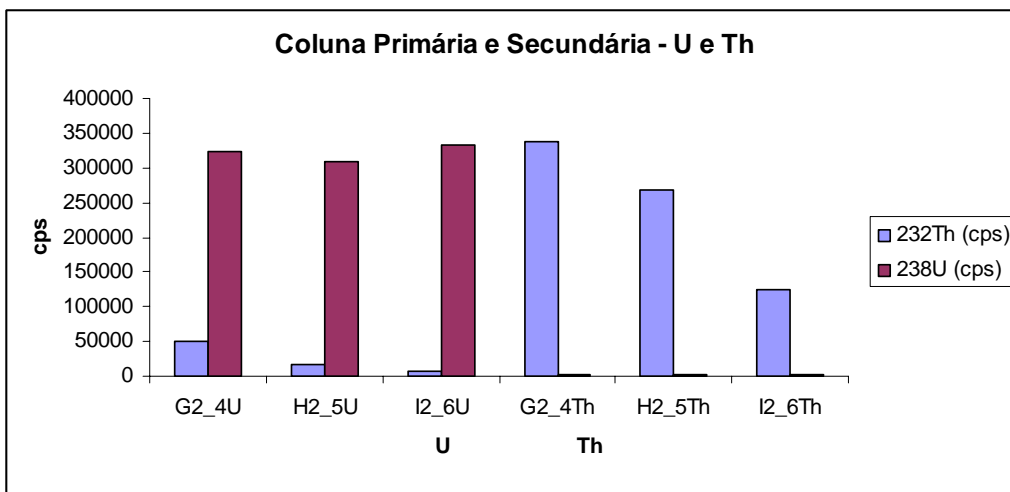


Figura 3.18 - Teste com duas colunas cromatográficas (Arranjo 1.2)

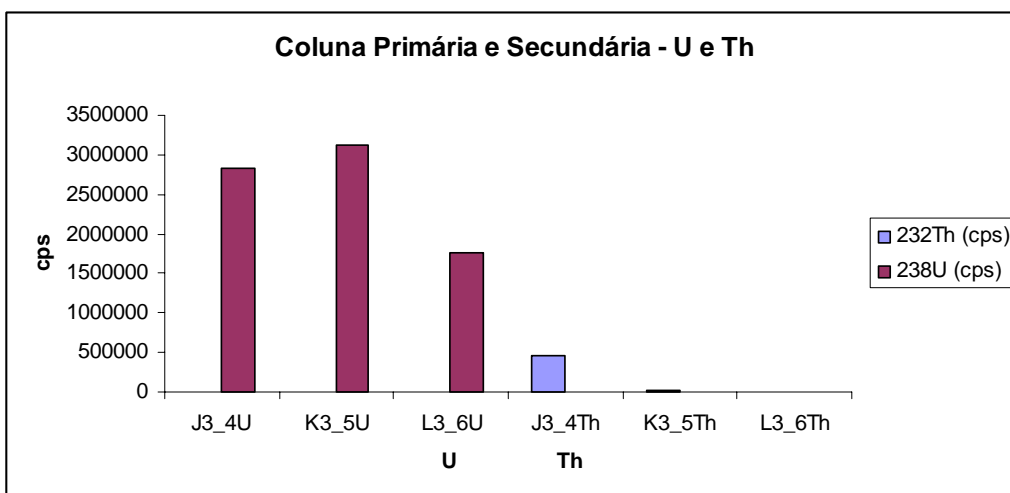


Figura 3.19 - Teste com duas colunas cromatográficas (Arranjo 1.3)

3.7 Espectrometria de massa

A primeira parte desse trabalho foi desenvolvida utilizando um espectrômetro de massa com plasma indutivamente acoplado de alta resolução – HR-ICP-MS (ELEMENT 1) no Laboratório de Geoquímica. Nesse instrumento foram feitos os primeiros testes de calibração das colunas cromatográficas. A segunda parte foi executada num espectrômetro

de massa com plasma indutivamente acoplado e multicoletor – MC-ICP-MS (NEPTUNE) no Laboratório de Geocronologia. Os dois equipamentos são do Instituto de Geociências da Universidade de Brasília. As especificações dos instrumentos estão listadas na tabela 3.12.

Tabela 3.12 – Configuração dos ICP-MS

ELEMENT	NEPTUNE
Cool gas flow (L/min): 16	Cool gas flow (L/min): 13,50
Auxiliary gas flow (L/min): 0,9	Auxiliary gas flow (L/min): 0,76
Sample gas flow (L/min): 0,765	Sample gas flow (L/min): 1,057
Ignition Power (W): 1250	Ignition Power (W): 1000
Operation Power (W): 1200	Operation Power (W): 1200
Detector Mode: Analog	Torch X Position (mm): -0,810
Torch X Position (mm): 2,00	Torch Y Position (mm): 3,870
Torch Y Position (mm): 1,60	Torch Z Position (mm): -4,440
Torch Z Position (mm): -4,10	Extraction Lenses (V): -2000
Extraction Lenses (V): -2000	Focus Lenses (V): -659
Focus Lenses (V): -840	X-Deflection Lenses (V): 4,23
X-Deflection Lenses (V): 7	Shape (V): 200
Shape (V): 100	Y-Deflection Lenses (V): -4,20
Y-Deflection Lenses (V): -4,00	High vacuum (mbar): 1,03 x 10
High vacuum (mbar): 4,94 x 10 ⁻⁵	Fore vacuum (mbar): 7,65 x 10
	Ion Getter Press (mbar): 1,45 x 10

Para as leituras no Element foi necessário preparar uma curva de calibração contendo os elementos de interesse na faixa de concentração das amostras e um programa foi montado com a leitura da intensidade dos isótopos ²³⁴U, ²³⁵U, ²³⁶U, ²³⁸U, ²²⁹Th, ²³⁰Th e ²³²Th, além de suas razões isotópicas. As medidas são em contagem por segundo (cps).

Para as leituras no Neptune, preparou-se um padrão de 200 ppb com os isótopos de interesse (inclusive o spike) para ajuste dos coletores Faraday e multiplicadora de elétrons. O programa montado especificou os coletores de cada isótopo (Faraday ou multiplicadora), além do número de ciclos e blocos necessários à leitura. O esquema está identificado na tabela 3.13.

Tabela 3.13 - Esquema de leitura no NEPTUNE

SEM	H1	H2	H3
^{234}U	^{235}U	^{236}U	^{238}U
^{230}Th		^{232}Th	
^{229}Th			

Capítulo 4 - Resultados e Discussão

Após a calibração das colunas cromatográficas, amostras de material carbonático com idade já conhecidas passaram pelo processo de abertura e separação por resina de troca iônica. Foram analisadas também amostras de estalagmite da Caverna JoãoArruda, proveniente de Bonito, MS. As composições isotópicas de U e Th foram determinadas por MC-ICP-MS do Laboratório de Geocronologia da Universidade de Brasília.

As amostras para validação da metodologia estão listadas e identificadas quanto a sua localização, laboratório e idade (tabela 4.1).

Tabela 4.1- Descrição das amostras com idades validadas

Amostra	Localização	Laboratório	Idade (anos)
HAV 138 (coral)	Nova Caledônia	LSCE (Laboratoire des Sciences du Climat et de L'Environnement – Orsay - França	130000 +/- 2500
URELAPA (coral)	Sondagem do Vanuatu (Arquipélago no sul do Pacífico)	LSCE (Laboratoire des Sciences du Climat et de L'Environnement – Orsay - França	21830+/-1500
YB-1 (espeleotema)		Austrália	30000
AC-1 (coral)		Austrália	125000
*MARA 1 topo (espeleotema)	Maravilha - Brasil	França	11900+/-1600
*MARA 2 base (espeleotema)	Maravilha - Brasil	França	29900+/-3300

*Idade aproximada – valores pouco confiáveis

As análises, na medida do possível foram realizadas mais de uma vez, sendo que em alguns casos, como havia pouco material, apenas uma duplicata foi realizada. No entanto, com relação à leitura das amostras em espectrômetro de massa, várias medidas foram realizadas a fim de minimizar os erros das mesmas. Os dados brutos de todas as análises estão listados no anexo III. Os cálculos das razões isotópicas foram feitos em planilha Excel com teste de rejeição e intervalo de confiança de 90% para os valores

obtidos. As idades foram então calculadas utilizando-se rotinas do programa Isoplot e as razões listadas nas tabelas 4.2 a 4.7 são das atividades dos isótopos.

Tabela 4.2 - Resultados da amostra do coral HAV 138

Amostra	Idade (ka)	+/(2s)	(U234/U238) ₀	Th230/Th232	U238(ppm)	Th232(ppt)
HAV 138 A	118	12,8	0,541	3740	1,52	1.680
HAV 138 B	125	14,2	0,544	2216	1,33	2.566
HAV 138 C	116	12,3	0,545	5370	1,49	1.138
HAV 138 1	120	13,1	0,552	2753	1,40	2.135
HAV 138 2	120	13,2	0,555	3067	1,44	1.978
HAV 138 3	123	13,7	0,555	1138	1,41	5.255
Média	121	13,2	0,549		1,43	2.459
Validado	130	2,5				

Tabela 4.3 - Resultados da amostra do coral Urelapa

Amostra	Idade (ka)	+/(2s)	(U234/U238) ₀	Th230/Th232	U238(ppm)	Th232(ppt)
UREL C	20	1,3	0,542	985	0,90	1.009
UREL 1	20	1,3	0,557	1752	1,01	629
UREL 2	20	1,3	0,558	2774	0,99	390
UREL 3	20	1,3	0,556	1948	1,09	612
Média	20	1,3	0,553		1,00	660
Validado	21,8	1,5				

Tabela 4.4 - Resultados da amostra da estalagmite Mara 1 topo

Amostra	Idade (ka)	+/(2s)	(U234/U238) ₀	Th230/Th232	U238(ppm)	Th232(ppt)
MARA 1A	13	0,8	0,617	11	0,24	17.185
MARA 1B	15	0,9	0,610	9	0,24	23.992
MARA 1 1	13	0,8	0,628	9	0,33	29.728
MARA 1 2	12	0,7	0,628	11	0,38	23.814
Média	12	0,8	0,621		0,30	23.679
Validado	11,9	1,6				

Tabela 4.5 - Resultados da amostra da estalagmite Mara 2 base

Amostra	Idade (ka)	+/(2s)	(U234/U238) ₀	Th230/Th232	U238(ppm)	Th232(ppt)
MARA 2 A	34	2,3	0,556	9	0,42	80.239
MARA 2 B	32	2,1	0,554	9	0,38	67.758
MARA 2 1	34	2,3	0,566	6	0,58	158.828
MARA 2 2	33	2,2	0,566	7	0,61	146.511
Média	33	2,2	0,560		0,50	113.334
Validado	29,9	3,3				

Tabela 4.6 - Resultados da amostra de coral AC-1

Amostra	Idade (ka)	+/(2s)	(U234/U238) ₀	Th230/Th232	U238(ppm)	Th232(ppt)
AC1-1	118	12,7	0,555	1616	1,66	4.261
AC1-2	118	12,7	0,555	1741	1,64	3.920
AC1-3	119	12,8	0,556	1719	1,66	4.036
Média	118	12,7	0,555		1,65	4.072
Validado	125				2,0	

Tabela 4.7 - Resultados da amostra da espeleotema YB-1

Amostra	Idade (ka)	+/(2s)	(U234/U238) ₀	Th230/Th232	U238(ppm)	Th232(ppt)
YB1-1	34	2,2	0,886	256	0,07	685
YB1-2	37	2,4	0,893	270	0,07	704
YB1-3	377	2,5	0,891	276	0,07	700
Média	36	2,4	0,890		0,07	696
Validado	30				0,1	

Com relação às amostras de idade conhecida, que foram datadas em outros laboratórios (resultados validados), os resultados foram satisfatórios. Todas estão dentro do erro, principalmente as amostras que foram datadas na França. Entretanto, alguns parâmetros ainda podem ser melhorados para obter-se idades ainda mais precisas, principalmente com relação às leituras em espectrômetro de massa e tratamento dos dados.

O primeiro ponto a ser questionado é quanto às leituras dos isótopos no espectrômetro. Cada amostra tem uma quantidade diferente de cada um dos isótopos e por isso devem ser medidos em detectores diferentes. Os isótopos mais abundantes com ^{238}U e ^{232}Th devem ser lidos em coletores Faraday. Já ^{234}U e ^{230}Th devem ser lidos, devido a sua baixa abundância em multiplicadoras de elétrons. Entretanto isso varia de amostra para amostra. Algumas amostras, como por exemplo YB-1 possui baixa concentração de ^{232}Th , mas mesmo assim a medida foi feita em Faraday. Se a medida fosse feita em SEM, é possível que os erros tivessem sido menores. Faz-se necessário, portanto, antes de iniciar qualquer medida, fazer uma varredura do sinal de todos os isótopos, em cada amostra, a fim de verificar em qual detector cada isótopo se enquadra.

Outro ponto importante é quanto à estabilidade do sinal e o efeito memória do tório no espectrômetro. De uma amostra para outra, faz-se necessário a diminuição dos isótopos de interesse até o mínimo possível (apenas ruído). Isso é feito com a adição de HNO₃ 2% por alguns minutos. No entanto em alguns casos para diminuir o efeito memória do tório faz-se necessário a adição de ácido fluorídrico bem diluído, tomando todo o cuidado para não comprometer o instrumento, já que ácido fluorídrico desgasta materiais feitos de vidro.

Interferências isobáricas ou de massa também são fatores que podem afetar as leituras. Nesse caso, atenção especial deve ser dada, uma vez que os isótopos ²⁰⁶Pb e ²⁰⁷Pb quando reagem com o ²³Na podem interferir com as massas dos isótopos ²²⁹Th (spike) e ²³⁰Th. Quanto ao sinal de sódio não há muito que se fazer, mas com relação ao chumbo é necessária uma criteriosa limpeza no material antes de iniciar as leituras. Análises de chumbo em solução ou mesmo no laser podem acarretar esse tipo de problema. Para isso, a adoção de determinados procedimentos como a troca dos cones e tubulações, bem como a verificação das intensidades de chumbo nas amostras.

Outro importante fator é a sobreposição de picos de grande abundância isotópica sobre picos de abundância pequena. Para isso faz-se importante o uso do RPQ – *retarding potential quadrupole*. Ele é um filtro que anula essa interferência. Por exemplo, o isótopo ²³²Th suprime o pico do ²³⁰Th. Porém alguns estudos têm mostrado que o pico do ²³⁸U pela sua grande abundância (99,27%) esteja interferindo na leitura do isótopo ²³⁶U (spike).

Todos esses fatores ocasionam variação das leituras das amostras e devem ser levados em consideração ao se avaliar os erros no cálculo das idades.

Uma próxima etapa desse trabalho será otimizar a programação do método, levando em consideração esses efeitos. No entanto, é possível observar que a separação cromatográfica foi eficiente, tendo em vista o teste com os padrões sintéticos, e que as idades obtidas encontram-se na margem de erro dos padrões utilizados.

A razão ²³⁰Th/²³²Th de todas as amostras (exceto Mara) é maior do que 20, evidenciando que não há influência de tório detrítico, ou seja, o tório é proveniente do decaimento do ²³⁴U.

Capítulo 5 – Estudo de Caso: Estalagmite da Caverna João Arruda

5.1 Introdução

O conhecimento das variações climáticas do globo terrestre avançou significativamente nos últimos anos. Em áreas continentais tropicais os avanços têm sido significativamente mais tímidos devido à dificuldade de se encontrar registros de alta resolução, como os encontrados em gelo (ice cores, e.g. Thompson *et al.* 1995, 1998; Thompson 1980). Em geral, o paleoclima em áreas continentais tem sido abordado a partir do estudo de solos (Cerling *et al.* 1993; Cerling e Quade 1993), de espeleotemas carbonáticos (Harmon *et al.* 1978; Gascoyne *et al.* 1980; Schwarcz 1986; Winograd *et al.* 1992; Bertaux *et al.* 2002) e de sedimentos lacustres (Colinvaux 1989; Barberi-Ribeiro 1994; Salgado-Labouriau 1996; Ferraz-Vicentini & Salgado-Labouriau 1996). Considerando a ausência de registros paleoclimáticos de alta resolução em áreas tropicais, os espeleotemas podem ser alternativas para se recuperar o registro climático dessas áreas (Harmon *et al.* 1978; Gascoyne *et al.* 1980; Schwarcz 1986; Winograd *et al.* 1992; Bertaux *et al.* 2002). A utilização desses materiais requer, no entanto, a obtenção de idades precisas ao longo do eixo de crescimento do espeleotema.

Espeleotemas são concreções encontradas em cavernas e que podem ser utilizadas para se recuperar o registro climático histórico. Essas concreções são formadas em geral por carbonato de cálcio e possuem laminações perpendiculares ao seu eixo de crescimento. Em muitos casos, essas laminações apresentam um crescimento anual e sua espessura tem sido relacionada com as variações pluviométricas locais e, conseqüentemente, com fluxo hídrico entre a superfície e a parte interna da caverna (Bertaux *et al.* 2002).

Nesse capítulo apresentamos a aplicação do procedimento de datação a um amostra de espeleotema da caverna João Arruda (Figura 5.1), que se localiza a 15 Km a leste da cidade de Bonito, Mato Grosso do Sul.

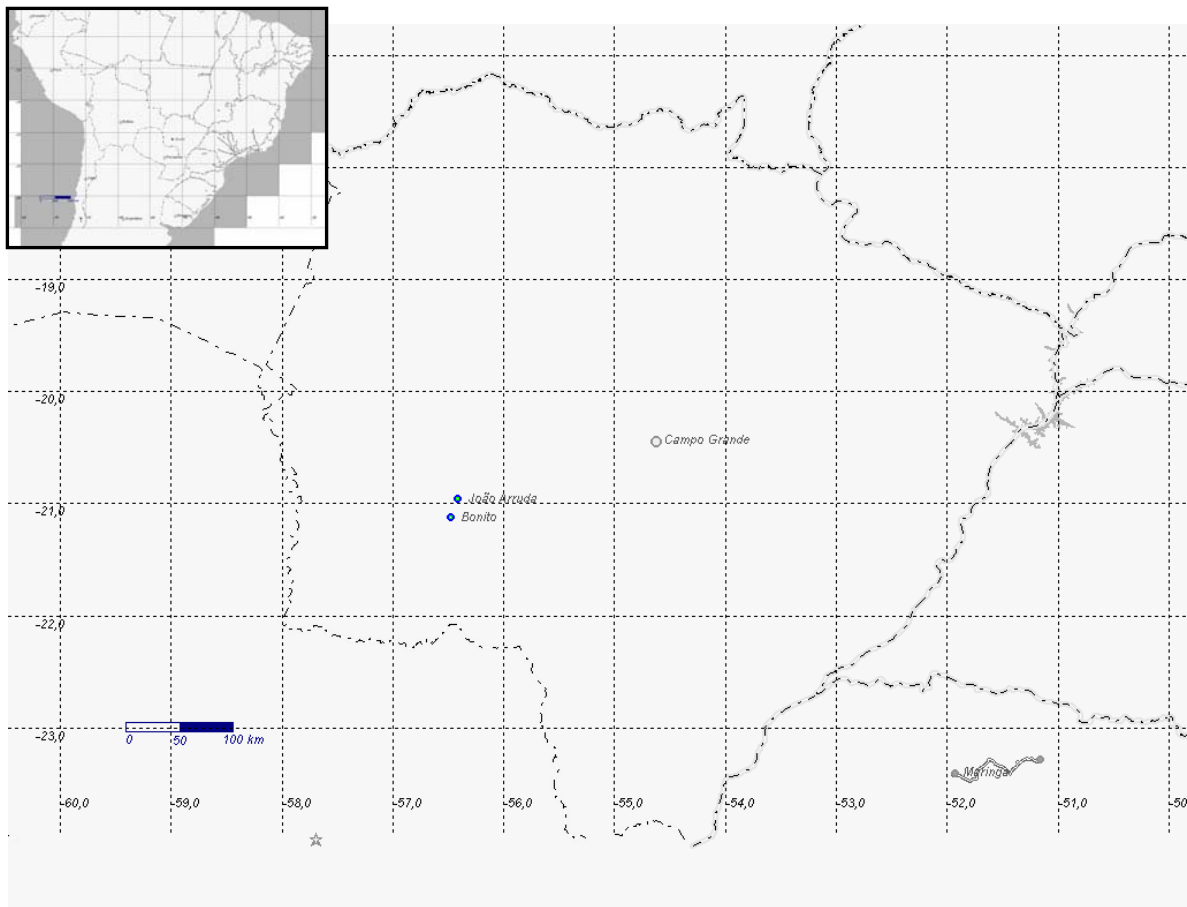


Figura 5.1 – Mapa mostrando a localização da cidade de Bonito e da caverna de João Arruda.

5.2 Localização e aspectos fisiográficos

A região de Bonito está localizada numa área de contato de diferentes tipos e grupos litológicos, com intensos processos tectônicos. A caverna desenvolveu-se basicamente sobre rochas carbonáticas – calcários e dolomitos – das Formações Cerradinho e Bocaina, do Grupo Corumbá no topo, e rochas do Grupo Cuiabá, na base, arcabouço geológico da Serra da Bodoquena.

A predominância de rochas carbonáticas resulta na produção de paisagens com feições cársticas. Deste modo, as paisagens de Bonito vão apresentar características que estarão diretamente relacionadas ao fenômeno cárstico.

O clima da região é tropical úmido com influência de ventos polares durante o inverno austral. Sua amplitude térmica anual varia de 16°C a 26°C e pode chegar a 0°C durante o inverno. Diferentes autores têm apontado que oscilações do El-Niño-La Niña influenciam descargas de rios na área (Grimm *et. al.*,1998; Guetter, 1998) e que parte da variabilidade do climática da região pode ser devido a oscilações do dipolo Atlântico (Berri *et. al.*,1998).

A caverna João Arruda localiza-se ao norte da cidade de Bonito e é protegida de visitantes. A cavidade cárstica possui direção principal NW-SE e apresenta abundante concreções laminadas, conforme mostra a figura 5.2. No presente trabalho foi analisada a amostra JA-5, posicionada na porção intermediária da caverna.

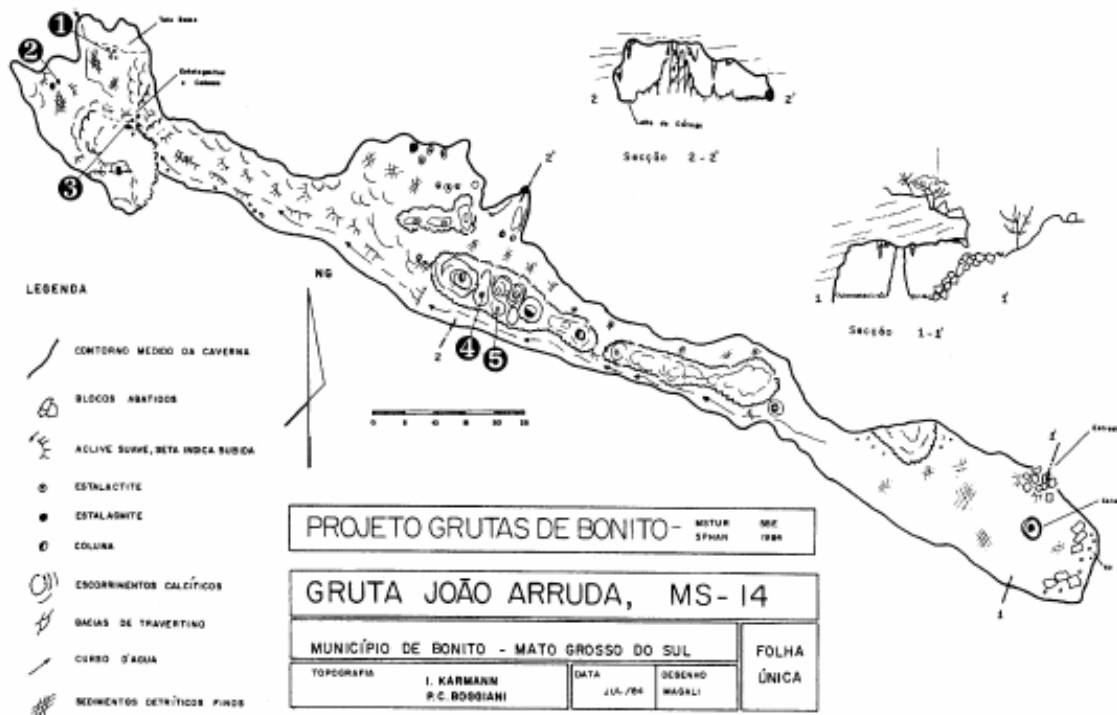


Figura 5.2 - Mapa da Caverna João Arruda – Números de 1a 5 referem-se à localização das estalagmites JA1 a JA5.

5.3 Amostras e metodologia

Cinco espeleotemas foram coletados na caverna de João Arruda, sendo que a amostra JA-3 foi estudada e datada por Bertaux *et al.* (2002), mostrando valores de idade variando entre 3,4 ka na base, e 1,8 ka em sua porção intermediária (Tabela 5.1). Conforme mostrado na figura 5.2, a estalagmite objeto do presente estudo (JA-5) localiza-se a cerca de 50m de JA-3, podendo ter crescido em condições de dinâmica hídrica significativamente distinta.

Tabela 5.1 - Resultados da estalagmite JA-3 (Bertaux, et. al., 2002).

Distância do topo (mm)	^{238}U (ppm)	$^{230}\text{Th}/^{232}\text{Th}$	Idade (ka)
215	1,92	112	1802
312	2,12	500	2665
337	2,02	446	2932
409	2,042	500	3466

A estalagmite JA-5 é constituída por carbonato de cálcio e possui laminações proeminentes perpendiculares à direção de crescimento, conforme mostra a figura 5.3. Com comprimento total de 33 cm, a amostra foi serrada em 18 fragmentos de aproximadamente 2cm (Figuras 5.3 a 5.8). Nesse estudo, foram analisados os fragmentos 1, 6, 10, 14 e 19, dispostos do topo para a base da amostra.

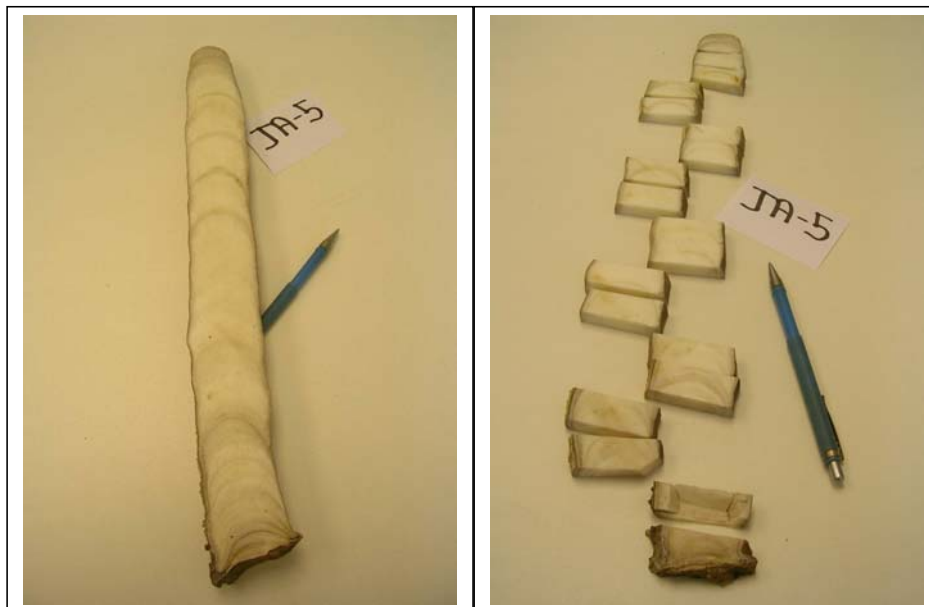


Figura 5.3 Estalagmite JA5 cortada transversalmente com laminações perpendiculares à direção de crescimento

Com exceção do fragmento JA-19, foram realizadas triplicatas de cada amostras seguindo procedimento descrito no capítulo 3 desta dissertação.



Figura 5.4 – Pedacos – JA5 1(topo) a JA5 6



Figura 5.5 - Pedacos – JA5 6 a JA5 10



Figura 5.6 - Pedacos – JA5 10 a JA5 12



Figura 5.7 - Pedacos – JA5 13 a JA5 17



Figura 5.8 - Pedacos – JA5 15 a JA5 19 (base)

5.4 Resultados e Discussão

Os resultados analíticos dos 5 fragmentos analisados são apresentados nas tabelas 5.2 a 5.6 e indicam que as amostras possuem idades variando entre 3,6 ka, na base, a 1,7 kay no topo do espeleotema. As concentrações de U e Th também são variáveis, situando-se entre 2,2 e 1,0 ppm para ^{238}U e 18,9 a 0,7 ppt para ^{232}Th . Dentre os

fragmentos analisados, observa-se que JA5 19 possui razão $^{230}\text{Th}/^{232}\text{Th}$ menor ou igual a 20, demonstrando possível influência de tório detrítico. Esse dados são compatíveis com a coloração mais escura desse fragmento, bem como com a presença de resíduo durante a análise, reforçando as evidências de contaminação detrítica.

As variações de idade obtidas nas triplicatas podem ser relacionadas à heterogeneidade dos fragmentos analisados, que são constituídos por um conjunto de centenas de laminações. Além disso, as porções do fragmento ao longo do eixo de crescimento tendem a ser mais homogêneas que aquelas posicionadas nas bordas (figuras 5.3 a 5.8). Desta forma, ressalta-se ser de fundamental importância que a alíquota a ser analisada seja constituída pelo menor número de laminações possíveis.

Tabela 5.2 - Resultados da amostra da estalagmite JA5 1 (topo)

Amostra	Idade (ka)	+/- (2s)	$(^{234}\text{U}/^{238}\text{U})_0$	$^{230}\text{Th}/^{232}\text{Th}$	^{238}U (ppm)	^{232}Th (ppt)
JA5 1 1	1,7	0,10	0,515	122	1,36	1.021
JA5 1 2	2,1	0,12	0,512	57	1,10	2.197
JA5 1 3	2,2	0,12	0,514	43	1,00	2.728

Tabela 5.3 - Resultados da amostra da estalagmite JA5-6

Amostra	Idade (ka)	+/- (2s)	$(^{234}\text{U}/^{238}\text{U})_0$	$^{230}\text{Th}/^{232}\text{Th}$	^{238}U (ppm)	^{232}Th (ppt)
JA5 6 1	2,3	0,13	0,517	248	1,87	931
JA5 6 2	2,5	0,14	0,517	363	1,84	691
JA5 6 3	2,6	0,15	0,518	220	1,70	1.067

Tabela 5.4 - Resultados da amostra da estalagmite JA5-10

Amostra	Idade (ka)	+/- (2s)	$(^{234}\text{U}/^{238}\text{U})_0$	$^{230}\text{Th}/^{232}\text{Th}$	^{238}U (ppm)	^{232}Th (ppt)
JA5 10 1	2,6	0,15	0,517	299	2,24	1.047
JA5 10 2	2,6	0,15	0,518	182	1,6	1.231
JA5 10 3	2,9	0,16	0,518	254	2,0	1.212

Tabela 5.5 - Resultados da amostra da estalagmite JA5-14

Amostra	Idade (ka)	+/- (2s)	$(^{234}\text{U}/^{238}\text{U})_0$	$^{230}\text{Th}/^{232}\text{Th}$	^{238}U (ppm)	^{232}Th (ppt)
JA5 14 2	2,7	0,15	0,522	206	1,82	1.278
JA5 14 1	2,8	0,16	0,521	82	1,32	2.463
JA5 14 3	2,9	0,17	0,523	118	1,56	2.087

Tabela 5.6 - Resultados da amostra da estalagmite JA5 19 (base)

Amostra	Idade (ka)	+/- (2s)	$(^{234}\text{U}/^{238}\text{U})_0$	$^{230}\text{Th}/^{232}\text{Th}$	^{238}U (ppm)	^{232}Th (ppt)
JA5 19 1	3,3	0,19	0,521	20	1,29	11.525
JA5 19 2	3,6	0,21	0,521	15	1,43	18.882

De acordo com os resultados das tabelas anteriormente apresentadas é possível constatar que as idades possuem valores crescentes da base para o topo. Nota-se ainda, que os valores obtidos para JA5 19 e JA5 14 são compatíveis com a datação obtida por Sondag (2952 ka, comunicação pessoal), no mesmo intervalo entre essas duas amostras.

Por fim, cabe comparar os resultados obtidos com JA5 com aqueles obtidos por Bertaux *et al.* (2002) para a estalagmite JA3, situada na mesma caverna. Bertaux *et al.* (2002) apresenta 4 datações para JA3, cujos valores de idade são próximos àqueles obtidos para JA5. No entanto, argumentam que JA3 pode ter crescido ininterruptamente da base para o topo, conforme mostra o gráfico da figura 5.9. Os resultados de JA5, no entanto, sugerem que a estalagmite cessou seu crescimento em torno de 2,0 ky, possivelmente devido a condições de dinâmica hídrica significativamente distinta daquela de JA3. Contudo a base das duas estalagmites estudadas, JA3 e JA5 tem praticamente a mesma idade (3.600 ka)

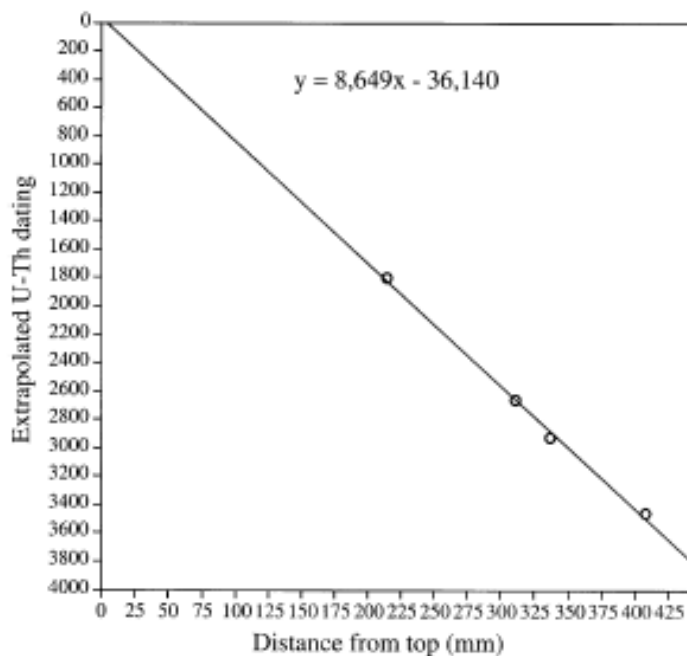


Figura 5.10 - Relação entre idade e posicionamento vertical das datações da amostra JA3 realizadas por Bertaux et al. (2002).

Capítulo 6 – Conclusão

O presente trabalho demonstrou a viabilidade de se datar amostras de carbonato pela série de desequilíbrio do U utilizando-se ICP-MS. A metodologia é criteriosa e vários fatores devem ser levados em conta para a eficiência do procedimento: limpeza dos materiais e reagentes utilizados, além de salas limpas. São apresentados todos os procedimentos analíticos, incluindo preparação dos materiais e amostra, montagem e calibração das colunas, preparação química e leitura por ICP-MS.

Ressalta-se que alguns parâmetros ainda devem ser otimizados, principalmente no que diz respeito às leituras das amostras em espectrômetro de massa. No entanto, os resultados obtidos foram satisfatórios, se comparados aos valores encontrados por outros laboratórios do mundo. Tivemos o cuidado de escolher amostras que já haviam sido datadas em lugares diferentes.

Ainda foi possível iniciar o estudo da estalagmite JA5 da Caverna João Arruda. As idades obtidas podem ajudar a refinar as condições paleoclimáticas locais, uma vez que sugerem que a estalagmite JA5 cessou seu crescimento em torno de 2,0 ky.

Capítulo 7 – Referências Bibliográficas

- ALHASSANIEH, O.; ABDUL-HADI, A.; GHAFAR, M. & ABA, A. 1999. Separation of Th, U, Pa, Ra and Ac from natural uranium and thorium series. *Applied Radiation and Isotopes*, **51**: 493-498.
- ARDEN, J. W. & GALE, N. H. 1974. Separation of Trace Amounts of Uranium and Thorium and Their Determination by Mass Spectrometric Isotope Dilution. *Analytical Chemistry*, **46**: 687-691.
- AULER, A. S. & SMART, P. L. 2001. Late Quaternary Paleoclimate in Semiarid Northeastern Brazil from U-Series Dating of Travertine and Water-Table Speleothems. *Quaternary Research*, **55**: 159–167.
- BANNER, J. L.; WASSERBURG, G. J.; CHEN, J. H. & HUMPHREY, J. D. 1991. Uranium-series evidence on diagenesis and hydrology in Pleistocene carbonates of Barbados, West Indies. *Earth and Planetary Science Letters*, **107**: 129-137.
- BARKAI, R.; GOPHER, A.; LAURITZEN, S. E. & FRUMKIN, A. 2003. Uranium series dates from Qesem Cave, Israel, and the end of the Lower Palaeolithic. *Nature*, **423**: 977-979.
- BERRI, G. J., CACIK, P., FLAMENCO, O. E., GHETTO, O. M., 1988. Algunos aspectos hidrológicos em la Argentina vinculados com El Niño. X Congresso Brasileiro de Meteorologia, Brasília (DF), Brazil.
- BERTAUX, J.; SONDAG, F.; SANTOS, R.; SOUBIÈS, F.; CAUSSE, C.; PLAGNES, V.; LE CORNEC, F. & SEIDEL, A. 2002. Paleoclimatic Record of speleothemas in a tropical region: study of laminated sequences from a Holocene stalagmite in Central-West Brazil. *Quaternary International*, **89**: 3-16.
- BOUDAD, L.; KABIRI, L.; FARKH, S.; FALGUÈRES, C.; ROUSSEAU, L.; BEAUCHAMP, J.; NICOT, E. & CAIRANNE, G. 2003. Datation par la méthode U/Th d'un travertin quaternaire du Sud-Est marocain: implications paléoclimatiques pendant le Pléistocène moyen et supérieur. *C. R. Geoscience*, **335**: 469-478.

- BRADLEY, R. S. 1985. Quaternary Paleoclimatology. Methods of Paleoclimatic Reconstruction. Unwin Hyman Ltda.
- CARTER, H.E.; WARWICK, P.; COBB, J. & LONGWORTH, G. 1999. Determination of uranium and thorium in geological materials using extraction chromatography. *Analyst*, **124**: 271-274.
- CHEN, J. H. & WASSERBURG, G. J. 1981- Isotopic Determination of Uranium in Picomole and Subpicomole Quantities. *Anal. Chem.*, **53**: 2060-2067.
- CHEN, J. H.; EDWARDS, L. & WASSERBURG, G. J. 1986- ^{238}U , ^{234}U and ^{232}Th in seawater. *Earth and Planetary Science Letters*, **80**: 241-251.
- CIZDZIEL, J.; FARMER, D.; HODGE, V.; LINDLEY, K. & STETZENBACH, K. 2005. $^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$ isotope ratios in groundwater from Southern Nevada: a comparison of alpha counting and magnetic sector ICP-MS. *Science of the Total Environment*, **350**: 248-260.
- COBB, K. M.; CHARLES, C. D.; CHENG, H.; KASTNER, M. & EDWARDS, R. L. 2003. U/Th-dating living and young fossil corals from the central tropical Pacific. *Earth and Planetary Science Letters*, **210**: 91-103.
- COLLINS, C. BRAGA, H. BONATO, G. L. PIERINA, S. Introdução a métodos cromatográficos. Ed. UNICAMP. 1997, 7 ed.
- CROUDACE, I.; WARWICK, P.; TAYLOR, R. & DEE, S. 1998. Rapid procedure for plutonium and uranium determination in soils using a borate fusion followed by ion-exchange and extraction chromatography. *Analytica Chimica Acta*, **371**: 217-225.
- DICKIN, A. P. Radiogenic Isotope Geology 1. ed. Cambridge University Press, 1995. 452 p.
- EDWARDS, R. L.; CHEN, J. H. & WASSERBURG, G. J. 1986/87. ^{238}U - ^{234}U - ^{230}Th - ^{232}Th systematics and the precise measurement of time over the past 500,000 years. *Earth and Planetary Science Letters*, **81**: 175-192.
- ESPOSITO, M.; CHAIMANEE, Y.; JAEGER, J. & REYSS, J. 1998. Datation des concrétions carbonatées de la "Grutte du Serpent" (Thaïlande) par la méthode Th/U. *Earth & Planetary Sciences*, **326**: 603-608.

- FALGUÈRES, C.; YOKOYAMA, Y.; SHEN, G.; BISCHOFF, J. L.; KU, T. & LUMLEY, H. 2004. *Journal of Archaeological Science*, **31**: 941-952.
- FAURE, G. Principles of isotope geology. 2. ed. New York: J Wiley, 1986. 589 p.
- FRUMKIN, A. & STEIN, M. 2004. The Sahara-East Mediterranean dust and climate connection revealed by strontium and uranium isotopes in a Jerusalem speleothem. *Earth and Planetary Science Letters*, **217**: 451-464.
- GASCOYNE, M.; SCHWARCZ, H. P. & FORD, D. C. 1983. Uranium-series ages of speleothem from Northwest England: correlation with Quaternary climate. *Phil. Trans. Roy. Soc. Lond. B* **301**: 143-64.
- GENTY, D.; GHALEB, B.; PLAGNES, V.; CAUSSE, C.; VALLADAS, H.; BLAMART, D.; MASSAULT, M.; GENESTE, J. & CLOTTE, J. 2004. Datation U/Th (TIMS) et ¹⁴C (AMS) des stalagmites de la grotte Chauvet (Ardèche, France): intérêt pour la chronologie des événements naturels et anthropiques de la grotte. *C. R. Palevol*, **3**: 629-642.
- GEYH, M. A. & SCHLEICHER, H. 1990. *Absolute Age Determination. Physical and Chemical Dating Methods and their Application*. Springer-Verlag, Berlin; New York, 503 pp.
- GOLDSTEIN, S. J.; LEA, D. W.; CHAKRABORTY, S.; KASHGARIAN, M. & MURRELL, M. T. 2001. Uranium-series and radiocarbon geochronology of deep-sea corals: implications for Southern Ocean ventilation rates and the oceanic carbon cycle. *Earth and Planetary Science Letters*, **193**: 167-182.
- GRIMM, M., CARDOSO, A. O., FERRAZ, S. E. T., SORIANO, B., 1998. Há um impacto significativo de eventos El Niño e La Niña no Centro-Oeste do Brasil? X Congresso Brasileiro de Meteorologia, Brasília (DF), Brazil.
- GUETTER, K., 1998. Associação entre a vazão do Rio Paraná e o El Niño. X Congresso Brasileiro de Meteorologia, Brasília (DF), Brazil.
- HALL, B. L. & HENDERSON, G. M. 2001. Use of uranium-thorium dating to determine past ¹⁴C reservoir effects in lakes: examples from Antarctica. *Earth and Planetary Science Letters*, **193**: 565-577.
- HARMON, R. S.; THOMPSON, P.; SCHWARCZ, H. P. & FORD, D. C. 1975. Uranium-Series Dating of Speleothems. *The NSS Bulletin*, **37(2)**: 21-33.

- HENDERSON, G. M.; SLOWEY, N. C. & FLEISHER, M. Q. 2001. U-Th dating of carbonate platform and slope sediments. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, **65**: 2757-2770.
- HORWITZ, E. P.; DIETZ, M. L.; CHIARIZIA, R.; DIAMOND, H.; MAXWELL, S. L. & NELSON, M. R. 1995. Separation and preconcentration of actinides by extraction chromatography using a supported liquid anion exchange: application to the characterization of high-level nuclear waste solutions. *Analytica Chimica Acta*, **310**: 63-78.
- KAUFMAN, A. 1993. An evaluation of several methods for determining $^{230}\text{Th}/\text{U}$ ages in impure carbonates. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, **57**: 2303-2317.
- KU, T. L. 1965. An evaluation of the $^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$ method as a tool for dating pelagic sediments. *J. Geophys. Res.* **70**: 3457-3474.
- LABONNE, M.; HILLAIRE-MARCEL, C.; GHALEB, B. & GOY, J. 2002. Multi-isotopic age assessment of dirty speleothem calcite: an example from Altamira Cave, Spain. *Quaternary Science Review*, **21**: 1099-1110.
- LEE, M.H. & LEE, C.W. 2001. Radiochemical analysis of uranium isotopes in soil and sediment samples with extraction chromatography. *Talanta*, **54**: 181-186.
- LEE, S. H.; La ROSA, J.; GASTAUD, J. & POVINEC, P. P. 2005. The development of sequential separation methods for the análisis of actinides in sediments and biological materials using anion-exchange resins and extraction chromatography. *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry*, **263**: 419-425.
- LEMEILLE, F.; CUSHING, M.; CARBON, D.; GRELLET, B.; BITTERLI, T.; FLEHOC, C. & INNOCENT, C. 1999. Co-seismic ruptures and deformations recorded by speleothems in the epicentral zone of the Basel earthquake. *Geodinamica Acta (Paris)*, **12**, 179-191.
- LIN, J. C.; BROECKER, W. S.; ANDERSON, R. F.; HEMMING, S.; RUBENSTONE, J. L. & BONANI, G. 1996. New $^{230}\text{Th}/\text{U}$ and ^{14}C ages from Lake Lahontan carbonates, Nevada, USA, and discussion of the origin of initial thorium. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, **60**: 2817-2832.

- MCDERMOTT, F.; GRUN, R.; STRINGER, C. B. & HAWKESWORTH, C. J. 1993. Mass-spectrometric U-series dates for Israeli Neanderthal/early modern hominid sites. *Nature* **363**: 252-255.
- MILANKOVITCH, M. M. 1941. Canon of insolation and the ice age problem. *Koniglich Serbische Akademie, Beograd. [Translation, Israel Prog. Sci. Trans., Washington D. C.]*
- MORTLOCK, R. A.; FAIRBANKS, R. G.; CHIU, T. & RUBENSTONE, J. 2005. $^{230}\text{Th}/^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$ and $^{231}\text{Pa}/^{235}\text{U}$ ages from a Single Fossil Coral Fragment by Multi-collector Magnetic-sector Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, **69**: 649-657.
- MUSGROVE, M.; BANNER, J. L.; MACK, L. E.; COMBS, D. M.; JAMES, E.W.; CHENG, H. & EDWARDS, R. L. 2001. Geochronology of Late Pleistocene to Holocene speleothems from central Texas: Implications for regional paleoclimate. *GSA Bulletin*, **113**: 1532-1543.
- NEYMARK, L. A. & PACES, J. B. 2000. Consequences of slow growth for $^{230}\text{Th}/\text{U}$ dating of Quaternary opals, Yucca Mountain, NV, USA. *Chemical Geology*, **164**: 143-160.
- ONAC, B. P. 2000. Mineralogical studies and Uranium-series dating of speleothems from Scarisoara Glacier Cave (Bihor Mountains, Romania). *Theoretical and Applied Karstology*, **13**: 33-38.
- PILVIÖ, R. & BICKEL, M. 1998. Separation of actinides from a bone ash matrix with extraction chromatography. *Journal of Alloys and Compounds*, **271-273**: 49-53.
- PIN, C.; LACOMBE, S.; TELOUK, P. & IMBERT, J. 1992. Isotope dilution inductively coupled plasma mass spectrometry: a straightforward method for rapid and accurate determination of uranium and thorium in silicate rocks. *Analytica Chimica Acta*, **256**: 153-161.
- PLAGNES, V.; CAUSSE, C.; GENTY, D.; PATERNE, M. & BLAMART, D. 2002. A discontinuous climatic record from 187 to 74 ka from a speleothem of the Clamouse Cave (south of France). *Earth and Planetary Science Letters*, **201**: 87-103.

- PLUMMER, N.; BUSENBERG, E. & RIGGS, A. C. 2000. In-situ Growth of Calcite at Devils Hole, Nevada: Comparison of Field and Laboratory rates to a 500,000 Year Record of Near-Equilibrium Calcite Growth. *Aquatic Geochemistry*, **6**: 257-274.
- PONS-BRANCHU, E.; HILLAIRE-MARCEL, C.; DESCHAMPS, P.; GHALEB, B. & SINCLAIR, D. J. 2005. Early diagenesis impact on precise U-series dating of deep-sea corals: Example of a 100-200-year old *Lophelia pertusa* sample from the northeast Atlantic. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, **69**: 4865-4879.
- POTTER, E.; STIRLING, C. H.; WIECHERT, U. H.; HALLIDAY, A. N. & SPÖTL, C. 2005. Uranium-series dating of corals in situ using laser-ablation MC-ICPMS. *International Journal of Mass Spectrometry*, **240**: 27-35.
- RIBEIRO, F. B.; ROQUE, A.; BOGGIANI, P. A. & FLEXOR, J. 2001. Uranium and thorium series disequilibrium in quaternary carbonate deposits from the Serra da Bodoquena and Pantanal do Miranda, Mato Grosso do Sul State, central Brazil. *Applied Radiation and Isotopes*, **54**: 153-173.
- ROBERTS, M. S.; SMART, P. L. & BAKER, A. 1998. Annual trace element variations in a Holocene speleothem. *Earth and Planetary Science Letters*, **154**: 237-246.
- ROBINSON, L. F.; HENDERSON, G. M.; HALL, L. & MATTHEWS, I. 2004. Climatic Control of Riverine and Seawater Uranium-Isotope Ratios. *Science*, **305**: 851- 854.
- RUBIN, K. H. 2001. Analysis of $^{232}\text{Th}/^{230}\text{Th}$ in volcanic rocks: a comparison of thermal ionization mass spectrometry and other methodologies. *Chemical Geology*, **175**: 723-750.
- SAKAGUCHI, A.; YAMAMOTO, M.; SHIMIZU, T. & KOSHIMIZU, S. 2004. Geochemical record of U and Th isotopes in bottom sediments of Lake Kawaguchi at the foot of Mt. Fuji, Central Japan. *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry*, **262**: 617-628.
- SAHOO, S. K.; YONEHARA, H.; SHIRAIISHI, K.; RAMZAEV, V. & BARKOVSKI, A. 2001. Determination of rare earth elements, thorium and uranium by inductively coupled plasma mass spectrometry and strontium isotopes by thermal ionization mass spectrometry in soil samples of Bryansk region contaminated due to Chernobyl accident. *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry*, **247**: 341-345.

- SCHOLZ, D.; MANGINI, A. & FELIS, T. 2004. U-series dating of diagenetically altered fossil reef corals. *Earth and Planetary Science Letters*, **218**: 163-178.
- SHEN, G.; KU, T.; CHENG, H.; EDWARDS, R. L.; YUAN, Z. & WANG, Q. 2001. High-precision U-series dating of Locality 1 at Zhoukoudian, China. *Journal of Human Evolution*, **41**: 679-688.
- SOUBIÈS, F.; SEIDEL, A.; MANGIN, A.; GENTY, D.; RONCHAIL, J.; PLAGNES, V.; HIROOKA, S.; SANTOS, R. 2005. A fifty-year climatic signal in three Holocene stalagmite records from Mato Grosso, Brazil. *Quaternary International*, **135**: 115-129.
- STIRLING, C. H.; ESAT, T. M.; McCULLOCH, M. T. & LAMBECK, K. 1995. High-precision U-series dating of corals from Western Australia and implications for the timing and duration of the Last Interglacial. *Earth and Planetary Science Letters*, **135**:115-130.
- SZABO, B. J.; KOLESAR, P. T.; RIGGS, A. C.; WINOGRAD, I. J. & LUDWIG, K. R. 1994. Paleoclimatic Inferences from a 120,000-Yr Calcite Record of Water-Table Fluctuation in Browns Room of Devils Hole, Nevada. *Quaternary Research*, **41**: 59-69.
- UNSWORTH, E. R.; COOK, J. M. & HILL, S. J. 2001. Determination of uranium and thorium in natural waters with a high matrix concentration using solid-phase extraction inductively coupled plasma mass spectrometry *Analytica Chimica Acta*, **442**: 141–146.
- VERHEYDEN, S.; KEPPENS, E.; FAIRCHILD, I. J.; McDERMOTT, F. & WEIS, D. 2000. Mg, Sr and Sr isotope geochemistry of a Belgian Holocene speleothem: implications for paleoclimate reconstructions. *Chemical Geology*, **169**: 131-144.
- VILLEMANT, B. & FEUILLET, N. 2003. Dating open systems by the ^{238}U - ^{234}U - ^{230}Th method: application to Quaternary reef terraces. *Earth and Planetary Science Letters*, **210**: 105-118.
- WINOGRAD, I. J.; COPLEN, T. B.; LANDWEHR, J. M. RIGGS, A. C.; LUDWIG, K. R.; SZABO, B. J.; KOLESAR, P. T. & REVESZ, K. M. 1992. Continuous 500,000-Year Climate Record from Vein Calcite in Devils Hole, Nevada. *Nature*, **258**: 255-260.

- WOLFLI, W. & BALTENSBERGER, W. A correlation between Earth's inclinations and the times of the cold events recorded in Devils Hole climate data.
- ZHAO, J.; XIA, Q. & COLLERSON, K. D. 2001. Timing and Duration of the Last Interglacial inferred from high resolution U-series chronology of stalagmite growth in Southern Hemisphere. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, **184**: 635-644.
- ZHENG, Y.; WEINMANA, B.; CRONIN, T.; FLEISHER, M.Q. & ANDERSON, R.F. 2003. A rapid procedure for the determination of thorium, uranium, cadmium and molybdenum in small sediment samples by inductively coupled plasma-mass spectrometry: application in Chesapeake Bay. *Applied Geochemistry*, **18**: 539–549.
- ZHOU, J.; LUNDSTROM, C. C.; FOUKE, B.; PANNO, S.; HACKLEY, K. & CURRY, B. 2005. Geochemistry of speleothem records from southern Illinois: Development of $(^{234}\text{U})/(^{238}\text{U})$ as a proxy for paleoprecipitation. *Chemical Geology*, **221**: 1-20.

ANEXOS

Anexo I

Valores das massas das amostras e spike

Amostra	Massa da amostra (g)	Massa do spike (g)
HAV 138A	1,79647	0,10064
HAV 138B	1,99607	0,10038
HAV 138C	1,91083	0,10082
HAV 138 1	1,01121	0,10020
HAV 138 2	1,00979	0,06042
HAV 138 3	1,00506	0,06787
UREL C	2,06371	0,10050
UREL 1	1,13787	0,06327
UREL 2	1,15513	0,05037
UREL 3	1,12311	0,05851
MARA 1A	1,70402	0,10101
MARA 1B	1,62449	0,10096
MARA1 1	1,06488	0,05244
MARA 1 2	1,00675	0,04924
MARA 2A	1,21417	0,10078
MARA 2B	1,74356	0,10096
MARA2 1	0,51072	0,05445
MARA2 2	0,55843	0,05558
JA5 1 1	1,00526	0,05578
JA5 1 2	1,03392	0,06084
JA5 1 3	1,02702	0,04290
JA5 6 1	0,99547	0,04694
JA5 6 2	0,97717	0,10189
JA5 6 3	0,93349	0,09972
JA5 10 1	0,90135	0,06684
JA5 10 2	0,75635	0,10020
JA5 10 3	0,65287	0,04241
JA5 14 1	1,05097	0,05303
JA5 14 2	0,88963	0,04028
JA5 14 3	0,99725	0,09854
JA5 19 1	1,00213	0,05110
JA5 19 2	0,89806	0,04295
AC1-1	0,50432	0,04671
AC1-2	0,49994	0,05295
AC1-3	0,49249	0,06571
YB1-1	0,65409	0,03700
YB1-2	0,64100	0,05859
YB1-3	0,65729	0,06873

Anexo II

Resultados da Curva de Calibração

	Isótopo	Th229	Th230	Th232	U234	U235	U236	U238
Branco1	Média	1,4	1,9	7756,1	0,6	19,4	1,3	1814,8
	Desvio	0,7	0,3	1081	0,4	2,9	1,4	30,8
	RSD	52,92	14,29	6,09	65,47	15,05	107,85	1,7
10 ppt	Média	1,9	1,5	10734,2	1,9	26,7	1,6	4326,1
	Desvio	1	0,9	1550,9	3	10,4	0,9	2903,1
	RSD	49,49	60,27	14,45	159,31	39,03	56,73	67,11
50 ppt	Média	1,6	1,2	12644,2	1,1	42,8	1,6	8479,7
	Desvio	1,8	0,6	287,7	1,2	9,1	1,3	168,7
	RSD	113,45	48,04	2,28	108,97	21,37	79,57	1,99
200 ppt	Média	2	0,9	26500,4	21,6	94,4	4	20560,1
	Desvio	0,4	0,7	1862	36,1	17,1	0,8	1288,8
	RSD	20,83	71,32	7,03	166,89	18,09	20,14	6,27
1 ppb	Média	1,6	0,8	97279,1	3,2	450,3	17	96594,2
	Desvio	1,1	0,7	911	0,8	12,2	0,6	1306
	RSD	71,32	88,19	0,94	26,19	2,71	3,39	1,35

Anexo II

Resultados dos testes com os padrões

	Isótopo	Th229	Th230	Th232	U234	U235	U236	U238
A1U	Média	3,6	0,7	97404,1	26,9	6327,9	235	1442695,7
	Desvio	1,4	0,8	1718,4	3,4	112,8	2,7	8921,3
	RSD	38,46	114,56	1,76	12,5	1,78	1,16	0,62
A1Th	Média	7,9	11,5	E2120968.0	14,3	668,3	25	147454,4
	Desvio	2,4	1,9		3,2	3	1,4	233,7
	RSD	30,02	16,29		22,75	0,45	5,56	0,16
B2U	Média	8	3,4	55491,5	6,7	1484,9	53,2	336111
	Desvio	3,2	3,4	982,4	1,7	66,8	2,4	1357,2
	RSD	40,13	100,07	1,77	25	4,5	4,44	0,4
B2Th	Média	2,7	2,2	486303,8	3,8	150,6	5,3	29594,6
	Desvio	0,7	0,7	3466,8	2,8	16,9	0,5	284,6
	RSD	24,38	31,17	0,71	73,51	11,21	9,12	0,96
C3U	Média	2,7	0,9	14641	54,4	10458,8	390,4	2410537,1
	Desvio	1,5	0,6	983	6,4	259,4	11,8	18698,7
	RSD	56,97	69,28	6,71	11,69	2,48	3,03	0,78
C3Th	Média	4	3,8	E0.0	2,8	10,8	1,9	562,6
	Desvio	1	1,1		0,7	1,4	0,7	32,9
	RSD	24,5	27,7		26,46	13,32	37,8	5,84
D1_4U	Média	3,6	1,3	40939,4	31,9	5962,6	232,2	1360855,4
	Desvio	0,5	1,3	3791,7	6,2	133,4	19	16448,1
	RSD	13,32	101,27	9,26	19,43	2,24	8,16	1,21
D1_4Th	Média	5,5	8,2	1531812,6	8,3	37,2	2,5	3909,7
	Desvio	1,8	3,1	23080,1	2,6	8,8	0,5	121,4
	RSD	33,08	37,59	1,51	31,96	23,73	19,25	3,1
E1_5U	Média	4,2	0,7	85572,5	36,4	6901,5	259,8	1560847
	Desvio	1	0,6	839,1	6,5	88,5	7,2	13743,9
	RSD	24,04	78,06	0,98	17,79	1,28	2,77	0,88
E1_5Th	Média	4,4	5	828406,4	5,3	34,4	3	4176,2
	Desvio	1,2	2	22464,3	1,5	8,2	2	1870,5
	RSD	27,24	40,06	2,71	28,21	23,87	65,85	44,79
F1_6U	Média	3,3	0,6	19967,9	38,2	6660,5	253,3	1520057,4
	Desvio	0,5	0,5	1251,7	6,9	123,1	9,8	2720
	RSD	14,69	82,65	6,27	17,93	1,85	3,85	0,18
F1_6Th	Média	2,8	3,3	E559334.6	2,1	31,4	2,1	2918,8
	Desvio	0,8	1,2	E2845.3	0,6	8,8	0,8	36,2
	RSD	29,67	36,32	E0.51	27,15	28,14	39,85	1,24
G2_4U	Média	8,3	0,8	50400,1	7,8	1499,3	54,8	324466,6
	Desvio	0	0,7	3763,3	2	33,1	3,3	1001,9
	RSD	0	88,19	7,47	25,75	2,21	6,05	0,31
G2_4Th	Média	4,2	3,1	337734,8	1,9	18,1	1,1	1554,7
	Desvio	1	1,2	4962,6	1,9	3,8	1,2	84,1
	RSD	23,09	39,63	1,47	98,97	21,32	108,97	5,41

	Isótopo	Th229	Th230	Th232	U234	U235	U236	U238
H2_5U	Média	5,2	1,7	15625,1	7	1449,3	56,6	310016,8
	Desvio	1,1	0,8	252	3,3	90,8	5,4	7785,1
	RSD	21,65	50	1,61	46,76	6,26	9,5	2,51
H2_5Th	Média	5,3	1,9	268725,1	1,7	24,4	1,3	1598,2
	Desvio	0,7	0,6	3728,5	0,4	6,3	1,1	248,2
	RSD	13,93	28,57	1,39	26,28	25,81	86,6	15,53
I2_6U	Média	3,1	0,6	7059,9	7	1505,5	54,2	333854,3
	Desvio	0,6	0,7	597	1,4	32,7	6,3	1404,5
	RSD	18,37	132,29	8,46	20,26	2,18	11,59	0,42
I2_6Th	Média	4,1	0,9	E123524.6	3,8	19,4	0,4	1661,5
	Desvio	2,6	0,4	E1119.9	5,6	4,1	0,6	1450
	RSD	63,35	45,83	E0.91	148,58	21,14	173,21	87,27
J3_4U	Média	5,5	0,8	7182,9	60,5	12382,8	465,7	2836578,4
	Desvio	2,1	0,7	197,7	1,1	72,7	17,5	23507,8
	RSD	38,16	88,19	2,75	1,74	0,59	3,75	0,83
J3_4Th	Média	3,1	3,1	E459425.8	2,2	15,8	1,6	1705,5
	Desvio	2,4	1,4	E1860.2	1,5	6,3	1,6	751,7
	RSD	79,25	44,41	E0.40	66,14	39,74	100,2	44,07
K3_5U	Média	2,8	0,9	8014,3	75,8	13789	508	3118667,6
	Desvio	1	0,3	350,8	3,8	109,4	1,5	26175,9
	RSD	36,84	34,64	4,38	5,04	0,79	0,3	0,84
K3_5Th	Média	2,8	0,2	23505,9	13,4	32,2	1,1	4421,7
	Desvio	0,7	0,2	2862,4	22,5	32	1	5563,2
	RSD	26,46	86,85	12,18	167,86	99,3	90,14	125,81
L3_6U	Média	4,2	1,1	4387	41,6	7822,2	277,5	1755640
	Desvio	1,2	0	235,5	3,9	103	17,6	4054,6
	RSD	28,88	0	5,37	9,39	1,32	6,33	0,23
L3_6Th	Média	3,1	2,2	E0.0	3,7	17,5	5	1226,7
	Desvio	2,1	0,3		1,4	8,3	7,5	454,1
	RSD	68,63	12,5		38,43	47,62	149,79	37,02

Anexo III

Dados brutos das intensidades dos isótopos das amostras obtidas por MC-

ICP-MS

Amostra	229Th(cps)	230Th(cps)	232Th(cps)	234U (cps)	235U(cps)	236U(cps)	238U(cps)
HAV 138A	33607,03826	16884,242	840968,8	111392,156	13541984	1102014	1,92E+09
HAV 138B	41176,53706	20900,62935	1753200,9	118903,839	14441960	1204684	2,05E+09
HAV 138C	38065,36215	19788,72775	707789,87	104982,313	12716332	992552	1,8E+09
HAV 138 1	37055,92971	9862,225915	666092,08	69128,0779	8403810	1305053	1,18E+09
HAV 138 2	17554,17898	7990,706708	484169,48	66577,2376	8073172	735808,7	1,13E+09
HAV 138 3	22956,86288	9125,72784	1490271,4	41508,5773	5035932	531628,1	7,04E+08
UREL A	27260,26668	2176,350374	252565,59	45575,1632	5392599	682679,9	7,57E+08
UREL B	1278,621587	127,9702806	43569,906	70655,7554	8369314	917949,2	1,19E+09
UREL C	35200,7599	3223,244919	608098,86	91528,7587	10696708	1273835	1,55E+09
UREL 1	13340,87383	1187,641576	125979,77	27152,2962	3205417	389130,9	4,48E+08
UREL 2	11884,26456	1324,594085	88764,744	34821,4662	4103099	397229,5	5,74E+08
UREL 3	10467,1221	1074,250241	102483,03	12591,11	1487058	156263,9	2,08E+08
MIL A	32418,80945	2375,029181	5476699,4	10863,2512	1428374	1081336	2,04E+08
MIL B	36754,06474	3723,359229	4271439,1	17521,1286	2320787	1259020	3,31E+08
MIL C	28754,93755	2478,343732	2441491,1	12932,8774	1713652	1098915	2,45E+08
MIL 1	17718,65027	2055,773934	8083353,9	4350,26826	573759,7	271487,7	80099850
MIL 2	20705,79178	2395,633224	8875449,1	11636,2478	1525930	725205,9	2,13E+08
MIL 3	15091,24961	2197,52251	9339688,8	10168,2766	1329251	501701,2	1,85E+08
MIL 4	7503,809524	879,4761905	1975000	0,39198871	182628,1	42,83711	25974493
MIL 5	7831,849662	877,5976633	595066,67	868,444238	111462,5	58507,6	16207211
MARA 1A	24457,7639	365,7966387	5915974,7	20228,5592	2110957	1134583	3,02E+08
MARA 1B	30926,49555	502,0319471	9961183,9	19712,225	2078503	1194153	2,98E+08
MARA1 1	13390,54966	323,4652868	6743513,9	12769,1446	1343491	434637,1	1,87E+08
MARA 1 2	13046,13939	325,5264261	5299067,8	17223,9189	1813046	519663,1	2,52E+08
MARA 2A	25140,36497	990,5192913	20277394	24750,4897	2870994	1248111	4,11E+08
MARA 2B	35287,60523	1715,811203	34452789	30677,398	3577059	1193300	5,1E+08
MARA2 1	21808,22754	927,7460222	27104282	11595,8831	1361068	551411,5	1,89E+08
MARA2 2	19420,06807	902,736149	23847662	12464,6966	1462971	527046,5	2,03E+08
JA5 1 1	12799,42495	130,2770624	422834,82	30881,7122	3960186	441494,9	5,51E+08
JA5 1 2	15114,71083	135,1180748	584620,74	41781,8425	5338639	689996,1	7,43E+08
JA5 1 3	8953,160995	119,5369105	182556,34	52158,3097	6661104	450447,3	9,26E+08
JA5 6 1	14149,74641	310,5339551	233094,32	48248,1084	6141121	340147,5	8,54E+08
JA5 6 2	20717,92988	223,7825937	114527,37	61487,5253	7817329	973414,6	1,09E+09
JA5 6 3	26554,97361	262,0710495	221233,87	53015,9264	6737233	931256,7	9,36E+08
JA5 10 1	17654,36546	334,4799002	207994,79	62416,5144	7935726	577335,7	1,1E+09
JA5 10 2	16574,13615	172,884562	126478,76	32035,1173	4071315	593435,9	5,66E+08
JA5 10 3	12229,61607	189,1569561	193287,93	32799,1048	4162002	372775,4	5,78E+08
JA5 14 1	17116,99929	306,5429663	697123,8	32788,288	4138355	347685,3	5,75E+08
JA5 14 2	11961,154	312,1749873	281709,56	48111,0624	6071191	331799,7	8,43E+08
JA5 14 3	33801,37473	378,9913183	595678,27	59979,8007	7522029	1051378	1,05E+09

Amostra	229Th(cps)	230Th(cps)	232Th(cps)	234U (cps)	235U(cps)	236U(cps)	238U(cps)
JA5 19 1	15666,64176	321,6667161	2954249,9	49459,948	6225869	540018	8,68E+08
JA5 19 2	13975,65124	367,4318637	4603453,2	58575,3466	7371002	541614,4	1,03E+09
AC1-1	17078,6832	5699,777051	655568,4	39125,5805	4737233	582634,5	6,63E+08
AC1-2	22699,33439	6565,958968	701026,63	33635,0705	4072890	578409,5	5,7E+08
AC1-3	23846,12563	5566,985024	601857,37	35533,2376	4301959	759649,3	6,02E+08
YB1-1	14032,82739	195,2858163	141876,89	2592,73425	199140	375406,3	27835719
YB1-2	20734,96537	193,3344907	133321	3423,49897	262319,7	799125,9	36637942
YB1-3	28640,10995	237,5686983	159983,4	3665,69186	281830,9	975921	39329414

Razões isotópicas calculadas a partir das intensidades dos isótopos

Amostra	229Th/236U	230Th/238U	234U/238U	235U/236U	230Th/232Th	232Th/229Th
HAV 138A	0,02296601	6,6056E-06	5,794E-05	12,290011	0,020122624	25,02305606
HAV 138B	0,02578645	7,6971E-06	5,812E-05	11,991894	0,011921432	42,57855057
HAV 138C	0,02978854	8,5239E-06	5,828E-05	12,816527	0,028891368	17,99433251
HAV 138 1	0,02839886	8,3914E-06	5,88E-05	6,439443	0,0148121	17,97705574
HAV 138 2	0,02386035	7,0786E-06	5,897E-05	10,971758	0,016504172	27,58623398
HAV 138 3	0,04319203	1,2959E-05	5,893E-05	9,472664	0,006123569	64,93322982
UREL A	0,05330452	2,1872E-06	6,079E-05	13,885846	0,008617267	9,265240105
UREL B	0,00200594	8,1558E-08	5,955E-05	15,15647	0,00293742	34,08214493
UREL C	0,0208593	1,5689E-06	5,906E-05	8,3973297	0,005299809	17,28500473
UREL 1	0,03429418	2,6511E-06	6,059E-05	8,2373448	0,009427595	9,444906682
UREL 2	0,02992547	2,3103E-06	6,071E-05	10,329316	0,014926918	7,470743498
UREL 3	0,06700135	5,1667E-06	6,055E-05	9,5163358	0,010483688	9,794488192
MIL A	0,02257082	8,7751E-06	5,33E-05	1,3209723	0,000433682	168,9371904
MIL B	0,0220032	8,4723E-06	5,294E-05	1,8433847	0,000871691	116,2182743
MIL C	0,01980619	7,6645E-06	5,287E-05	1,5594298	0,001015111	84,90913529
MIL 1	0,06528025	2,567E-05	5,431E-05	2,1134115	0,00025432	456,2591958
MIL 2	0,0285531	1,1259E-05	5,469E-05	2,1041287	0,000269924	428,6819411
MIL 3	0,0300887	1,1863E-05	5,488E-05	2,6494967	0,000235281	618,9876263
MIL 4	175,521457	3,3907E-05	1,439E-08	4266,3139	0,000445318	263,2275034
MIL 5	0,13408009	5,4219E-05	5,358E-05	1,9068048	0,001474807	75,97823329
MARA 1A	0,01632482	9,1854E-07	6,705E-05	1,8605724	6,18284E-05	241,8952844
MARA 1B	0,01954094	1,2726E-06	6,621E-05	1,740759	5,03994E-05	322,0980763
MARA1 1	0,03081756	1,7281E-06	6,821E-05	3,0910824	4,7969E-05	503,6960372
MARA 1 2	0,02512034	1,2908E-06	6,826E-05	3,4889181	6,14358E-05	406,261864
MARA 2A	0,01520028	1,8191E-06	6,025E-05	2,3003223	4,88517E-05	806,5872342
MARA 2B	0,02235643	2,5459E-06	6,015E-05	2,997775	4,98014E-05	976,3540439
MARA2 1	0,0395698	4,9031E-06	6,126E-05	2,4683135	3,4227E-05	1243,011716
MARA2 2	0,03685432	4,4396E-06	6,129E-05	2,7758082	3,78539E-05	1228,23468
JA5 1 1	0,02900491	2,3669E-07	5,607E-05	8,9700802	0,000308284	33,03705259
JA5 1 2	0,02191251	1,82E-07	5,627E-05	7,7372722	0,000231066	38,68683097
JA5 1 3	0,01991379	1,2938E-07	5,633E-05	14,788187	0,000654864	20,3942204

Amostra	229Th/236U	230Th/238U	234U/238U	235U/236U	230Th/232Th	232Th/229Th
JA5 6 1	0,04165662	3,6437E-07	5,653E-05	18,054779	0,001332527	16,47372409
JA5 6 2	0,02129182	2,0609E-07	5,66E-05	8,0308588	0,001954172	5,528045599
JA5 6 3	0,02852493	2,8006E-07	5,663E-05	7,2345477	0,001184675	8,331688121
JA5 10 1	0,03058804	3,0349E-07	5,661E-05	13,745515	0,001608077	11,78388647
JA5 10 2	0,02793457	3,0571E-07	5,664E-05	6,8605376	0,001367582	7,632517202
JA5 10 3	0,03292715	3,2809E-07	5,67E-05	11,164967	0,000978636	15,80658118
JA5 14 1	0,04926326	5,3356E-07	5,703E-05	11,902766	0,000439749	40,72699344
JA5 14 2	0,03606585	3,7055E-07	5,708E-05	18,298022	0,001108074	23,55632006
JA5 14 3	0,03215438	3,616E-07	5,722E-05	7,1544707	0,000636212	17,62371669
JA5 19 1	0,02901749	3,7079E-07	5,7E-05	11,529084	0,000108876	188,5795874
JA5 19 2	0,02580586	3,5776E-07	5,703E-05	13,609301	7,9816E-05	329,4132325
AC1-1	0,02931346	8,6032E-06	5,906E-05	8,130744	0,008694851	38,38629271
AC1-2	0,03924648	1,1528E-05	5,905E-05	7,0415774	0,009366314	30,88374935
AC1-3	0,03139172	9,2541E-06	5,907E-05	5,6630911	0,009249751	25,23951029
YB1-1	0,03738075	7,0157E-06	9,314E-05	0,530469	0,001376534	10,11060396
YB1-2	0,02594724	5,2769E-06	9,344E-05	0,3282591	0,001450346	6,429810017
YB1-3	0,02934685	6,0405E-06	9,32E-05	0,288785	0,001484907	5,58608777