ROSANA NUNES DOS SANTOS

**IMPLANTAÇÃO DA METODOLOGIA DE ESPECTROMETRIA ALFA
PARA A DETERMINAÇÃO DE ISÓTOPOS DE U E Th EM ROCHAS
ÍGNEAS: APLICAÇÃO AO ESTUDO DO DESEQUILÍBRIO RADIOATIVO
NA ILHA DA TRINDADE**

**TESE DE DOUTORADO
DEPARTAMENTO DE GEOFÍSICA
INSTITUTO ASTRONÔMICO E GEOFÍSICO
UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO**

Orientadora: Dra. LEILA SOARES MARQUES

**São Paulo
2001**

*Quando vejo o mar, existe algo que diz:
A vida continua e se entregar é uma bobagem.*

**Ao meu pai Mario e minha mãe Anna (*in memoriam*).
À grande Denise e a pequena Bruna.**

ÍNDICE

Resumo.....	vii
Abstract.....	ix
Agradecimentos.....	xi
Lista de figuras.....	xiii
Lista de tabelas.....	xvii

CAPÍTULO 1

INTRODUÇÃO

1.1 - Introdução.....	1
-----------------------	---

CAPÍTULO 2

DESEQUILÍBRIO RADIOATIVO NAS SÉRIES NATURAIS

2.1 - Introdução.....	4
2.2 - Séries radioativas naturais.....	4
2.3 - Equilíbrio radioativo secular.....	8
2.4 - Comportamento de U e Th em processos magmáticos.....	10
2.5 - Desequilíbrio radioativo em processos magmáticos.....	12
2.6 - Geocronologia do sistema (^{230}Th / ^{238}U).....	13
2.7 - Estimativa da razão Th/U das fontes mantélicas.....	16

CAPÍTULO 3

ASPECTOS GEOLÓGICOS DA ILHA DA TRINDADE

3.1 - Contexto geológico e geocronologia de Trindade e Martin Vaz.....	18
3.2 - As rochas vulcânicas de Trindade e Martin Vaz.....	20
3.3 - Aspectos geoquímicos.....	22
3.4 - Amostras analisadas.....	23

CAPÍTULO 4

PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

4.1 - Preparação das amostras analisadas.....	24
4.2 - Espectrometria alfa.....	25
4.2.1 - Processamento químico.....	26
4.2.1.1 - Traçadores radioativos utilizados.....	26
4.2.1.2 - Ataque e dissolução de amostras.....	28
4.2.1.3 - Pré-concentração de U e Th.....	30
4.2.1.4 - Separação e purificação de U e Th.....	30
4.2.1.4.1 - Condicionamento das resinas.....	31
4.2.1.4.2 - Separação e purificação de U.....	31
4.2.1.4.3 - Separação e purificação de Th.....	32
4.2.1.4.4 - Recondicionamento das resinas.....	32
4.2.1.5 - Eletrodeposição.....	33
4.2.1.5.1 - Eletrodeposição do U.....	33

4.2.1.5.2 - Eletrodeposição do Th.....	34
4.2.2 - Sistema de detecção.....	34
4.2.2.1 - Resolução do espectro alfa.....	35
4.2.2.2 - Eficiência de contagem do detector.....	37
4.2.3 - Medidas de atividades e cálculo das concentrações de U e Th.....	38
4.2.3.1 - Interferências nas medidas.....	39
4.2.3.2 - Cálculo do rendimento químico.....	40
4.2.3.3 - Cálculo da atividade dos isótopos de U e Th.....	41
4.2.3.4 - Cálculo da concentração de U e Th.....	42
4.2.3.5 - Precisão e exatidão da metodologia.....	42
4.3 - Espectrometria gama natural.....	48
4.3.1 - Sistema de detecção utilizado.....	48
4.3.2 - Interferências na medida da atividade dos radionuclídeos estudados....	49
4.3.3 - Preparação de padrões secundários de U e Th.....	50
4.3.4 - Seleção dos picos de interesse.....	51
4.3.5 - Calibração em energia e resolução do espectrômetro.....	54
4.3.6 - Limites de detecção.....	55
4.3.7 – Determinação das atividades e concentrações equivalentes de urânio e tório.....	56
4.3.8 - Precisão do método analítico adotado.....	62
4.3.9 - Estimativa da exatidão.....	64
4.4 - Espectrometria gama induzida.....	66
4.4.1 - Princípio do método de ativação neutrônica.....	66
4.4.2 - Padrões utilizados.....	67

4.4.3 - Irradiação das amostras.....	68
4.4.4 - Sistema de detecção utilizado.....	68
4.4.5 - Medidas da radiação gama induzida.....	69
4.4.6 - Determinação das concentrações de U e Th.....	69

CAPÍTULO 5

RESULTADOS OBTIDOS E DISCUSSÕES

5.1 - Introdução.....	73
5.2 - Determinação das concentrações de U e Th por ativação neutrônica.....	79
5.3 - Resultados obtidos por espectrometria gama natural.....	81
5.3.1 - Determinação das atividades específicas de ^{238}U e ^{232}Th	81
5.4 - Resultados obtidos por espectrometria alfa.....	88
5.4.1 - Determinação das atividades específicas de ^{238}U e ^{232}Th	88
5.5 - Comentários gerais.....	90
5.6 - Comportamento do U e Th nas rochas de Trindade.....	94
5.7 - Estudo da condição de equilíbrio das séries de ^{238}U e ^{232}Th	95
5.7.1 - Estudo da razão de atividades ($^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$).....	95
5.7.2 - Estudo da razão de atividades ($^{230}\text{Th}/^{238}\text{U}$).....	96
5.7.3 - Estudo da razão de atividades ($^{226}\text{Ra}/^{238}\text{U}$).....	98
5.6.4 - Estudo da razão de atividades ($^{228}\text{Ra}/^{232}\text{Th}$).....	100
5.6.5 – Investigação da condição geral de equilíbrio radioativo.....	101
5.7.6 - Comparação com basaltos do tipo MORB e OIB.....	103
5.7.7 - Razão Th/U na fonte mantélica.....	104

5.7.8 - Construção do diagrama isicrônico para a Formação Morro Vermelho..	105
--	-----

CAPÍTULO 6

CONSIDERAÇÕES FINAIS

6.1 - Conclusão.....	107
----------------------	-----

APÊNDICES

Apêndice I	111
Apêndice II	112
Apêndice III	114
Apêndice VI	115
Apêndice V	117

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

Referências Bibliográficas.....	120
---------------------------------	-----

RESUMO

Este trabalho descreve detalhadamente a implantação de rotinas experimentais para a determinação das atividades de ^{238}U , ^{234}U e ^{230}Th pela técnica de espectrometria alfa. As melhores condições foram obtidas utilizando-se traçadores de ^{233}U , ^{232}U e ^{229}Th , simulando algumas situações comumente encontradas no processamento de silicatos. A qualidade das determinações foi avaliada efetuando-se testes com os padrões geológicos brasileiros BB-1 (basalto) e GB-1 (granito). O processamento radioquímico consta das seguintes etapas: adição de traçadores radioativos e dissolução das amostras através de digestão ácida, pré-concentração de U e Th por co-precipitação, separação e purificação desses elementos por cromatografia de troca iônica e eletrodeposição em discos de aço inoxidável. Os rendimentos químicos para a determinação de urânio e tório, para ambos os padrões, são da ordem de 60% e 70%, respectivamente. Esta metodologia fornece resultados com elevados níveis de precisão (precisão relativa inferior a 4%) e de exatidão (da ordem de 1%), que são fundamentais para aplicações em estudos petrogenéticos.

A espectrometria alfa, juntamente com os métodos de análise por ativação neutrônica e espectrometria gama natural, foram aplicados ao estudo do desequilíbrio radioativo nas rochas vulcânicas da Ilha da Trindade e em um fonólito de Martin Vaz. Com isso, foram determinadas as razões de atividades ($^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$), ($^{238}\text{U}/^{232}\text{Th}$) e ($^{230}\text{Th}/^{232}\text{Th}$), como também as atividades dos nuclídeos ^{234}Th , ^{214}Pb , ^{214}Bi , ^{235}U , ^{228}Ac , ^{212}Pb , ^{212}Bi e ^{208}Tl . As análises químicas de elementos maiores e menores, obtidas por meio da técnica de fluorescência de raios X, auxiliaram na interpretação desses resultados.

No estudo da série do ^{232}Th , verificou-se que a condição de equilíbrio radioativo foi atingida, indicando que o sistema permaneceu fechado para todos os seus membros nos últimos 40 anos.

As rochas mais antigas da ilha (Complexo Trindade e Sequência Desejado) encontram-se em equilíbrio radioativo secular na série do ^{238}U , conforme esperado. Por outro lado, os resultados da análise das rochas pertencentes aos três últimos episódios vulcânicos (Formação Morro Vermelho, Formação Valado e Vulcão do

Paredão) ocorridos em Trindade, mostram que a série do ^{238}U encontra-se em desequilíbrio radioativo entre ^{230}Th e ^{238}U . Além disso, as únicas 3 amostras da Formação Morro Vermelho analisadas por espectrometria gama mostraram desequilíbrio entre ^{226}Ra e ^{238}U .

As determinações das razões de atividades ($^{238}\text{U}/^{232}\text{Th}$) e ($^{230}\text{Th}/^{232}\text{Th}$) permitiram estimar a idade da Formação Morro Vermelho em cerca de 140.000 anos.

No caso de Martin Vaz, uma única amostra disponível (fonólito peralcalino) mostrou um forte desequilíbrio entre ^{226}Ra e ^{238}U , o qual foi interpretado como resultante de uma perda substancial de Ra, ocorrida no intervalo de 8.000 e 40 anos atrás.

ABSTRACT

This work describes the implementation of experimental procedures for alpha spectrometry measurement of ^{238}U , ^{234}U and ^{230}Th activities in silicates. The best experimental conditions were defined using ^{233}U , ^{232}U and ^{229}Th radioactive tracers and simulating the usual conditions found in processing silicates. The chemical procedures consists of the following steps: radioactive tracer addition and sample dissolution by acid digestion, U and Th pre-concentration by co-precipitation, element separation and purification by ion exchange chromatography and electrodeposition in inox steel disks. In order to evaluate its effectiveness, the procedure was applied to the Brazilian geological standards BB-1 (basalt) and GB-1 (granite). The obtained chemical yields for uranium and thorium are of about 60% and 70%, respectively, for both matrices. The described methodology furnishes activity measurements with less than 4% relative precisions and accuracies of about 1%, that are essential for petrogenetic applications.

The ^{238}U and ^{232}Th series disequilibrium conditions were investigated by alpha spectrometry, together with neutron activation analysis and natural gamma-ray spectrometry. $^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$, $^{238}\text{U}/^{232}\text{Th}$ and $^{230}\text{Th}/^{232}\text{Th}$ activity ratios and the ^{234}Th , ^{214}Pb , ^{214}Bi , ^{235}U , ^{228}Ac , ^{212}Pb , ^{212}Bi and ^{208}Tl specific activities were obtained. These results were interpreted with the help of additional constraints given by the larger and smaller elements concentrations, measured by X-ray fluorescence.

The ^{232}Th series is in secular radioactive equilibrium in all analysed samples. In the case of the ^{238}U series, the equilibrium condition was verified, as expected, in the oldest rocks from the Trindade Island (Trindade Complex and Desejado Sequence). On the other hand, the results show that, in the samples from the last three volcanic episodes in the island (Morro Vermelho Formation, Valado Formation and Vulcão do Paredão), the ^{230}Th and ^{238}U are not in equilibrium. Furthermore the three Morro Vermelho Formation samples analysed by gamma spectrometry showed the disequilibrium between ^{226}Ra and ^{238}U .

The obtained ($^{238}\text{U}/^{232}\text{Th}$) and ($^{230}\text{Th}/^{232}\text{Th}$) activity ratios allowed to estimate a 140,000 y age for the Morro Vermelho Formation.

In the case of the Martin Vaz sample (peralkaline phonolite) a strong disequilibrium between ^{226}Ra and ^{238}U was observed, suggesting a substantial loss of ^{226}Ra between 8,000 y and 40 y ago.

AGRADECIMENTOS

Em primeiro lugar, agradeço a Deus depois a seus Espíritos Iluminados, que ajudam a conduzir a minha vida, e tenho certeza de que nunca me abandonarão.

Agradeço a Profa. Dra. Leila Soares Marques, minha orientadora, pela constante dedicação e pelo apoio e compreensão nos momentos mais difíceis.

Ao Prof. Dr. Fernando Brenha Ribeiro pelas discussões e conselhos sempre pertinentes e importantes no desenvolvimento desta tese.

À Profa. Dra. Mabel N. C. Ulbrich e Profs. Drs. Excelso Ruberti e Colombo G. Tassinari por terem fornecido gentilmente, um material tão precioso, que foram as rochas, fundamentais para o desenvolvimento deste trabalho.

Ao Prof. Dr. Enzo M. Piccirillo e Angel De Min pelas análises de fluorescência de raios X.

Aos Profs Drs. Francisco Yokio Hiodo e Jean Marie Flexor (Observatório Nacional/RJ) pelo auxílio em várias etapas deste trabalho.

A Profa. Dra. Ana Maria G. Figueiredo (IPEN-CNEN/SP) pela colaboração na análise por ativação neutrônica.

A Profa. Dra. Marta S. M. Mantovani por ter cedido os padrões JB-1 E BCR-1, utilizados nas medidas de ativação neutrônica.

A Profa. Dra. Bárbara Mazzilli por ter gentilmente cedido o laboratório para testes envolvendo a eletrodeposição do tório.

Agradeço ao Laboratório de Química ICP-AES do IGc/USP, pelos testes envolvendo um forno de microondas para ataque químico das rochas, em especial a Sandra Andrade que me acompanhou durante todo esse período.

Agradeço a Provecto Sistemas Analíticos Ltda, em especial a Marco Antonio Aureli Brito e Paulo Ricardo da Silva, por terem emprestado, por pelo menos um ano, um forno de microondas especial para abertura de amostras, além de toda a assessoria e suporte para a realização desses experimentos.

Ao Sr. Nelson Bardelli dos Santos, pela ajuda na confecção dos mapas mostrados no capítulo 3.

A Profa. Dra Ester Regina Vitale, minha grande amiga, pelo incentivo, dedicação e incansável apoio durante este período.

Aos médicos Dr. Elvo Pereira da Silva Filho e a Dra Angélica do Carmo Aguiar Peres, pela sensibilidade, competência e paciência durante a minha recuperação. A eles, o meu profundo carinho e respeito.

A minha pequena família, em especial minhas irmãs Rosemeire e Rosangela, pelo convívio, amizade e apoio durante as nossas vidas.

Aos meus amigos, em especial à dona Luzia, que nunca me abandonou durante o pior momento da minha vida. A ela agradeço de coração.

Ao corpo docente e técnico do Centro de Ciências Exatas e Tecnologia (PUCSP), em especial à Profa Dra Tânia Maria Mendonça Campos e ao Prof. José Henrique Mendes Tarcia, que sempre me ajudaram nos momentos difíceis.

Aos técnicos, Dra. Silvia H. A Nicolai, Hélder P. Sampaio, Paulo Sebastião e Cacilda Donizetti Cruz pela preciosa ajuda no decorrer deste trabalho, e aos demais funcionários do IAG/USP, que de forma direta ou indireta contribuíram para a realização desta pesquisa.

Agradeço a FAPESP, CNPq e PADCP-FINEP pelo financiamento desta tese.

A Comissão de Ensino e Pesquisa (CEPE/PUCSP) pelas horas-auxílio no desenvolvimento deste trabalho.

E finalmente, ao Curso de Pós-Graduação em Geofísica do IAG/USP, pelo respeito e oportunidade.

LISTA DE FIGURAS

Figura 2.1 - Esquema de decaimento da série do ^{238}U (Ivanovich, 1992). Símbolos: ↓ indica decaimento alfa; ↗ indica decaimento beta.....	5
Figura 2.2 - Esquema de decaimento da série do ^{232}Th (Ivanovich, 1992). Símbolos: ↓ indica decaimento alfa; ↗ indica decaimento beta.....	6
Figura 2.3 - Esquema de decaimento da série do ^{235}U (Ivanovich, 1992). Símbolos: ↓ indica decaimento alfa; ↗ indica decaimento beta.....	7
Figura 2.4 - Diagrama isocrônico do sistema ^{230}Th - ^{238}U . Os pontos F_1 , F_2 , F_3 e F_4 representam as fases minerais e de uma rocha total (RT). Em destaque é mostrado o mesmo diagrama isocrônico, mostrando os efeitos da fusão parcial e/ou cristalização fracionada. S_1 e S_3 referem-se a diferentes fontes que estão em equilíbrio radioativo (baseada em Condomines <i>et al.</i> , 1988).....	13
Figura 3.1 - Mapa batimétrico do Oceano Atlântico na região adjacente ao Brasil (NGDC, 1994), mostrando a localização da Ilha da Trindade, dos rochedos de Martin Vaz e da Cadeia Vitória-Trindade.....	18
Figura 3.2 - Mapa geológico da Ilha da Trindade. (1a) Complexo Trindade; (1b) Necks fonolíticos e domos do Complexo Trindade; (2a) Seqüência Desejado; (2b) Domos fonolíticos da Seqüência Desejado; (3) Formação Morro Vermelho; (4) Formação Valado; (5) Vulcão do Paredão; (6) Localização das amostras analisadas neste trabalho.....	19
Figura 4.1 - (a) Espectro alfa teórico mostrando os isótopos de urânio e tório, se não ocorrer a separação química (Lalou, 1989); (b) Espectro alfa mostrando os isótopos de urânio e tório da amostra 91TR04, se não ocorrer a separação química entre U e Th. Em ambos os caso, as interferências entre as energias dos diferentes isótopos são claramente observadas.....	27
Figura 4.2 - Soma dos espectros alfa do ^{233}U (tempo de contagem 600 s) e ^{241}Am (tempo de contagem 300 s) obtidos nas medidas realizadas para a	

determinação da resolução e eficiência do espectrômetro alfa (câmara A).....	39
Figura 4.3 - Espectro obtido por espectrometria alfa para os isótopos de urânio, presentes no padrão geológico GB-1, de concentração $5,8 \pm 0,5$ ppm (Figueiredo & Marques, 1989).....	46
Figura 4.4 - Espectro obtido por espectrometria alfa para os isótopos de tório, presentes no padrão geológico BB-1, de concentração $7,4 \pm 0,1$ ppm (Figueiredo & Marques, 1989).....	46
Figura 4.5 - Espectro gama natural obtido na medida de uma das amostras (UCTD5) analisadas neste trabalho, identificando os picos utilizados nos cálculos das atividades específicas de ^{238}U e ^{226}Ra na série do urânio e ^{228}Ac e ^{228}Th na série do tório.....	61
Figura 4.6 - Espectro gama de uma amostra (91TR10) obtido seis dias após a irradiação com nêutrons epitérmicos, mostrando o pico do ^{239}Np utilizado para a determinação da concentração de urânio.....	71
Figura 4.7 - Espectro gama de uma amostra (91TR10) obtido quinze dias após a irradiação com nêutrons epitérmicos, mostrando o pico do ^{233}Pa utilizado para a determinação da concentração de tório.....	72
Figura 5.1 - Diagrama TAS (Le Bas <i>et al.</i> , 1986) de classificação química e Diagrama R1-R2 (De La Roche <i>et al.</i> , 1980) de nomenclatura das amostras analisadas por fluorescência de raios X; $R1 = 4\text{Si} - 11(\text{Na} + \text{K}) - 2(\text{Fe} + \text{Ti})$ (em milications); $R2 = 6\text{Ca} + 2\text{Mg} + \text{Al}$ (em milications); Legenda: triângulo = rochas ultrabásicas, cruz = rochas básicas, círculo = rochas intermediárias, estrela = Martin Vaz.....	78
Figura 5.2 - Concentrações de U e Th (ppm) obtidas por ativação neutrônica. Símbolos: triângulo = rochas ultrabásicas, cruz = rochas básicas, círculo = rochas intermediárias, estrela = Martin Vaz. No destaque são mostradas apenas algumas rochas ultrabásicas.....	79

Figura 5.3 - Atividades específicas de ^{238}U (Bq/g) e seus respectivos erros (1σ), obtidas por espectrometria gama natural (através dos picos de ^{234}Th - ^{235}U) e ativação neutrônica. Os parâmetros a, b e r são os coeficientes angular, linear e de correlação da reta ajustada (Williamson, 1968).....	87
Figura 5.4 - Atividades específicas de ^{232}Th (Bq/g) e seus respectivos erros (1σ), obtidas por espectrometria gama natural (através do pico de ^{228}Ac) e ativação neutrônica. Os parâmetros a, b e r são os coeficientes angular, linear e de correlação da reta ajustada (Williamson, 1968).....	87
Figura 5.5 - Comparação entre as atividades específicas de U (Bq/g) obtidas por ativação neutrônica e espectrometria alfa, e seus respectivos erros (1σ). São mostrados os parâmetros a, b e r (coeficientes angular, linear e de correlação da reta ajustada, respectivamente; Williamson, 1968).....	89
Figura 5.6 - Atividades específicas de ^{238}U e ^{234}U , obtidas por espectrometria alfa e seus respectivos erros (1σ). Os parâmetros a, b e r são os coeficientes angular, linear e de correlação da reta ajustada (Williamson, 1968). A reta pontilhada representa o equilíbrio radioativo.....	96
Figura 5.7 - Comparação entre as atividades específicas de ^{238}U e ^{230}Th e seus respectivos erros (2σ), obtidas por espectrometria alfa das amostras pertencentes à Formação Morro Vermelho. São mostrados os parâmetros a, b e r (coeficientes angular, linear e de correlação da reta ajustada, respectivamente; Williamson, 1968). A reta pontilhada representa o equilíbrio radioativo. No destaque estão apresentados os fonólitos.....	98
Figura 5.8 - Atividades específicas de ^{238}U (Bq/g) calculada por espectrometria alfa e ^{226}Ra (Bq/g), calculada por espectrometria gama natural, através dos radioisótopos ^{214}Pb - ^{214}Bi , acompanhada de erros (1σ). Os parâmetros a, b e r são os coeficientes angular, linear e de correlação da reta ajustada (excluindo a amostra de Martin Vaz). A reta pontilhada representa o equilíbrio radioativo secular.....	99

Figura 5.9 – Atividades específicas (Bq/g) de ^{232}Th e ^{228}Th , calculadas por espectrometria gama natural, através dos radioisótopos de ^{228}Ac e $^{212}\text{Pb} - ^{212}\text{Bi} - ^{208}\text{Tl}$, respectivamente, acompanhada de erros (1σ). Os parâmetros a, b e r são os coeficientes angular, linear e de correlação da reta ajustada que, neste caso, coincide com aquela que representa a condição de equilíbrio radioativo secular.. 100

Figura 5.10 – Diagrama isocrônico com as razões de atividades ($^{230}\text{Th}/^{232}\text{Th}$) x ($^{238}\text{U}/^{232}\text{Th}$). Dados utilizados neste estudo: OIB : Canárias (Chabaux & Allègre, 1984; Sigmarsson *et al.*, 1998), Grande Comore (Bourdon *et al.*, 1998), Tristão da Cunha e Faial-Açores (Oversby & Gast, 1968), Heard (Williams & Gill, 1992), Islândia (Condomines *et al.*, 1981b); MORB: Juan de Fuca e Gorda (Goldstein *et al.*, 1989, 1992 e 1993), Dorsal do Pacífico Oriental (9-10°; Goldstein *et al.*, 1993); Ilha da Trindade (triângulo) e Martin Vaz (estrela) são dados inéditos obtidos neste trabalho. A reta pontilhada representa a equilínea... 102

Figura 5.11 - Diagrama isocrônico (rocha total) com as razões de atividades ($^{230}\text{Th}/^{232}\text{Th}$) x ($^{238}\text{U}/^{232}\text{Th}$), envolvendo as 7 amostras da Formação Morro Vermelho, analisadas com seus respectivos erros (incerteza de 1σ)..... 106

Figura II.1 – Espectro alfa obtido utilizando-se o traçador de ^{232}U após a separação de tório e extração de ferro..... 116

LISTA DE TABELAS

Tabela 4.1 - Resolução (R) dos dois espectrômetros alfa utilizando-se fontes calibradas de ^{233}U e ^{241}Am	36
Tabela 4.2 - Eficiência de contagem dos dois espectrômetros alfa utilizando-se fontes calibradas de ^{233}U e ^{241}Am	38
Tabela 4.3 - Precisão determinada a partir das concentrações e atividades específicas de ^{238}U e ^{232}Th no padrão geológico BB-1 e rendimentos químicos. Rodapé: σ refere-se ao desvio padrão calculado.....	43
Tabela 4.4 - Precisão determinada a partir das concentrações e atividades específicas de ^{238}U e ^{232}Th no padrão geológico GB-1 e rendimentos químicos. Rodapé: σ refere-se ao desvio padrão calculado.....	44
Tabela 4.5 - Precisão das razões de atividades ($^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$), ($^{238}\text{U}/^{232}\text{Th}$) e ($^{230}\text{Th}/^{232}\text{Th}$) para os padrões geológicos BB-1 e GB-1. Rodapé: σ refere-se ao desvio padrão calculado.....	45
Tabela 4.6 - Estimativa da exatidão do método de espectrometria alfa na determinação de U e Th (10 medidas) nos padrões BB-1 e GB-1.....	47
Tabela 4.7 - Características dos padrões secundários e Branco utilizados neste estudo. Rodapé: NBL#3B: $3,900 \pm 0,005\%$ de U_3O_8 ; NBL#79A: $1,000 \pm 0,005\%$ de Th e $0,040 \pm 0,005\%$ de U.....	51
Tabela 4.8 – Radionuclídeos selecionados, energia dos raios gama emitidos e respectivas intensidades (Weast, 1988). Rodapé: *Intensidade relativa: número de fótons gama com uma determinada energia emitidos em cada cem decaimentos sofridos por um radioisótopo.....	52

Tabela 4.9 - Taxa de contagem do fundo radioativo, nível crítico (L_C) e o limite de detecção (L_D) para cada radionuclídeo analisado.....	57
Tabela 4.10 – Concentrações equivalentes e atividades específicas de ^{238}U e ^{226}Ra determinadas para a amostra SSG-3.....	62
Tabela 4.11 - Concentrações equivalentes e atividades específicas de ^{232}Th e ^{228}Th determinadas para a amostra SSG-3. Rodapé: *Concentração equivalente e atividade específica do ^{232}Th admitindo o equilíbrio radioativo entre ^{228}Ac e ^{232}Th	63
Tabela 4.12 - Característica, concentração nominal, atividade específica nominal e atividade medida dos padrões secundários de U e Th utilizados para a obtenção da exatidão. Rodapé: Os padrões LGTCAR01, LGTCAR02, LGTCAR03, LGTCAR04 e LGTCAR05 foram utilizados para a determinação da concentração de urânio, enquanto o LGTCAR08 para a determinação da concentração de tório.....	65
Tabela 4.13 - Valores de concentrações de U e Th para os diferentes padrões utilizados (GS-N e BE-N; Govindaraju, 1994 e 1995; JB-1 e BCR-1: Govindaraju, 1994).....	67
Tabela 5.1 - Composição química (%) das amostras da Ilha da Trindade e de Martin Vaz obtida por fluorescência de raios X. Rodapé: *Dados inéditos; os demais são publicados em Marques <i>et al.</i> (1999). Óxidos normalizados a 100%, excluindo-se os voláteis, com ferro total expresso em FeO_t . Nomenclatura da rocha de acordo com De La Roche <i>et al.</i> (1980) e classificação química de acordo com Le Bas <i>et al.</i> (1986). (X) amostras que contém xenólitos. IAG: índice alcalino (em proporções moleculares) calculado por $(\text{Na}_2\text{O} + \text{K}_2\text{O})/\text{Al}_2\text{O}_3$ utilizado para classificar um fonólito como peralcalino quando $\text{IAG} > 1,00$. **Classificação petrográfica (Cordani, 1970).....	74
Tabela 5.2 - Concentrações de U e Th obtidas por ativação neutrônica para as amostras de Trindade e Martin Vaz.....	80

Tabela 5.3 - Atividades específicas de ^{238}U , ^{234}U , ^{226}Ra , ^{232}Th , ^{230}Th e ^{228}Th das amostras da Ilha da Trindade e de Martin Vaz determinadas por espectrometria alfa, espectrometria gama natural e ativação neutrônica.

Rodapé: As incertezas (1σ) das atividades específicas obtidas por ativação neutrônica correspondem à reprodutibilidade do método, enquanto que aquelas obtidas por espectrometria gama natural e espectrometria alfa correspondem aos erros associados à incerteza na determinação das áreas dos picos nos espectros, massas da amostra e do traçador e atividade do traçador... 83

Tabela 5.4 - Razões de atividades ($^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$), ($^{238}\text{U}/^{232}\text{Th}$), ($^{230}\text{Th}/^{232}\text{Th}$) e ($^{238}\text{U}/^{230}\text{Th}$) e razão Th/U (fonte) com suas respectivas incertezas (1σ) e rendimentos químicos de U e Th obtidos após todo o processamento químico.

Rodapé: Amostras pertencentes à Formação Valado e Vulcão do Paredão.
 **representa as amostras nas quais os resultados de ($^{230}\text{Th}/^{232}\text{Th}$) e ($^{238}\text{U}/^{232}\text{Th}$) foram analisados com 2 algarismos significativos para a construção do diagrama isocrônico..... 91

CAPÍTULO 1 - INTRODUÇÃO

1.1 Introdução

As séries naturais do ^{238}U , ^{235}U e ^{232}Th possuem nuclídeos de propriedades físicas e químicas diferentes, com uma grande variação entre suas meias vidas. Quando o decaimento ocorre em um sistema fechado, por períodos que variam com as meias vidas dos nuclídeos envolvidos, as atividades de todos os componentes de cada série serão iguais às dos radioisótopos que lhes dão origem (condição de equilíbrio radioativo secular).

Certos processos geológicos provocam fracionamentos químicos, quebrando essas cadeias de decaimento e causando desequilíbrio nas séries. Após a separação, os nuclídeos pertencentes a cada série tendem a restaurar o equilíbrio radioativo com os demais membros, com taxas impostas pelas suas respectivas constantes de decaimento. Dessa forma, a determinação das atividades desses radioisótopos pode fornecer informações na investigação desses eventos geológicos, desde que o tempo decorrido após o fechamento do sistema não ultrapasse aquele no qual o equilíbrio radioativo secular é atingido.

As atividades dos diferentes membros da série do ^{238}U em rochas ígneas fornecem vínculos de grande importância no estudo dos processos envolvidos na origem e evolução de magmas (cristalização fracionada, misturas, contaminação crustal, etc.), permitindo também inferir as características geoquímicas das fontes onde ocorreram os processos de fusão parcial (Allègre & Condomines, 1976). O ^{230}Th é o mais importante dos traçadores geológicos, pois sua meia vida de 75.200 anos é compatível com a escala de tempo envolvido nos processos de extração (McKenzie, 1985) e de evolução de magmas (fracionamento de minerais na câmara magmática; Ku, 1976). Os isótopos de tório tem sido muito utilizados em investigações de processos petrogenéticos, particularmente, em eventos que provocam enriquecimento ou empobrecimento deste elemento em fontes mantélicas, pois a razão de atividades ($^{230}\text{Th}/^{232}\text{Th}$) pode servir para estimar a razão Th/U da fonte.

Por outro lado, as razões de atividades ($^{230}\text{Th}/^{232}\text{Th}$) e ($^{230}\text{Th}/^{238}\text{U}$) são utilizadas em estudos geocronológicos, possibilitando a datação de rochas vulcânicas com idades inferiores há 300.000 anos (e.g. Condomines *et al.*, 1981b; Condomines *et al.*, 1988; Sigmarsson *et al.* 1998; Condomines & Sigmarsson, 2000). Além disso, a razão de atividades ($^{226}\text{Ra}/^{238}\text{U}$) pode ser utilizada para datar as rochas vulcânicas com idades inferiores há 8.000 anos (e.g. Reagan *et al.*, 1992; Chabaux & Allègre, 1994; Bourdon *et al.*, 1998). Esses cronômetros são denominados de métodos de desequilíbrio radioativo, constituindo uma parte importante nos estudos sobre a geocronologia do Quaternário recente.

Os primeiros pesquisadores a analisarem isótopos pertencentes à série do ^{238}U em lavas de ilhas oceânicas recentes, foram Oversby & Gast (1968). Este estudo revelou a existência do desequilíbrio entre isótopos de elementos incompatíveis, como rádio e tório. Esses autores sugeriram que o desequilíbrio entre urânio e tório era devido ao processo de fusão na fonte que originou esses magmas. No caso do ^{226}Ra , que tem meia vida curta (8.000 anos), o desequilíbrio foi atribuído à ascensão rápida dos magmas (< 10.000 anos). Esta interpretação foi confirmada em estudos posteriores sobre a gênese dos magmas de dorsais meso-oceânicas (MORB).

Nos últimos 20 anos, um grande número de trabalhos sobre desequilíbrio radioativo em rochas vulcânicas de ilhas oceânicas (OIB: e.g. Condomines *et al.*, 1981b; Sigmarsson *et al.*, 1998; Siebel *et al.*, 2000), dorsais (MORB: e.g. Newman *et al.*, 1983; Goldstein *et al.*, 1989 e 1992; Rubin & Macdougall, 1992) e arcos de ilhas (CAB; e.g. Sigmarsson *et al.*, 1990; Gill & Williams, 1990; Chabaux *et al.*, 1999) foi publicado na literatura.

Algumas ilhas do Oceano Atlântico foram investigadas, como por exemplo Tristão da Cunha e Faial – Açores (Oversby & Gast, 1968), Canárias (Sigmarsson *et al.*, 1998) e Islândia (Condomines *et al.*, 1981b), e esses estudos permitiram obter importantes informações sobre os processos geodinâmicos de grande escala que ocorreu no manto terrestre. Embora existam alguns trabalhos sobre a Ilha da Trindade (Almeida, 1961; Ovesby, 1971; Weaver *et al.*, 1991; Gibson *et al.*, 1995; Ulbrich *et al.*, 1997; Ferrari & Riccomini, 1999; Marques *et al.*, 1999; Siebel *et al.*, 2000), o estudo do desequilíbrio radioativo da série do ^{238}U é inédito. A Ilha da

Trindade e os rochedos de Martin Vaz (48 km a leste da ilha) situam-se no Oceano Atlântico e localizam-se na extremidade oriental da cadeia de vulcões submarinos Vitória-Trindade. Vale salientar que para o estudo do desequilíbrio em rochas ígneas situadas no território brasileiro, a Ilha da Trindade é a única que permite este tipo de análise, já que nela encontram-se registrados episódios vulcânicos com idades inferiores há 300.000 anos.

Um dos objetivos deste trabalho é o estudo do desequilíbrio radioativo nas séries do ^{238}U nas rochas de Trindade. Para tanto, foi necessário implantar uma rotina experimental adequada para esta investigação. Uma vez que a aplicação deste método nunca foi realizada no Brasil, para o estudo de rochas ígneas, uma atenção particular é dada ao procedimento experimental efetuado, com uma descrição detalhada de todas as etapas envolvidas, especialmente no processamento químico das amostras. Para a avaliação da qualidade das determinações experimentais, foram realizados testes com padrões geológicos nacionais e os resultados comparados com aqueles fornecidos pela literatura.

Com o objetivo de estudar mais detalhadamente as séries do ^{238}U e ^{232}Th foi empregada a análise por ativação neutrônica que permitiu a determinação dos isótopos de ^{238}U e ^{232}Th . Além disso, foi utilizada a espectrometria gama natural de alta resolução, a qual permitiu analisar os isótopos de ^{238}U , ^{226}Ra , ^{228}Ac e ^{228}Th .

Para a investigação de desequilíbrio radioativo foi efetuada uma análise integrada dos dados obtidos através das técnicas de espectrometria alfa, espectrometria gama natural e ativação neutrônica, levando-se em consideração também, na interpretação dos resultados, as determinações das concentrações dos óxidos de elementos maiores e menores, obtidas por meio da técnica de fluorescência de raios X.

CAPÍTULO 2 - DESEQUILÍBRIO RADIOATIVO NAS SÉRIES NATURAIS

2.1 Introdução

Urânio, tório e potássio são os principais elementos que contribuem para a radioatividade terrestre. Todos os três são litófilos, estando mais concentrados em rochas ígneas ácidas do que em intermediárias, básicas e ultrabásicas (Bowie & Plant, 1983).

O urânio ocorre em rochas crustais com uma média de 2,5 ppm. Ele tem dois isótopos principais, ^{238}U e ^{235}U , com abundâncias isotópicas de 99,27% e 0,7%, respectivamente. Tanto ^{238}U como ^{235}U encabeçam séries radioativas que possuem um grande número de radionuclídeos com diferentes características. O tório tem somente um isótopo, ^{232}Th (100% de abundância na natureza), mas é cerca de 4 vezes mais abundante que o U em rochas crustais. Ele também encabeça uma longa série de decaimento (Bowie & Plant, 1983).

As séries de decaimento radioativo encabeçadas pelo ^{238}U , ^{235}U e ^{232}Th oferecem a grande oportunidade de investigar o grau de fracionamento químico entre certos elementos durante os processos ígneos (Ku, 1976). Entretanto, isto só é possível se o sistema não tiver permanecido fechado nos últimos 1,5 Ma, caso contrário os radioisótopos destas séries entrarão em equilíbrio radioativo (ou equilíbrio secular).

2.2 Séries radioativas naturais

As séries radioativas naturais do urânio (^{238}U), actínio (^{235}U) e tório (^{232}Th) possuem nuclídeos de diferentes propriedades físicas e químicas, com uma grande variação em suas meias vidas. Através de sucessivos decaimentos, cada um resultando em um nuclídeo também radioativo, com meia-vida variando de frações de segundos a centenas de milhares de anos, estas séries terminam com a produção dos nuclídeos estáveis ^{206}Pb , ^{207}Pb e ^{208}Pb , respectivamente. Os esquemas de

decaimento das séries do ^{238}U , ^{232}Th e ^{235}U estão representados nas figuras 2.1, 2.2 e 2.3, respectivamente, sendo que as principais energias das partículas alfa emitidas encontram-se apresentadas na tabela I.1 do apêndice I.

MEMBROS DA SÉRIE DO ^{238}U							
U	$^{92}\text{U}^{238}$ 4,5x10 ⁹ a		$^{92}\text{U}^{234}$ 2,5x10 ⁵ a				
Pa	↓	$^{91}\text{Pa}^{234}$ ↗ 1,18 m	↓				
Th	$^{90}\text{Th}^{234}$ ↗ 24,1 d		$^{90}\text{Th}^{230}$ 7,5x10 ⁴ a				
Ac			↓				
Ra			$^{88}\text{Ra}^{226}$ 1602 a				
Fr			↓				
Rn			$^{86}\text{Rn}^{222}$ 3,825 d				
At			↓	$^{85}\text{At}^{218}$ 2 s			
Po			$^{84}\text{Po}^{218}$ ↗ 3,05 m	↓	$^{84}\text{Po}^{214}$ 1,6x10 ⁻⁴ s		$^{84}\text{Po}^{210}$ 138,4 d
Bi			↓	$^{83}\text{Bi}^{214}$ ↗ 19,7 m	↓	$^{83}\text{Bi}^{210}$ ↗ 5 d	↓
Pb			$^{82}\text{Pb}^{214}$ ↗ 26,8 m	↓	$^{82}\text{Pb}^{210}$ ↗ 21,4 a		$^{82}\text{Pb}^{206}$ estável
Tl				$^{81}\text{Tl}^{210}$ ↗ 1,3 m			

Figura 2.1: Esquema de decaimento da série do ^{238}U (Ivanovich, 1992). Símbolos: ↓ indica decaimento alfa; ↗ indica decaimento beta.

MEMBROS DA SÉRIE DO ^{232}Th					
Th	$^{232}_{90}\text{Th}$ $1,4 \times 10^{10}$ a		$^{228}_{90}\text{Th}$ 1,90 a		
Ac	↓	$^{228}_{89}\text{Ac}$ ↗ 6,13 h	↓		
Ra	$^{228}_{88}\text{Ra}$ ↗ 5,8 a		$^{224}_{88}\text{Ra}$ 3,64 d		
Fr			↓		
Rn			$^{220}_{86}\text{Rn}$ 54,5 s		
At			↓		
Po			$^{216}_{84}\text{Po}$ 0,158 s		$^{212}_{84}\text{Po}$ $3,0 \times 10^{-7}$ s
Bi			↓	$^{212}_{83}\text{Bi}$ ↗ 60,5 m	↓
Pb			$^{212}_{82}\text{Pb}$ ↗ 10,6 h	↓	$^{208}_{82}\text{Pb}$ ↗ estável
Tl				$^{208}_{81}\text{Tl}$ ↗ 3,1 m	

Figura 2.2: Esquema de decaimento da série do ^{232}Th (Ivanovich, 1992). Símbolos: ↓ indica decaimento alfa; ↗ indica decaimento beta.

MEMBROS DA SÉRIE DO ^{235}U					
U	$^{92}\text{U}^{235}$ 7,13x10 ⁸ a				
Pa	↓	$^{91}\text{Pa}^{231}$ ↗ 3,43			
Th	$^{90}\text{Th}^{231}$ ↗ 25,6 h	↓	$^{90}\text{Th}^{227}$ 18,2 d		
Ac		$^{89}\text{Ac}^{227}$ ↗ 22 a	↓		
Ra		↓	$^{88}\text{Ra}^{223}$ 11,7 d		
Fr		$^{87}\text{Fr}^{223}$ ↗ 21 ms	↓		
Rn			$^{86}\text{Rn}^{219}$ 3,92 s		
At		$^{85}\text{At}^{219}$ ↗ 0,9 m	↓		
Po			$^{84}\text{Po}^{215}$ 0,002 s		$^{84}\text{Po}^{211}$ 0,52 s
Bi		$^{83}\text{Bi}^{215}$ ↗ 8 m	↓	$^{83}\text{Bi}^{211}$ ↗ 2,16 m	↓
Pb			$^{82}\text{Pb}^{211}$ ↗ 36,1 m	↓	$^{82}\text{Pb}^{207}$ ↗ estável
Tl				$^{81}\text{Tl}^{207}$ ↗ 4,8 m	

Figura 2.3: Esquema de decaimento da série do ^{235}U (Ivanovich, 1992). Símbolos: ↓ indica decaimento alfa ↗ indica decaimento beta.

2.3 Equilíbrio radioativo secular

A maioria dos sistemas geológicos está em equilíbrio radioativo, ou seja, as atividades (número de desintegrações por unidade de tempo) são constantes para todos os radioisótopos de cada série envolvida. Isto se deve ao fato do elemento pai possuir meia vida ($T_{1/2}$) extremamente longa em relação à do elemento filho mais próximo. Nesta condição, a atividade do nuclídeo filho é igual àquela do pai, sendo dada pela expressão:

$$\lambda_1 \cdot N_1 = \lambda_2 \cdot N_2 = \dots = \lambda_k \cdot N_k \quad (2.1)$$

onde λ_i é a constante de decaimento radioativo do nuclídeo i e N_i é o número de átomos do nuclídeo i (ver, por exemplo, Kaplan, 1962).

O período necessário para que um sistema fechado, contendo inicialmente os nuclídeos pais de cada série natural de decaimento, atinja 98,5% do equilíbrio é cerca de seis vezes a meia-vida do nuclídeo filho de menor constante de decaimento (Ketcham, 1996). Dessa forma, a série do ^{238}U pode ser considerada em equilíbrio após um período de 1,5 milhões de anos, a série do ^{235}U em 190.000 anos e a série do ^{232}Th em 40 anos.

Devido às diferenças nas propriedades químicas e nucleares (meia vida, energia de recuo, etc) dos elementos pertencentes às três séries naturais de decaimento, estes podem ser separados durante processos superficiais, tais como intemperismo, transporte e deposição, rompendo-se o estado de equilíbrio. Materiais geológicos podem apresentar-se em desequilíbrio devido à entrada ou saída destes elementos do sistema. Se o sistema retornar à condição de fechado, o equilíbrio tende a ser restabelecido pelo acúmulo dos produtos de decaimento da série, ou pelo decaimento de um nuclídeo “não suportado” (não foi produzido pelo decaimento de um nuclídeo pertencente ao sistema) que tenha sido enriquecido (Ivanovich & Harmon, 1992).

Nos processos superficiais a principal causa de desequilíbrio é a diferença de solubilidade entre os nuclídeos envolvidos (Ku, 1976) e ocorre, em geral, com os

nuclídeos cujas meias vidas são suficientemente grandes para que possam ser afetados por esses processos. O urânio existe na natureza nos estados de oxidação 6+ e 4+, sendo que o primeiro forma o complexo (UO_2^{2+}) bastante solúvel (alta mobilidade), enquanto que no estado tetravalente forma compostos de menor solubilidade (menor mobilidade). O tório só existe no estado de oxidação 4+ formando compostos pouco solúveis e portanto de baixa mobilidade, e o rádio forma compostos solúveis e pode ser fracionado do Th (Bowie & Plant, 1983).

Em rochas pode ocorrer o fracionamento isotópico entre ^{238}U e ^{234}U , devido ao deslocamento do núcleo de ^{234}U da sua posição original na estrutura cristalina, devido ao recuo alfa produzido pelo decaimento. Rosholt *et al.* (1963) sugeriram que essa energia de recuo pode ser suficiente para quebrar a ligação química e arrancar dois elétrons do ^{234}U que, desta forma, fica no estado 6+. Conforme discutido acima, isto o tornaria vulnerável à remoção em ambientes superficiais, de modo que em rochas alteradas a razão de atividade ($^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$) é menor do que 1 (Gayscone, 1982). Por outro lado, alguns basaltos do assoalho oceânico possuem razão de atividade ($^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$) maior que 1 (entre 1 e 1,14; Condomines *et al.*, 1981a; Newman *et al.*, 1983; Gill *et al.*, 1992) devido à incorporação do ^{234}U presente na água do mar ($(^{234}\text{U}/^{238}\text{U}) = 1,14 \pm 0,03$; Cochran, 1982; Condomines *et al.*, 1988). Assim, rochas ígneas frescas não mostram desequilíbrio radioativo entre estes dois isótopos de urânio tendo, portanto, uma razão de atividade ($^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$) praticamente igual à unidade, considerando suas incertezas analíticas (Thurber, 1962; Oversby & Gast, 1968; Bennett *et al.*, 1982; Gayscone, 1992).

Em processos magmáticos, como fusão parcial (produção de magma) e cristalização fracionada do magma, a condição de equilíbrio radioativo pode ser perturbada pelo fracionamento químico entre os membros das séries de decaimento, causando o desequilíbrio nestas séries.

Uma vez que não há fracionamento químico entre ^{238}U e ^{234}U nos processos ígneos e, também devido às meias vidas curtas dos membros intermediários, ^{234}Th e ^{234}Pa , tem-se a formação de um único par pai-filho (^{238}U - ^{234}U), que alcança o equilíbrio radioativo entre 3 e 4 meses. Entre o ^{234}U e ^{226}Ra , existe um nuclídeo intermediário de vida longa que é o ^{230}Th com uma meia vida de 75.200 anos, cujo

equilíbrio secular com o ^{234}U é praticamente alcançado em cerca de 450.000 anos. Entretanto, devido aos erros envolvidos na medida das razões isotópicas e ao grau de fracionamento entre U e Th, que normalmente ocorre em sistemas ígneos, pode-se quantificar, com precisão razoável, o desvio do equilíbrio até um tempo equivalente a quatro meias vidas do ^{230}Th , ou seja 300.000 anos desde a época de fracionamento pai-filho (Condomines *et al.*, 1982; Condomines *et al.*, 1988). Considerando-se que ^{234}U e ^{230}Th estejam em equilíbrio radioativo nas fontes crustais ou mantélicas, a atividade desses dois isótopos é a mesma do ^{238}U .

Cabe ressaltar que as razões de atividades, neste trabalho, serão sempre denotadas entre parênteses.

No caso dos isótopos de rádio, podem ser citados o ^{226}Ra que tem meia vida de 1.602 anos, sendo que seu equilíbrio radioativo com o ^{230}Th é alcançado em cerca de 8.000 anos, e o ^{228}Ra com uma meia vida de aproximadamente 6 anos alcança o equilíbrio radioativo com o ^{232}Th em cerca de 30 anos (Condomines *et al.*, 1988).

2.4 Comportamento de U e Th em processos magmáticos

A geração de magmas requer processos de fusão parcial no manto, crosta ou de ambos. Durante a subida do magma, o mesmo pode ser submetido a mudanças na temperatura, pressão, fugacidade de oxigênio, como também interagir com as encaixantes em processos de contaminação e assimilação que causam importantes modificações nas suas propriedades físicas e na composição química (Wilson, 1989).

Os elementos urânio e tório destacam-se por apresentar um grande potencial de aplicação no estudo da gênese de rochas ígneas, pois durante os processos de fusão parcial e cristalização fracionada ambos ficam preferencialmente concentrados nos líquidos magmáticos. Este comportamento ocorre porque urânio e tório pertencem ao grupo dos elementos traços fortemente incompatíveis, que por apresentarem altas cargas ($\text{U} = 4+$ e $\text{Th} = 4+$) e raios iônicos ($\text{U} = 1,05\text{\AA}$ e $\text{Th} = 1,10\text{\AA}$; Cotton & Wilkinson, 1972; Goldschmidt, 1954), não se ajustam bem na maioria das estruturas cristalinas, sendo concentrados nas fases finais dos processos magmáticos.

A distribuição de elementos traços entre as fases mineral e líquida é descrita quantitativamente pelo coeficiente de partição (apêndice II), que é a razão entre a concentração do elemento na fase sólida e a concentração do mesmo elemento na fase líquida (McIntire, 1963). O forte grau de incompatibilidade de U e Th é claramente evidenciado pelos seus baixos coeficientes de partição na maioria dos minerais (olivina, piroxênios, feldspatos, plagioclásios) envolvidos na gênese de rochas ígneas (Ivanovich & Harmon, 1992).

O urânio e o tório estando no estado tetravalente apresentam comportamento geoquímico muito semelhante, devido às similaridades nos seus raios e cargas iônicos, ou seja, apresentam coeficientes de partição globais semelhantes e muito menores do que 1. Isso implica que em rochas cogenéticas, a razão Th/U permanece aproximadamente constante. Além disso, por ser geralmente pouco afetada durante os processos de fusão parcial e cristalização fracionada, essa razão pode refletir as características geoquímicas das fontes envolvidas na geração dos magmas. Neste caso, quando as concentrações de U e Th são representadas em diagramas de correlação, os pontos se alinharão em uma reta passando pela origem (Allègre & Minster, 1978).

Entretanto, em algumas situações, as razões Th/U dos líquidos magmáticos podem ser diferentes daquelas das fontes onde os mesmos foram originados, já que as concentrações desses elementos dependem dos coeficientes de partição global D^i e do grau de fusão parcial (Apêndice II). Quando o grau de fusão parcial é baixo ($F < 0,2$) pode ocorrer um fracionamento significativo entre Th e U. Já nos processos de cristalização fracionada, a menos nos casos em que a fração líquida seja muito reduzida ou que envolva forte fracionamento de minerais opacos ou fases acessórias ricas em U e Th, a variação na razão Th/U é bem menor, sendo geralmente inferior a 20% nos produtos mais diferenciados (Condomines *et al.*, 1988).

2.5 Desequilíbrio radioativo em processos magmáticos

O desequilíbrio radioativo pode ocorrer em processos magmáticos tais como fusão parcial e cristalização fracionada, devido ao comportamento geoquímico de U e

Th. Nas séries do urânio, o desequilíbrio é uma característica quase geral das rochas ígneas jovens, causado principalmente pelo fracionamento químico durante a formação do magma através da fusão parcial, assumindo-se equilíbrio secular antes da fusão.

O destaque da figura 2.4 ilustra o comportamento de urânio e tório nos processos magmáticos. Quando o coeficiente de partição global do urânio for maior que o do tório ($D^U > D^{Th}$), ou seja, em processos com maior enriquecimento de Th no líquido, a razão de atividade ($^{238}U/^{232}Th$) diminui e a razão de atividade ($^{230}Th/^{232}Th$) permanece a mesma, já que não há fracionamento entre isótopos de Th nesses processos petrogenéticos. Seu vetor representativo (S_1) se move horizontalmente para a esquerda em relação ao material da fonte (Williams & Gill, 1989; Gill *et al.*, 1992, Rubin & Macdougall, 1992). Portanto, este fracionamento faz com que a razão de atividade ($^{230}Th/^{238}U$) seja maior que a unidade. À medida que o tempo passa, o excesso de ^{230}Th diminui devido ao decaimento radioativo e o seu vetor representativo (S_2) move-se verticalmente até que equilíbrio radioativo secular seja alcançado (Allègre & Condomines, 1976; Macdougall, 1995; Dickin, 1995). Este processo comumente ocorre na geração de basaltos do tipo OIB e MORB.

Por outro lado, nos casos em que $D^U < D^{Th}$, ou seja, em processos com enriquecimento de U no líquido, tem-se que a razão de atividade ($^{238}U/^{232}Th$) aumenta e seu vetor representativo (S_3) se move para a direita no diagrama, enquanto a razão de atividade ($^{230}Th/^{232}Th$) permanece a mesma. Este processo ocorre em regiões de arcos de ilhas (Gill & Condomines, 1992; Chabaux *et al.*, 1999; entre outras), sendo interpretado como resultado da interação de fluidos antes ou durante a fusão parcial. Segundo Condomines *et al.* (1988), como o U é mais móvel que o Th na presença de fluidos, os líquidos magmáticos produzidos possuem razões U/Th maiores que as dos sólidos residuais.

2.6 Geocronologia do sistema ($^{230}Th / ^{238}U$)

Algumas investigações realizadas por Kigoshi (1967) e por Allègre (1968) mostraram que o desequilíbrio ^{230}Th - ^{238}U poderia ser representado graficamente por

um diagrama isocrônico (Fig. 2.4). Neste diagrama isocrônico estão representadas as razões de atividades ($^{230}\text{Th}/^{232}\text{Th}$) na ordenada e ($^{238}\text{U}/^{232}\text{Th}$) na abscissa, sendo a equilínea o local onde os pontos estão em equilíbrio secular, ou seja, as atividades do ^{230}Th e ^{238}U são iguais.

Figura 2.4: Diagrama isocrônico do sistema ^{230}Th - ^{238}U . Os pontos F_1 , F_2 , F_3 e F_4 representam as fases minerais e de uma rocha total RT. Em destaque é mostrado o mesmo diagrama isocrônico, mostrando os efeitos da fusão parcial e/ou cristalização fracionada. S_1 e S_2 referem-se a diferentes fontes que estão em equilíbrio radioativo (baseada em Condomines *et al.*, 1988).

Considerando-se que, para a maioria das fontes mantélicas que dão origem às rochas vulcânicas básicas e ultrabásicas há equilíbrio entre estes dois isótopos e que o

tempo de transporte do magma da fonte até a superfície seja pequeno (< 10.000 anos) então, logo após a erupção, a razão da atividade ($^{230}\text{Th}/^{232}\text{Th}$) em todas as fases minerais de uma mesma rocha ou em todas as lavas derivadas de uma fonte comum, será a mesma e igual àquela da fonte. Isto ocorre porque os processos como cristalização fracionada e fusão parcial não afetam esta razão. Uma vez que as fases minerais de uma mesma amostra ou as rochas cogenéticas com diferentes composições possuem razões U/Th distintas, então os pontos localizam-se ao longo de uma linha horizontal, fora da reta de equilíbrio, no momento da cristalização. A razão ($^{230}\text{Th}/^{238}\text{U}$) mudará, então, com o tempo de acordo com a equação de Bateman:

$$\left(\frac{^{230}\text{Th}}{^{232}\text{Th}} \right) = \left(\frac{^{238}\text{U}}{^{232}\text{Th}} \right) (1 - e^{-\lambda t}) + \left(\frac{^{230}\text{Th}}{^{232}\text{Th}} \right)_0 e^{-\lambda t} \quad (2.2)$$

onde λ é a constante de decaimento do ^{230}Th ; ^{232}Th é utilizado como normalizador (que pode ser um isótopo estável de vida muito longa, ou ainda um elemento com propriedades químicas análogas); ($^{230}\text{Th}/^{232}\text{Th}$) é a razão entre as atividades de ^{230}Th e ^{232}Th em um tempo t ; ($^{238}\text{U}/^{232}\text{Th}$) é a razão entre as atividades de ^{238}U e ^{232}Th num tempo t ; ($^{230}\text{Th}/^{232}\text{Th}$)₀ é a razão inicial entre as atividades de ^{230}Th e ^{232}Th .

Para facilitar a interpretação dos resultados, a equação 2.2 pode ser escrita da seguinte forma:

$$\left(\frac{^{230}\text{Th}}{^{232}\text{Th}} \right) = m \left(\frac{^{238}\text{U}}{^{232}\text{Th}} \right) + b \quad (2.3)$$

a qual representa uma isócrona para o sistema cujo coeficiente angular m está relacionado com a idade da rocha através da relação:

$$m = 1 - e^{-\lambda_{230}t} \quad (2.4)$$

O parâmetro b é a intersecção da isócrona com o eixo das ordenadas, sendo utilizado para calcular o valor inicial de ($^{230}\text{Th}/^{232}\text{Th}$), onde:

$$b = \left(\frac{{}^{230}\text{Th}}{{}^{232}\text{Th}} \right)_0 e^{-\lambda_{230}t} \quad (2.5)$$

Numa rocha vulcânica recém cristalizada, o diagrama do sistema ${}^{230}\text{Th}$ - ${}^{238}\text{U}$ define uma isócrona de idade $t = 0$, isto é, com coeficiente angular $m = 1 - e^{-\lambda_{230}t} = 0$. A medida que o tempo passa, o coeficiente angular m aumenta e a isócrona começa a rotacionar ao redor do equiponto (A), ou seja, do ponto onde $({}^{230}\text{Th}/{}^{232}\text{Th}) = ({}^{238}\text{U}/{}^{232}\text{Th})$, conforme pode ser visto na figura 2.4. Quando o coeficiente m tende a 1, rochas e suas fases minerais estão em equilíbrio radioativo, ou seja $({}^{230}\text{Th}/{}^{238}\text{U}) = 1$, e a isócrona corresponde a equilínea.

Existem algumas condições necessárias para que este método seja aplicado (Allègre & Condomines, 1976; Condomines *et al.*, 1988). São elas: a) as rochas devem ter a mesma razão $({}^{230}\text{Th}/{}^{232}\text{Th})_0$, ou seja, as amostras devem ser cogenéticas; b) o sistema deve permanecer fechado para a migração de U e Th e, devido ao U ser relativamente móvel sob as condições de oxidação, as amostras devem ser frescas; c) idade das rochas ígneas envolvidas deve ser inferior a 300.000 anos.

Além da possibilidade de determinar a idade da cristalização de rochas vulcânicas, o comportamento das razões isotópicas de Th em sucessivas erupções pode ser usado para datar o tempo de residência do magma em câmaras magmáticas (Dickin, 1995).

No caso do sistema ${}^{230}\text{Th}$ a maioria das rochas vulcânicas jovens situa-se à esquerda da equilínea, significando um maior enriquecimento do Th em relação às fontes (Oversby & Gast, 1968; Condomines *et al.*, 1981b; Goldstein *et al.*, 1989, 1992 e 1993; Williams & Gill, 1992). Este processo normalmente ocorre em basaltos do tipo MORB e OIB, sendo que o enriquecimento de ${}^{230}\text{Th}$ em relação ao ${}^{238}\text{U}$ ao processo de fusão parcial, que produz líquidos magmáticos com uma razão Th/U maior do que existente na fonte, já que $D^{\text{U}} > D^{\text{Th}}$. Uma vez que os OIB são gerados por fusão parcial de baixo grau, eles apresentam maiores razões Th/U do que os MORB.

A razão de atividade $k = ({}^{238}\text{U}/{}^{230}\text{Th})$ definida por Allègre & Condomines (1982), quando é diferente de 1 mostra a existência do desequilíbrio radioativo entre

os dois isótopos. Nos casos em que $k > 1$, há um excesso de ^{238}U em relação ao ^{230}Th , e se $k < 1$ tem-se o excesso de ^{230}Th . Segundo Condomines *et al.* (1988), a razão k varia entre 0,7 e 1,8 para rochas ígneas recentes.

Em casos excepcionais, algumas lavas de arcos de ilhas são enriquecidas em U e localizam-se à direita da equilínea (Condomines *et al.*, 1988; Gill & Condomines, 1992; Reagan *et al.*, 1992; Chabaux *et al.*, 1999).

2.7 Estimativa da razão Th/U das fontes mantélicas

Através da razão de atividades ($^{238}\text{U}/^{232}\text{Th}$) em uma rocha vulcânica, é possível estimar a razão Th/U na fonte mantélica que a originou (Condomines *et al.*, 1988; Gill & Williams, 1990). A razão de concentração Th/U na fonte $[\text{Th}/\text{U}]_F$ é determinada através da relação:

$$[\text{Th} / \text{U}]_F = \frac{3,034}{(^{238}\text{U}/^{232}\text{Th})} \quad (2.6)$$

onde ($^{238}\text{U}/^{232}\text{Th}$) é a razão de atividade entre ^{238}U e ^{232}Th na rocha e o fator 3,034 é obtido pela conversão da razão de atividade para a razão de concentração.

Cabe ressaltar que são necessárias algumas condições para que esta relação possa ser utilizada. São elas: a) o tempo de transporte do magma até a superfície deve ser rápido (< 10.000 anos); b) a fonte mantélica deve permanecer fechada (sem a ocorrência de fracionamento químico) nos últimos 300.000 anos.

Nessas condições, a razão ($^{230}\text{Th}/^{232}\text{Th}$) não é modificada, mas a razão ($^{238}\text{U}/^{232}\text{Th}$) do magma será diferente daquela da fonte, devido ao fracionamento. Portanto, para se estimar a razão Th/U na fonte deve-se substituir a razão ($^{238}\text{U}/^{232}\text{Th}$) pela razão ($^{230}\text{Th}/^{232}\text{Th}$) na equação 2.6.

Por outro lado, a determinação da razão $[\text{Th}/\text{U}]_F$ só é possível enquanto a rocha vulcânica originada estiver em desequilíbrio. Após atingir o equilíbrio radioativo, a atividade do ^{238}U será igual à do ^{230}Th e a razão $[\text{Th}/\text{U}]_F$ será a mesma que a da rocha.

A variação da razão ($^{230}\text{Th}/^{232}\text{Th}$) para um grande número de rochas vulcânicas está entre 0,65 e 1,35, o que corresponde a uma razão $[\text{Th}/\text{U}]_F$ das fontes mantélicas entre 4,67 e 2,25. A razão Th/U medida nas mesmas rochas vulcânicas estão no intervalo de 1,44 a 4,67, que é um pouco maior do que o encontrado para as fontes do manto (Condomines *et al.*, 1988).

CAPÍTULO 3 - ASPECTOS GEOLÓGICOS DA ILHA DA TRINDADE

A Ilha da Trindade foi descoberta em 1501 pelo navegador português João da Nova e constitui o cimo do mais alto relevo do Oceano Atlântico Sul-Oriental (Fig. 3.1). Sua latitude é de 20°30'18" S, longitude é de 29°20'48" W e está a uma distância de 1.140 km a leste da cidade de Vitória (ES). Possui uma área de aproximadamente 13,5 km², com seu maior comprimento (7 km) na direção NW-SE, e profundidade de 5.500 m. Eleva-se do assoalho oceânico cerca de 600 m acima do nível do mar, sendo sua base aproximadamente elíptica, com eixo maior de 67 km e menor de 28 km.

Figura 3.1: Mapa batimétrico do Oceano Atlântico na região adjacente ao Brasil (NGDC, 1994), mostrando a localização da Ilha da Trindade, dos rochedos de Martin Vaz e da Cadeia Vitória-Trindade.

3.1 Contexto geológico e geocronologia de Trindade e Martin Vaz

Almeida (1961) realizou um mapeamento detalhado da Ilha da Trindade distinguindo diversos episódios de atividade vulcânica alcalina altamente insaturada em sílica (Fig. 3.2). O episódio mais antigo constitui o complexo basal, o qual é denominado de Complexo Trindade. Após um longo período de erosão, ocorreram

outros quatro ciclos vulcânicos sucessivos denominados, em ordem cronológica, de Seqüência Desejado, Formação Morro Vermelho, Formação Valado e Vulcão do Paredão.

Figura 3.2: Mapa geológico da Ilha da Trindade. (1a) Complexo Trindade; (1b) Necks fonolíticos e domos do Complexo Trindade; (2a) Seqüência Desejado; (2b) Domos fonolíticos da Seqüência Desejado; (3) Formação Morro Vermelho; (4) Formação Valado; (5) Vulcão do Paredão; (6) Localização das amostras analisadas neste trabalho.

Cordani (1970), utilizando o método K-Ar, efetuou a datação das rochas mais antigas da ilha, obtendo idades entre 3,6 e 2,3 Ma para o Complexo Trindade, e entre 2,5 e 1,5 Ma para a Seqüência Desejado.

Como em Trindade não ocorrem sedimentos fossilíferos associados às rochas vulcânicas, os dados sobre flutuações no nível do mar foram utilizados para algumas inferências sobre a idade do vulcanismo mais jovem. Dessa forma, para a Formação Morro Vermelho foi inferida uma idade pleistocênica, enquanto que as Formações Valado e Vulcão do Paredão teriam idade menor do que 11.000 anos (Almeida, 1961). Os dados obtidos por Cordani (1970) permitiram apenas inferir que a Formação Morro Vermelho possui idade inferior a 0,17 Ma, indicando que as idades das outras duas são provavelmente pós-pleistocênicas.

Os rochedos de Martin Vaz encontram-se localizados a 48 km a leste da ilha (Fig. 3.1), sendo que Martin Vaz é a maior ilha de um pequeno arquipélago composto também pela Ilha do Norte, Ilhota Agulha e Ilha do Sol. Cordani (1970), quando fez a datação K-Ar de um fonólito, encontrou uma idade inferior a 0,73 Ma. Uma nova análise utilizando também o método K-Ar em um outro fonólito, forneceu uma idade de $1,1 \pm 0,5$ Ma (Siebel *et al.*, 2000).

A Ilha da Trindade, juntamente com os rochedos de Martin Vaz, situam-se na extremidade oriental da Cadeia submarina Vitória-Trindade. Esta cadeia estende-se por cerca de 1.000 km, desde os bancos submarinos Besnard e Vitória, até as ilhas da Trindade e Martin Vaz (Fig. 3.1). De acordo com alguns autores (Crough *et al.*, 1980; O'Connor & Duncan, 1990; Gibson *et al.*, 1995), a direção oeste-leste da cadeia pode representar o traço vulcânico deixado pela pluma mantélica de Trindade sobre ao assoalho oceânico, devido ao deslocamento da Placa Sul-Americana desde o período Terciário. Por outro lado, Ferrari & Riccomini (1999) propõem que a Cadeia Vitória-Trindade é uma zona de fratura que reflete os esforços sofridos pela Placa Sul-Americana devido à sua movimentação.

3.2 As rochas vulcânicas de Trindade e Martin Vaz

A parte basal da Ilha da Trindade foi denominada por Almeida (1961) de Complexo Trindade no qual foram incluídos depósitos piroclásticos cortados por rochas intrusivas com diferentes características petrográficas e geoquímicas. As rochas vulcânicas do Complexo Trindade aparecem expostas nas regiões costeiras,

sendo que além dos depósitos piroclásticos, ocorrem domos e “necks” de fonólitos, e diques de rochas ultrabásicas e de fonólitos. Os domos e diques fonolíticos, que constituem a maioria das rochas intrusivas, formaram-se entre 2,9 e 2,3 Ma (Cordani, 1970). As maiores intrusões podem atingir alturas superiores a 400 m acima do nível do mar, por exemplo o Monte Monumento, e diâmetros maiores que 600 m, por exemplo o Pico Branco (Fig. 3.2). De acordo com Almeida (1961), o Complexo Trindade sofreu um longo processo de erosão, que removeu os derrames, expondo apenas seus diques alimentadores. Esses diques, cujas espessuras são inferiores a 5 m, são representados principalmente por olivina nefelinitos e nefelinitos, com idades variando entre 3,7 e 1,1 Ma (Cordani, 1970).

A Sequência Desejado é formada por uma sucessão de derrames de fonólito, grazinito e nefelinito que se intercalam com rochas piroclásticas de mesma natureza, e cujas camadas pouco inclinadas formam um planalto que recobre as rochas vulcânicas do Complexo Trindade (Almeida, 1961). Os derrames fonolíticos ocorrem na parte central da ilha, onde são encontrados os picos mais elevados (500 a 600 m), por exemplo os Picos Desejado, Trindade e São Bonifácio (Fig. 3.2). Os piroclastos possuem caráter fonolítico ou nefelinítico. O estudo detalhado destas seqüências juntamente com o fato de não terem sido encontrados diques de nenhuma espécie atravessando a Sequência Desejado, permitiram a Almeida (1961) distinguir seus piroclastos dos depósitos semelhantes pertencentes ao Complexo Trindade.

A Formação Morro Vermelho, que é o terceiro evento magmático, resultou da manifestação vulcânica originada nas proximidades do Morro Vermelho. É constituída por lavas e rochas piroclásticas de natureza ultrabásica que formam um planalto voltado para o norte, sendo raramente encontrados tufos. A espessura total da Formação ultrapassa 230 m, dos quais a maior parte se caracteriza por lavas.

A Formação Valado, que é o quarto evento vulcânico, é constituída por derrames nefeliníticos e depósitos piroclásticos, encontrados numa faixa relativamente estreita (cerca de 20 m de espessura) na parte norte da ilha, em áreas que vão da Ponta do Valado até a Ponta do Tubarão. Camadas de tufos atribuíveis à mesma Formação são encontradas ao norte da Praia do Príncipe (Fig. 3.2).

O Vulcão do Paredão (evento vulcânico mais recente) representa o que resta de uma cratera de edifício vulcânico situado na extremidade oriental da ilha, que vem sendo destruído rapidamente pela erosão marinha. Esta Formação é composta por materiais piroclásticos (tufos, blocos e bombas) e derrames de lavas ultrabásicas altamente vesiculadas. O cone, cuja altura é de cerca de 200 m, é constituído essencialmente de piroclastos. Outros pequenos centros encontram-se também na área do Morro Vermelho (Fig. 3.2).

Os rochedos de Martin Vaz apresentam uma sucessão de derrames de lavas, diques e “plugs” fonolíticos, ocorrendo também rochas piroclásticas. Cabe ressaltar que Siebel *et al.* (2000) mostram a existência de rochas ultrabásicas pertencentes a esses rochedos, reportando a análise química (elementos maiores, menores e traços) e isotópica de um basanita.

3.3 Aspectos geoquímicos

Estudos baseados em uma quantidade significativa de dados geoquímicos e isotópicos de Sr, Nd e Pb (Hart, 1984; Weaver, 1990; Halliday *et al.*, 1992 e 1995, Marques *et al.*, 1999; Siebel *et al.*, 2000) permitiram investigar as fontes do manto e os processos responsáveis pela gênese das rochas de Trindade e Martin Vaz. Além disso, demonstraram que o magmatismo ocorrido em Trindade foi essencialmente bimodal, sendo abundantes as rochas ultrabásicas e intermediárias (fonólitos). As rochas básicas (SiO_2 entre 45 e 52%) são raramente encontradas e a maioria delas possui xenólitos, de tamanho milimétrico a centimétrico, provenientes das encaixantes ou de cumulos.

Segundo Weaver (1990), as rochas ultrabásicas encontradas em Trindade mostram um acentuado empobrecimento de potássio ($\text{K}_2\text{O} < 1\%$), em comparação com outros elementos traços, o que é compatível com a presença de uma fase residual rica em potássio na fonte mantélica.

Por outro lado, Marques *et al.* (1999), mostraram que existem também rochas ultrabásicas (nefelinitos) caracterizadas por conteúdos mais elevados de K_2O (2 a 3%), sendo as rochas mais primitivas encontradas em Trindade ($\text{MgO} = 10 - 12\%$).

De acordo com esses autores, a evolução das rochas ultrabásicas para fonólitos por cristalização fracionada é um processo possível, mas as diferenças geoquímicas observadas no conjunto das rochas ultrabásicas indicam magmas parentais com diferentes características geoquímicas.

Considerando que os três episódios magmáticos mais jovens são compostos exclusivamente de rochas ultrabásicas (Almeida, 1961) e pelo papel desempenhado pelo processo de cristalização fracionada, Marques *et al.* (1999) sugerem que esses materiais extrusivos vieram de câmaras magmáticas estratificadas, que seriam periodicamente preenchidas com magmas ultrabásicos.

3.4 Amostras analisadas

Neste trabalho foram selecionadas amostras de rochas vulcânicas da Ilha da Trindade abrangendo todas as Formações descritas por Almeida (1961) e um fonólito proveniente de Martin Vaz, petrograficamente semelhante ao datado por Cordani (1970). Do conjunto de 64 amostras investigadas, 56 fazem parte de uma coleção amostrada, em 1991, por pesquisadores do IGc-USP durante uma rápida expedição à ilha, com o navio Boris Petrov. Essas amostras são identificadas com o prefixo 91TR e parte delas foi objeto de estudos anteriores (e.g. Ulbrich *et al.*, 1997; Marques *et al.*, 1999; Santos *et al.*, submetido). As demais amostras (prefixo UCTD) foram estudadas por Cordani (1970) e cedidas pelo CPGeo-USP.

Em função da litologia, estratigrafia e da quantidade de material disponível, as amostras foram analisadas por espectrometria alfa, espectrometria gama natural e ativação neutrônica. A localização das rochas investigadas encontra-se na figura 3.2.

CAPÍTULO 4 - PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

As técnicas tradicionais empregadas para medidas de radioisótopos das séries do U e Th envolvem a contagem das emissões alfa, beta e gama produzidas durante o decaimento radioativo.

Uma vez que os elementos U e Th estão presentes em concentrações em níveis de traços (ppm) na maioria das rochas, técnicas analíticas sensíveis à determinação quantitativa dessa ordem de grandeza devem ser empregadas.

Neste trabalho foram utilizadas as técnicas de espectrometria alfa, espectrometria gama natural e análise por ativação neutrônica.

4.1 Preparação das amostras analisadas

O lote de rochas vulcânicas disponível consistiu de 64 amostras da Ilha da Trindade e 1 fonólito dos Rochedos de Martin Vaz. O processo de preparação das amostras subdividiu-se em britagem, lavagem e secagem, quarteamento, homogeneização e pulverização.

A britagem consistiu na quebra das amostras em fragmentos de até 0,5 cm de diâmetro, utilizando-se, para isso, uma base de ferro e um martelo, devidamente descontaminados. Nesta etapa, tomou-se o cuidado de retirar eventuais pedaços de material alterado, desprezando-os em seguida. Posteriormente, efetuou-se uma lavagem cuidadosa dos fragmentos com água destilada a fim de eliminar o pó que eventualmente poderia possuir alteração ou contaminação.

Para garantir que a quantidade de amostra a ser analisada fosse representativa, utilizou-se um método clássico de homogeneização chamado “técnica da quarteação”. A amostra britada foi espalhada sobre uma folha limpa de papel e dividida em quatro partes, sendo que para análise foram selecionadas as porções diagonalmente opostas. O processo foi repetido até a obtenção de uma quantidade representativa suficiente para as medidas, em porções de 20 a 30 g. O material britado restante foi devidamente guardado em sacos plásticos para análises posteriores.

Para a pulverização das rochas, a escolha do moinho é muito importante, pois se deve levar em conta o tipo de contaminação que pode ser introduzida durante a pulverização da amostra. Neste trabalho, as amostras analisadas foram pulverizadas em moinho de ágata mecânico da marca Fritsch Pulverisette - tipo 02.102 - nº 3667 - 220 V, utilizado apenas para a moagem de amostras com baixas concentrações dos elementos a serem determinados. Após o término da pulverização da massa quarteada utilizou-se ainda, um almofariz e um pistilo de ágata até que o material alcançasse a granulagem inferior a 150 mesh, necessária para o ataque químico. Para garantir isto, o material foi passado em uma peneira de aço inoxidável de 150 mesh. A fim de evitar qualquer tipo de interferência nos resultados obtidos, antes de cada amostra ser pulverizada, o moinho foi descontaminado com uma pequena fração da própria amostra. Após a pulverização, a peneira foi colocada no ultra-som para eliminar os grãos que ficaram presos entre as malhas. Em seguida, o moinho e a peneira foram lavados com água, detergente e álcool etílico técnico.

A última etapa deste processo foi a homogeneização da massa pulverizada, a fim de se garantir que a parcela utilizada nas medidas fosse representativa da amostra em estudo.

4.2 Espectrometria alfa

A espectrometria alfa é uma das técnicas utilizadas para quantificar o desequilíbrio radioativo, já que diversos radioisótopos pertencentes às três séries naturais de decaimento são emissores alfa.

A determinação de isótopos por espectrometria alfa requer um elevado grau de purificação química, ou seja, a separação dos radioisótopos emissores alfa, de outros elementos presentes na matriz das rochas, com rendimentos químicos razoáveis. Este procedimento é necessário para reduzir ao máximo a espessura do alvo a ser contado, já que as partículas alfa apresentam curto alcance por interagir com o meio (Knoll, 1989).

4.2.1 Processamento químico

Em amostras geológicas, em geral, encontram-se presentes diversos radioisótopos de urânio e de tório. Por exemplo, o ^{230}Th ($E = 4,6876 \text{ MeV}$) e o ^{234}U ($E = 4,8227 \text{ MeV}$) emitem partículas alfa com energias muito próximas, impossibilitando a discriminação dos picos dos radioisótopos envolvidos (Fig. 4.1). O mesmo acontece com os isótopos de ^{238}U e ^{232}Th , tornando-se necessário, portanto, separar os isótopos de urânio dos de tório. Esta separação é feita por métodos químicos, pois o comportamento químico e a eficiência de extração destes dois elementos são bastante diferentes.

O procedimento experimental adotado para se efetuar o processamento químico envolveu o ataque e dissolução de amostras, pré-concentração de U e Th, separação e purificação desses elementos, utilizando a técnica de cromatografia de troca iônica e eletrodeposição em discos de aço inoxidável.

4.2.1.1 Traçadores radioativos utilizados

Com o objetivo de determinar a perda de um elemento, que se deseja analisar, durante o processo experimental, bem como testar a metodologia empregada são normalmente utilizados traçadores radioativos.

Um traçador radioativo ideal deve possuir as seguintes características: a) não devem estar presentes nuclídeos que ocorram naturalmente na amostra; b) as energias das partículas alfa dos nuclídeos do traçador devem ser suficientemente diferentes daquelas emitidas pelos nuclídeos presentes na amostra, para uma boa definição dos picos resultantes no espectro alfa; c) não deve haver fracionamento químico entre o traçador e os nuclídeos presentes na amostra; d) se existir mais de um radionuclídeo na solução, a razão de atividades dos nuclídeos do traçador deve ser conhecida precisamente.

Figura 4.1: (a) Espectro alfa teórico mostrando os isótopos de urânio e tório se não ocorrer a separação química (Lalou, 1989); (b) Espectro alfa mostrando os isótopos de urânio e tório da amostra 91TR04, se não ocorrer separação química entre U e Th. Em

ambos os casos, as interferências entre as energias dos diferentes isótopos são claramente observadas.

Os traçadores devem ser acrescentados à amostra no estágio inicial do processo de extração, sendo possível determinar as atividades e, conseqüentemente, as concentrações de urânio e tório através da análise dos picos referentes a estes isótopos nos espectros alfa. Para se obter uma medida com resultados reprodutíveis é necessário que o rendimento químico não seja inferior a 30% (Williams & Gill, 1990).

Para se determinar o rendimento químico do processamento, envolvendo os isótopos de urânio, utilizou-se uma solução contendo os traçadores radioativos ^{232}U - ^{228}Th , em equilíbrio transiente, cedida pelo Instituto de Física da Universidade Federal da Bahia (UFBA). A mistura química contendo o par ^{232}U - ^{228}Th é muito utilizada no estudo dos elementos da série do ^{238}U , pois o ^{232}U tem meia-vida de 72 anos e emite partículas alfa com energia de 5,3203 MeV (Weast, 1988), estando distante da região do espectro pertencente aos picos do ^{238}U e ^{234}U . A determinação da atividade específica média deste traçador foi efetuada conforme descrito no apêndice III. Seu valor corresponde a $0,1456 \pm 0,0042$ Bq/g.

No caso dos isótopos de tório, o traçador radioativo usado foi o ^{229}Th cedido pelo Instituto de Radioproteção e Dosimetria (IRD/CNEN-RJ) e diluído no Laboratório de Análise por Ativação do IPEN/CNEN-SP. O ^{229}Th tem meia vida de 7.340 anos e emite partículas alfa com energias de 4,814 MeV, 4,845 MeV e 4,900 MeV (Weast, 1988). Sua atividade específica corresponde a $1,604 \pm 0,024$ Bq/g.

Nestas determinações foram empregadas quantidades de traçadores de U e Th equivalentes às atividades correspondentes às concentrações normalmente encontradas em silicatos (basaltos e granitos).

4.2.1.2 Ataque e dissolução de amostras

Com o objetivo desenvolver as diversas condições experimentais, foram utilizados padrões geológicos nacionais BB-1 e GB-1 de concentrações conhecidas, ambos fornecidos pelo Instituto de Geociências da UFBA. O padrão BB-1 (basalto:

56,3% de SiO₂), possui $1,42 \pm 0,05$ ppm de urânio e $7,4 \pm 0,2$ ppm de tório, enquanto que o padrão GB-1 (granito: 71,6% de SiO₂), possui $5,8 \pm 0,5$ ppm de urânio e $36,3 \pm 0,9$ ppm de tório (Linhares, 1987; Figueiredo & Marques, 1989). Esses padrões pertencem a tipos litológicos diferentes e possuem, portanto, composição química diversa, permitindo o desenvolvimento de uma metodologia que seja eficiente no tratamento de amostras com diferenças composicionais, como é o caso do presente estudo (rochas ultrabásicas, básicas e intermediárias).

Em cada alíquota de padrão previamente pesada (entre 0,5 g e 1,0 g), foi adicionada uma quantidade conhecida de traçador ²³²U-²²⁸Th (entre 0,02 g e 0,05 g) e ²²⁹Th (entre 0,02 g e 0,04 g). As quantidades utilizadas, tanto de padrão, quanto de traçador, dependeram das concentrações dos elementos a serem analisados, de modo que pelo menos 1 µg de cada um dos elementos de interesse estivesse presente no início do processamento químico.

O ataque ácido para a dissolução das amostras foi efetuado em quatro etapas. A princípio, adicionaram-se 4 mL de ácido fluorídrico (HF) concentrado a cada alíquota de amostra e a solução foi evaporada até a secura na temperatura de 100 °C (procedimento efetuado por 2 vezes). Em seguida, o resíduo foi acrescido da mistura contendo 4 mL de ácido fluorídrico (HF) e 1 mL de ácido nítrico (HNO₃), ambos concentrados. Esta solução permaneceu em estufa por 48 horas, sob a temperatura de 60 °C, e foi evaporada até a secura em uma temperatura de 100 °C (repetido 3 vezes). Na última etapa, o resíduo foi tratado com 5 mL de ácido clorídrico 6N (HCl 6N) permanecendo em estufa por 18 horas. Esta solução foi evaporada até a secura a uma temperatura de 140 °C. Para se ter certeza que os fluoretos insolúveis de elementos maiores, que co-precipitam Th, foram completamente removidos e realizado um tratamento que envolveu a adição de 1 mL de HCl 6N ao resíduo e, imediata evaporação até a secura da solução (Krishnaswami *et al.*, 1984; Rehkämper, 1995). Este processo deve ser repetido pelo menos 5 vezes a uma temperatura de 140 °C.

Em algumas amostras, o ataque ácido foi realizado com a ajuda de dois fornos de microondas, um deles pertencente ao IGc/USP e outro que foi cedido pela Provecto Ltda. e ficou disponível no próprio laboratório de geoquímica do IAG/USP. Foram utilizados os mesmos ácidos conforme descrito anteriormente, porém a

vantagem desta adaptação está na redução do tempo necessário para que a amostra esteja totalmente solubilizada, neste caso, cerca de 2 dias.

4.2.1.3 Pré-concentração de U e Th

O resíduo final foi solubilizado utilizando-se a menor quantidade possível de HCl concentrado (no máximo 25 mL) e algumas gotas de HNO₃ concentrado para facilitar a solubilização, sob temperatura de 100 °C. Após cerca de 30 minutos, a solução deve estar completamente límpida podendo-se então, acrescentar água destilada até completar um volume de 100 mL. Caso a solução ainda esteja turva, deve-se evaporá-la e realizar mais um ciclo completo de ataque ácido.

Após a solubilização, U e Th foram co-precipitados com hidróxidos insolúveis (neste caso, hidróxido de ferro) através da adição de hidróxido de sódio saturado à solução, de modo a impedir a co-precipitação de alumínio. Por fim, separou-se o precipitado por filtração que foi, em seguida, solubilizado com 40 mL de HCl 9N, obtendo-se a solução a ser utilizada na etapa cromatográfica.

4.2.1.4 Separação e purificação de U e Th

A separação e a purificação de U e Th foi efetuada por meio de cromatografia de troca iônica, sendo que o procedimento utilizado foi adaptado do trabalho de Anderson & Fleer (1982). As vantagens do uso desta técnica são: a) praticamente não há limite inferior de concentração do radionuclídeo para que ocorra a separação; b) facilidade na regeneração das resinas em colunas, sendo conseguidas boas separações em colunas relativamente pequenas; c) alta estabilidade das resinas em solução ácida (Camargo, 1994).

Desta maneira, através da utilização desta técnica, pôde-se eliminar a maior parte dos cátions de elementos maiores e menores que interferem na determinação dos radionuclídeos emissores alfa por espectrometria alfa.

4.2.1.4.1 Condicionamento das resinas

Para a etapa cromatográfica foi utilizada a resina AG 1-X8 previamente lavada com água destilada e então decantada, descartando-se as partículas mais finas (procedimento repetido por diversas vezes). Em seguida, uma coluna de vidro de cerca de 10 cm de comprimento e 15 mm de diâmetro foi preenchida com aproximadamente 10 mL desta resina, e no seu topo foi colocado um pouco de lã de vidro para evitar suspensão de partículas.

Normalmente, lava-se a resina com 100 mL de água destilada. E em seguida a resina é condicionada com 40 mL do mesmo ácido que a amostra foi solubilizada, ou seja, amostra e resina devem estar no mesmo meio ácido.

Vale salientar que manteve-se uma vazão de 8 gotas por minuto durante todo o processo de separação por cromatografia de troca iônica, a fim de garantir ao máximo a eficiência para essa troca.

4.2.1.4.2 Separação e purificação do U

A solução obtida após o ataque químico foi percolada na coluna de vidro, que havia sido pré-condicionada com 40 mL de HCl 9N sendo, em seguida, lavada com 3 porções de 10 mL de HCl 9N. Com isso, o urânio permaneceu retido na resina enquanto o tório foi eluído, juntamente com o restante da solução e separado para uma futura purificação. A resina foi lavada com, no máximo, 50 mL de HNO₃ 8N para eliminar o ferro presente, que também ficou retido sob essas condições. Esta separação é muito importante, tendo sido realizado um estudo específico para a eliminação do ferro, sem comprometer a análise de urânio (apêndice IV), pois ele é um forte interferente na etapa de eletrodeposição (Kressin, 1977).

Em seguida, o urânio retido na resina foi eluído com 100 mL de HCl 0,1N, a fim de que se tenha certeza de que todo o urânio foi retirado. A solução contendo U foi evaporada até quase a secura, sob temperatura de aproximadamente 120°C, sendo que a seguir procedeu-se à etapa de eletrodeposição (Santos & Marques, 1997a).

Após o término do processo, a resina foi preparada para o recondicionamento por meio da lavagem com pelo menos 100 mL de H₂O destilada.

4.2.1.4.3 Separação e purificação do Th

No caso da purificação do tório, a solução reservada foi evaporada até quase a secura e acrescida de 40 mL de HNO₃ 8N. Nesta fase, principalmente no padrão BB-1, a solução ficava completamente turva e com coloração branca, exigindo um tratamento adicional. Inicialmente, esta solução foi evaporada até um volume de aproximadamente 20 mL e resfriada completamente. Na sequência, ela foi filtrada utilizando-se um papel de filtro para filtração lenta, e o resíduo lavado com mais 20 mL de HNO₃ 8N. Este procedimento deve ser repetido até que a solução torne-se límpida, tomando-se o cuidado de evitar que o rendimento químico seja comprometido no final do processo. Em seguida, esta solução foi percolada na mesma coluna previamente condicionada com 50 mL de HNO₃ 8N, e então, lavada com 3 porções de 10 mL de HNO₃ 8N. Com isso, o tório ficou retido na resina, enquanto a solução restante, contendo os interferentes (principalmente isótopos de Ra), passou pela coluna e foi descartada. O tório foi eluído, posteriormente, com 100 mL de HCl 1N. Esta solução foi evaporada até quase a secura, numa temperatura de aproximadamente 120°C. Para garantir a ausência de interferentes na solução, foi necessário fazer uma segunda purificação da solução de Th, repetindo o procedimento anterior, a fim de que ele possa ser eletrodepositado com eficiência (Krishnaswami & Sarin, 1976; Anderson & Fleer, 1982; De Regge & Boden, 1984). Em seguida, a solução foi evaporada e utilizada na etapa de eletrodeposição.

4.2.1.4.4 Recondicionamento das resinas

A fim de se evitar a contaminação das amostras com U e Th, que pudessem ficar retidas na coluna após o procedimento completo de separação cromatográfica, realizou-se o recondicionamento das resinas utilizadas.

O procedimento adotado para o condicionamento em coluna, que mostrou ser bastante eficiente, consistiu em lavar inicialmente a resina com 100 mL de água destilada e em seguida passar 50 mL das soluções de NaOH 3M, HNO₃ 6M e HCl 6M, nessa seqüência e intercalando-se 100 mL de água destilada a cada mudança de solução (Camargo, 1994). Ao término, deve-se verificar se o pH da água que está saindo da coluna está entre 5 e 6, caso contrário é necessário passar mais água pela coluna.

4.2.1.5 Eletrodeposição

Após a separação e a purificação dos radioisótopos de urânio e de tório, estes devem ser depositados de forma adequada para contagem por espectrometria alfa.

A eletrodeposição é uma técnica que consiste numa reação de oxi-redução que ocorre durante a passagem de uma corrente elétrica entre dois eletrodos, um cátodo e um ânodo, imersos em um eletrólito. Esta técnica depende do pH da solução, da corrente, da temperatura e do tempo de eletrodeposição (Mertzig, 1978; Vera Tome & Martin Sanchez, 1991). A sua vantagem está em obter-se um depósito compacto, uniforme e fino, minimizando o problema da auto-absorção e garantindo que os espectros alfa apresentem a melhor resolução possível.

A célula de eletrodeposição utilizada (Szeles, 1990), construída no IAG/USP, foi confeccionada com lucite, sendo que o cátodo de latão é a parte inferior da célula (onde os discos são encaixados), e o ânodo, um fio de platina de 1 mm de diâmetro e 10 cm de comprimento. A distância entre os eletrodos é cerca de 1 cm e a área de deposição é em média de 1 cm².

4.2.1.5.1 Eletrodeposição do U

A solução de urânio foi eletrodepositada em disco de aço inoxidável de diâmetro 25 mm e espessura 0,5 mm, com polimento de espelho. O método empregado proposto por Mertzig (1978) utiliza o cloreto de amônio como eletrólito de suporte. A solução contendo urânio deve ser evaporada até quase a secura e

acrescida, num volume de 5 mL, de uma solução saturada de NH_4Cl com pH ajustado no valor 1,1. Efetuou-se a eletrólise por uma hora sob uma densidade de corrente de $1,2 \text{ A/cm}^2$, sendo que um minuto antes de se desligar a fonte de tensão, adicionou-se 1 mL de NH_4OH concentrado para a fixação do depósito (Saiki, 1988). A fonte alfa obtida foi lavada com água destilada e acetona, sendo, em seguida, seca sob luz por 20 minutos.

4.2.1.5.2 Eletrodeposição do Th

A solução de tório foi eletrodepositada em disco de aço inoxidável de diâmetro 25 mm e espessura 0,3 mm, com polimento de espelho. O método empregado foi adaptado do procedimento proposto por Hallstadius (1984), o qual utiliza o ácido sulfúrico como eletrólito de suporte e combina altos rendimentos químicos com bons valores de resolução em energia, na preparação dos alvos radioativos. Inicialmente a solução contendo tório foi evaporada até quase a secura e recuperada em 1 mL de Na_2SO_4 0,3 M. Esta solução foi, então, evaporada à secura numa temperatura de 100°C . Em seguida, adicionaram-se 0,3 mL de H_2SO_4 concentrado ao resíduo agitando o bequer levemente, até efetuar a sua completa dissolução. Para facilitar esta dissolução, o bequer pode ser aquecido por um curto intervalo de tempo, a fim de que praticamente não ocorra evaporação do H_2SO_4 . Acrescentou-se então, a esta solução 5 mL de água destilada e duas gotas de azul de timol. Esta solução foi aquecida, e o pH foi ajustado para um valor entre 2,1 e 2,4 com algumas gotas de NH_4OH concentrado. Esta solução foi, então, transferida para a célula de eletrodeposição. Após esta preparação, o procedimento envolvendo a eletrólise foi o mesmo utilizado na do urânio.

4.2.2 Sistema de detecção

A escolha do detector para a aplicação na espectrometria alfa é feita de acordo com algumas prioridades: a) resolução do detector para altas energias; b) alta

eficiência de contagem para medidas de baixa atividade; c) background (radiação de fundo) baixo; d) a velocidade de resposta.

Os detectores mais usados para a detecção da radiação alfa são os gasosos e os detectores semi-condutores.

Neste trabalho foram utilizados apenas os detectores semicondutores de silício do tipo barreira de superfície (Knoll, 1989; Ivanovich & Murray, 1992). Este tipo de detector é constituído por uma junção de semicondutores e pode ser usado para detectar energias em uma faixa considerável (200 keV a 20 MeV).

Quando se aplica uma polarização reversa, todos os eletrons de condução e as lacunas livres são dirigidas para os respectivos eletrodos, sendo formada uma área de depleção.

O coeficiente de absorção é tal, que todas as partículas que estão sendo medidas são completamente freadas no detector transferindo toda a sua energia, com isso, a amplitude dos impulsos é proporcional à energia das partículas alfa incidentes.

Este tipo de detector apresenta um tempo morto bastante pequeno (aproximadamente 1 ns) e ainda possui grande estabilidade na produção de impulsos, o que ocasiona uma melhor resolução do sistema em comparação à dos cintiladores, contadores proporcionais e câmaras de ionização.

Neste estudo, foi utilizado um espectrômetro alfa da marca ORTEC, modelo 576A, equipado com um detector de silício do tipo barreira de superfície, com 450 mm² de área nominal ativa, operando a uma pressão de aproximadamente 10⁻² mbar. Os dados foram armazenados em uma interface ACE 4K da marca ORTEC e modelo 916A, analisados pelo software Maestro II da EGG & ORTEC. O detector é capaz de obter medidas numa faixa de energia entre 3 e 7 MeV, operando com até 4096 canais.

4.2.2.1 Resolução do espectro alfa

A resolução em energia de um detector representa a capacidade do sistema em diferenciar picos com energia muito próximas. A resolução R, normalmente, é

definida como a largura total à meia altura FWHM (full width at half maximum), mas também pode ser calculada em porcentagem através da equação:

$$R(\%) = \frac{\text{FWHM}}{H_0} \times 100 \quad (4.1)$$

onde R é a resolução do sistema em estudo; FWHM é a largura total à meia altura; H_0 é o canal do centróide do pico.

A resolução, eficiência de contagem e calibração dos dois espectrômetros alfa foram calculadas utilizando-se duas fontes radioativas calibradas, preparadas pelo Instituto de Radioproteção e Dosimetria (IRD/CNEN). As fontes radioativas utilizadas possuem atividades nominais de $110,2 \pm 3,7$ Bq e $414,5 \pm 14,5$ Bq, para os picos de ^{233}U e ^{241}Am , respectivamente. O ^{233}U tem meia-vida de $1,59 \cdot 10^5$ anos e energia 4,8247 MeV no pico mais intenso enquanto que o ^{241}Am tem meia-vida de 432,2 anos e energia de 5,4857 MeV no pico mais intenso (Weast, 1988).

Os valores de resolução obtidos (Tab. 4.1) resultaram da média entre dez medidas independentes, efetuadas ao longo desse trabalho, para os picos do 4,8247 do ^{233}U durante 10 minutos, e do pico de 5,4857 MeV do ^{241}Am durante 5 minutos.

Os resultados obtidos indicam que o sistema encontra-se em condição adequada para o tipo de estudo realizado neste trabalho.

Tabela 4.1: Resolução (R) dos dois espectrômetros alfa utilizando-se fontes calibradas de ^{233}U e do ^{241}Am .

	Câmara A		Câmara B	
Nuclídeo	R (%)	R (keV)	R (%)	R (keV)
^{233}U	$1,52 \pm 0,06$	$26,0 \pm 1,0$	$1,48 \pm 0,04$	$27,2 \pm 0,9$
^{241}Am	$1,16 \pm 0,05$	$26,8 \pm 1,1$	$1,17 \pm 0,03$	$28,6 \pm 0,7$

Os picos de ^{233}U e ^{241}Am foram utilizados como referência para identificar as energias de picos de outros radioisótopos presentes no espectro alfa.

As fontes calibradas foram contadas nas duas câmaras do espectrômetro alfa durante 10 minutos para o pico do ^{233}U e 5 minutos para o pico do ^{241}Am , para cada medida. Vale salientar que foram mantidas as mesmas condições de medida em todas as fontes radioativas contadas, principalmente a mesma distância fonte-detector.

4.2.2.2 Eficiência de contagem do detector

A eficiência dos detectores de partículas alfa devido ao seu volume ativo, é próxima de 100%, ou seja, o detector é capaz de contar tudo o que incidir em seu volume ativo. Porém, nem todas as partículas alfa que incidem no detector caminharão para dentro do volume sensível do mesmo.

A eficiência de contagem refere-se à geometria fonte-detector, e é dada por um fator que representa a fração da radiação total emitida pela fonte radioativa que é registrada pelo detector. Logo, a eficiência de contagem é uma função da área ativa do detector apresentada para a fonte, do tamanho dessa área ativa e da distância entre a fonte e o detector.

Um método simples do cálculo da eficiência de contagem de um sistema de detecção é usar uma fonte calibrada, ou seja, com atividade bem determinada. A equação 4.2 (Ivanovich & Murray, 1992) pode ser utilizada para calcular a eficiência do detector.

$$\varepsilon(\%) = \frac{A_{\text{medida}}}{A_{\text{calibrada}}} \times 100 \quad (4.2)$$

onde A_{medida} é a atividade medida da fonte analisada; $A_{\text{calibrada}}$ é a atividade da fonte calibrada.

A determinação da eficiência das duas câmaras empregadas foi realizada utilizando-se as fontes calibradas de ^{233}U e ^{241}Am , já descritas anteriormente. Foram feitas dez medidas para cada fonte radioativa em intervalos de aproximadamente trinta dias entre uma medida e outra. O tempo de contagem foi de 10 minutos para a fonte de ^{233}U e 5 minutos para a de ^{241}Am . A determinação da área dos picos foi limitada pela região que contém contagens superiores a 1% do valor máximo de cada

pico (Ivanovich & Murray, 1992). Os dados obtidos encontram-se apresentados na tabela 4.2.

Tabela 4.2: Eficiência de contagem dos dois espectrômetros alfa utilizando-se fontes calibradas de ^{233}U e do ^{241}Am .

Nuclídeo	$A_{\text{calibrada}}$ (Bq)	Câmara A		Câmara B	
		A_{medida} (Bq)	E (%)	A_{medida} (Bq)	E (%)
^{233}U	$110,2 \pm 3,7$	$35,5 \pm 1,0$	33 ± 1	$28,0 \pm 0,4$	26 ± 1
^{241}Am	$414,5 \pm 14,5$	$142,2 \pm 0,7$	34 ± 1	$110,0 \pm 10,6$	27 ± 1

Os resultados obtidos, para as duas câmaras utilizadas neste trabalho, mostram que há uma diferença significativa entre as duas câmaras. A eficiência calculada para a câmara A é de $33 \pm 1\%$ e para a câmara B é de $27 \pm 1\%$, sendo concordantes com os valores nominais fornecidos pelo fabricante. As eficiências calculadas foram utilizadas nos cálculos para determinar o rendimento químico do processamento das amostras.

A figura 4.2 mostra a soma dos espectros do ^{233}U (tempo de contagem de 10 minutos) e do ^{241}Am (tempo de contagem de 5 minutos) obtidos nas medidas realizadas para determinação da resolução e eficiência de um dos espectrômetros utilizados (câmara A).

4.2.3 Medidas de atividades e cálculo das concentrações de U e Th

As medidas por espectrometria alfa permitiram determinar as atividades específicas de isótopos radioativos como, ^{238}U , ^{234}U , ^{232}Th e ^{230}Th , e também as concentrações de urânio e tório. Existem, contudo, alguns cuidados que devem ser tomados para se garantir que a taxa de contagem referente ao pico do isótopo estudado não contenha interferências, que prejudicam a determinação da área do espectro alfa.

Figura 4.2: Soma dos espectros alfa do ^{233}U (tempo de contagem 600 s) e ^{241}Am (tempo de contagem 300 s) obtidos nas medidas realizadas para a determinação da resolução e eficiência do espectrômetro alfa (câmara A).

4.2.3.1 Interferências nas medidas

Os cálculos envolvidos na determinação da concentração de U e Th dependem diretamente do espectro alfa da amostra em estudo, porque a taxa de contagem do pico é proporcional à sua atividade e, conseqüentemente, à sua concentração. Um fator muito importante, neste caso, está na averiguação da taxa de contagem da radiação de fundo existente no detector. Devido às baixas concentrações dos elementos envolvidos, foi necessário realizar um controle rigoroso quanto à essa contaminação. Contagens periódicas de pelo menos 7 dias, sem nenhum alvo radioativo, foram realizadas para controlar a contaminação devido principalmente à emissão de partículas alfa do ^{228}Th e de seus produtos de decaimento (Williams *et al.*, 1986). Os valores obtidos nestas medidas (da ordem de 1 contagem por hora nas janelas do ^{238}U , ^{234}U , ^{232}U , ^{232}Th , ^{230}Th e ^{229}Th) são bem inferiores àqueles das contagens obtidas nas medidas dos padrões e amostras analisados neste trabalho e, portanto, não foram efetuadas correções para o fundo radioativo. Cabe ressaltar que

não foram utilizadas as medidas do pico de ^{228}Th e seus respectivos filhos, devido a contaminação do detector nesta região.

Um outro procedimento foi necessário para controlar uma possível contaminação no processamento químico. Para tanto, a cada lote de 6 amostras, foi processado um Branco, que consiste em repetir exatamente todos os passos do procedimento experimental. Nessa alíquota foi adicionado, após a solubilização, cerca de 70 mg de carregador de Fe (equivalente a 10% de Fe_2O_3), cuja quantidade é compatível com as máximas encontradas nas amostras analisadas. As contagens dos Brancos foram iguais às encontradas nas medidas de fundo radioativo, dentro das incertezas analíticas, mostrando, que não houve este tipo de contaminação.

4.2.3.2 Cálculo do Rendimento Químico

Para se determinar o rendimento químico de um dado processamento, é necessário acrescentar traçadores radioativos, de concentração conhecida, no estágio inicial do processo de extração, conforme foi mencionado anteriormente. O rendimento químico ou eficiência de extração do urânio e do tório foram obtidos através da taxa de contagem do ^{232}U e ^{229}Th em seus respectivos espectros alfa. Para que os resultados obtidos fossem considerados confiáveis, efetuou-se um mínimo de 1.000 contagens em cada um dos picos de interesse acarretando um erro de aproximadamente 3% na medida (Ivanovich & Murray, 1992).

O rendimento químico percentual do urânio foi calculado, utilizando-se o traçador de ^{232}U adicionado na amostra. Para o tório, o ^{229}Th foi usado como traçador radioativo. A equação que permitiu determinar o rendimento químico pode ser escrita, genericamente, da seguinte forma:

$$R(\%) = \frac{P_s \cdot 100}{t \cdot \varepsilon \cdot m_s \cdot (A_{\text{esp}})} \quad (4.3)$$

onde R é o rendimento químico do elemento na amostra; P_s é a área do pico de ^{232}U ou ^{229}Th no espectro alfa; t é o tempo de contagem (s); ε é a eficiência do detector (%); m_s é a massa do traçador utilizado; (A_{esp}) é a atividade específica do

traçador (Bq/g).

4.2.3.3 Cálculo da atividade dos isótopos de U e Th

As atividades dos isótopos de U e Th foram determinadas a partir da área líquida, correspondente a cada pico de interesse, após a subtração da respectiva contagem de fundo (quando necessário). Para definir os canais a serem utilizados no cálculo das áreas de integração, foi adotado como critério aqueles que possuíam contagens superiores a 1% do valor máximo de cada pico (Ivanovich & Murray, 1992).

Neste trabalho, a atividade de cada um dos isótopos de interesse de U foi calculada utilizando-se a seguinte equação:

$$A_a \text{ (Bq)} = \frac{P_a \cdot 10^4}{t \cdot \varepsilon \cdot r} \quad (4.4)$$

onde A_a é a atividade de um dado isótopo na amostra (Bq); P_a é a área líquida do pico do isótopo na amostra; r é o rendimento químico referente ao elemento de interesse (%), ε é a eficiência do detector; t é o tempo de contagem.

Os erros associados às medidas individuais dos isótopos de urânio são resultantes da propagação de erros devido à flutuação estatística de contagem nos picos do ^{238}U , ^{234}U , ^{232}U , ^{232}Th , ^{230}Th e ^{229}Th , e às incertezas na massa e atividade dos traçadores.

As razões isotópicas ($^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$) e ($^{230}\text{Th}/^{232}\text{Th}$) foram calculadas a partir da área líquida de cada pico diretamente do espectro alfa. Portanto, os erros na determinação dessas razões estão associados apenas à incerteza das áreas dos picos dos seus respectivos radioisótopos. Por outro lado, a razão isotópica ($^{238}\text{U}/^{232}\text{Th}$) foi determinada através da razão entre as atividades específicas de ^{238}U e ^{232}Th .

4.2.3.4 Cálculo da Concentração de U e Th

As concentrações de urânio e tório foram determinadas através dos seus

respectivos espectros alfa e de acordo com a equação:

$$C(\text{ppm}) = \frac{A_a \cdot M}{m_a \cdot N_A \cdot \lambda} \quad (4.5)$$

onde M é a massa molecular do elemento de interesse; N_A é o número de Avogadro; λ é a constante de decaimento do pai da série em estudo; m_a é a massa da amostra (g); A_a é a atividade de um dado isótopo na amostra (Bq).

4.2.3.5 Precisão e exatidão da metodologia

A grandeza que mede a reprodutibilidade de um método analítico é denominada de precisão, sendo obtida através de réplicas de uma mesma amostra. A precisão dos dados foi determinada por meio de medidas de U e Th em dez alíquotas dos padrões geológicos BB-1 (basalto) e GB-1 (granito), sendo que esses erros englobam tanto as incertezas associadas à metodologia adotada, como também possíveis heterogeneidades das amostras. Foram determinadas as precisões das medidas de concentrações, atividades específicas, razões isotópicas e rendimentos químicos para ambos os padrões.

Os resultados obtidos nessas análises encontram-se nas tabelas 4.3, 4.4 e 4.5, onde verifica-se que as precisões relativas são inferiores a 4% para o urânio e 3% para o tório. A figura 4.3 mostra um espectro alfa referente aos isótopos de urânio obtido para o padrão GB-1 e a figura 4.4 mostra um espectro alfa referente aos isótopos de tório para o padrão BB-1.

Observa-se que pelos resultados obtidos das concentrações de U e Th e das atividades dos radioisótopos de interesse, a metodologia adotada possui ótima reprodutibilidade, com precisão relativa de 4%, em ambos os padrões utilizados.

Conforme descrito no capítulo 1, em rochas ígneas frescas não ocorre o fracionamento entre os isótopos de ^{234}U e ^{238}U . Neste trabalho verifica-se que os resultados estão de acordo com o previsto, sendo $1,03 \pm 0,03$ para o BB-1 e $1,01 \pm 0,03$ para o GB-1. No mesmo capítulo, mostrou-se que para rochas ígneas com idades superiores a 300.000 anos, as razões de atividades ($^{238}\text{U}/^{232}\text{Th}$) e ($^{230}\text{Th}/^{232}\text{Th}$) são

iguais. Os resultados obtidos (Tab. 4.5) estão de acordo com este fato, o que já era esperado, pois o padrão BB-1 é um basalto da Formação Serra Geral, possuindo idade do Cretáceo Inferior e o GB-1 é um granito pré-cambriano da região de Campo Formoso no Estado da Bahia (Linhares & Barbosa, 1982).

Tabela 4.3: Precisão determinada a partir das concentrações e atividades específicas de ^{238}U e ^{232}Th no padrão geológico BB-1 e rendimentos químicos.

n° no lab.	U (ppm)	A(^{238}U) (Bq/g)	R _U (%)	Th (ppm)	A(^{232}Th) (Bq/g)	R _{Th} (%)
BB1	1,40 ± 0,09	0,0173 ± 0,0009	72 ± 3	7,4 ± 0,2	0,0301 ± 0,0007	56 ± 3
BB2	1,42 ± 0,07	0,0176 ± 0,0009	59 ± 2	7,4 ± 0,2	0,0301 ± 0,0007	87 ± 4
BB3	1,46 ± 0,08	0,0180 ± 0,0009	53 ± 2	7,3 ± 0,1	0,0297 ± 0,0012	74 ± 3
BB4	1,45 ± 0,07	0,0179 ± 0,0008	61 ± 2	7,1 ± 0,1	0,0289 ± 0,0012	68 ± 4
BB5	1,40 ± 0,06	0,0173 ± 0,0008	55 ± 2	7,2 ± 0,1	0,0293 ± 0,0012	66 ± 3
BB6	1,37 ± 0,06	0,0170 ± 0,0008	59 ± 2	---	---	---
BB7	1,41 ± 0,06	0,0174 ± 0,0007	74 ± 2	---	---	---
BB8	1,40 ± 0,06	0,0173 ± 0,0007	86 ± 3	---	---	---
BB9	1,42 ± 0,06	0,0175 ± 0,0004	58 ± 2	---	---	---
BB10	1,53 ± 0,08	0,0189 ± 0,0010	67 ± 3	---	---	---
Média ± σ	1,43 ± 0,05	0,0176 ± 0,0006	64 ± 10	7,3 ± 0,1	0,0296 ± 0,0005	68 ± 13
Variação	1,37 – 1,53	0,0170 – 0,0189	53 – 86	7,1 – 7,4	0,0289 – 0,0301	56 – 87
Precisão (%)	3,5	3,5	16,0	1,8	1,8	18,6

σ refere-se ao desvio padrão calculado.

Tabela 4.4: Precisão determinada a partir das concentrações e atividades específicas de ^{238}U e ^{232}Th no padrão geológico GB-1 e rendimentos químicos.

n° no lab.	U (ppm)	A(^{238}U) (Bq/g)	R _U (%)	Th (ppm)	A(^{232}Th) (Bq/g)	R _{Th} (%)
GB1	5,60 ± 0,22	0,0692 ± 0,0029	55 ± 2	36,3 ± 0,9	0,1478 ± 0,0036	60 ± 3
GB2	6,02 ± 0,26	0,0744 ± 0,0032	61 ± 2	36,3 ± 0,9	0,1478 ± 0,0036	88 ± 4
GB3	6,10 ± 0,45	0,0753 ± 0,0033	51 ± 2	35,9 ± 0,7	0,1463 ± 0,0060	83 ± 3
GB4	5,97 ± 0,34	0,0737 ± 0,0042	55 ± 2	37,2 ± 0,7	0,1515 ± 0,0061	77 ± 4
GB5	5,71 ± 0,24	0,0705 ± 0,0030	52 ± 2	34,9 ± 0,7	0,1420 ± 0,0051	78 ± 4
GB6	6,00 ± 0,28	0,0741 ± 0,0033	61 ± 2	---	---	---
GB7	5,73 ± 0,21	0,0707 ± 0,0027	63 ± 2	---	---	---
GB8	5,40 ± 0,23	0,0666 ± 0,0029	65 ± 2	---	---	---
GB9	5,68 ± 0,24	0,0702 ± 0,0029	56 ± 2	---	---	---
GB10	5,96 ± 0,26	0,0736 ± 0,0032	56 ± 2	---	---	---
Média ± σ	5,82 ± 0,23	0,0718 ± 0,0028	58 ± 4	35,7 ± 0,7	0,1471 ± 0,0034	77 ± 11
Variação	5,40 – 6,10	0,0666 – 0,0753	51 – 65	34,9 – 37,2	0,1420 – 0,1515	60 - 88
Precisão (%)	3,9	3,9	6,8	2,3	2,3	13,7

σ refere-se ao desvio padrão calculado.

Tabela 4.5: Precisão das razões de atividades ($^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$), ($^{238}\text{U}/^{232}\text{Th}$) e ($^{230}\text{Th}/^{232}\text{Th}$) para os padrões geológicos BB-1 e GB-1.

Nº no lab.	($^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$)	($^{238}\text{U}/^{232}\text{Th}$)	($^{230}\text{Th}/^{232}\text{Th}$)	nº no lab.	($^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$)	($^{238}\text{U}/^{232}\text{Th}$)	($^{230}\text{Th}/^{232}\text{Th}$)
BB1	1,05 ± 0,04	0,57 ± 0,03	0,60 ± 0,02	GB1	1,01 ± 0,04	0,46 ± 0,02	0,50 ± 0,03
BB2	1,05 ± 0,05	0,55 ± 0,04	0,60 ± 0,02	GB2	1,00 ± 0,04	0,50 ± 0,02	0,52 ± 0,01
BB3	1,06 ± 0,06	0,58 ± 0,03	0,59 ± 0,02	GB3	1,04 ± 0,04	0,52 ± 0,04	0,56 ± 0,03
BB4	1,03 ± 0,05	0,67 ± 0,03	0,61 ± 0,02	GB4	1,05 ± 0,06	0,49 ± 0,03	0,52 ± 0,03
BB5	1,02 ± 0,05	0,61 ± 0,03	0,61 ± 0,02	GB5	1,01 ± 0,04	0,50 ± 0,02	0,48 ± 0,02
BB6	1,04 ± 0,05	---	---	GB6	1,01 ± 0,04	---	---
BB7	0,99 ± 0,04	---	---	GB7	0,99 ± 0,03	---	---
BB8	1,01 ± 0,05	---	---	GB8	1,00 ± 0,04	---	---
BB9	1,05 ± 0,05	---	---	GB9	1,01 ± 0,04	---	---
BB10	0,99 ± 0,05	---	---	GB10	1,00 ± 0,04	---	---
Média ± σ	1,03 ± 0,03	0,60 ± 0,05	0,60 ± 0,01	Média ± σ	1,01 ± 0,03	0,49 ± 0,02	0,52 ± 0,03
Variação	0,99 – 1,06	0,55 – 0,67	0,59 – 0,61	Variação	0,99 – 1,05	0,46 – 0,52	0,48 – 0,56
Precisão	2,8	7,8	1,4	Precisão	2,8	4,4	5,7

σ refere-se ao desvio padrão calculado.

Figura 4.3: Espectro obtido por espectrometria alfa para os isótopos de urânio presentes no padrão geológico GB-1, de concentração $5,8 \pm 0,5$ ppm (Figueiredo & Marques, 1989).

Figura 4.4: Espectro obtido por espectrometria alfa para os isótopos de tório presentes no padrão geológico BB-1, de concentração $7,4 \pm 0,1$ ppm (Figueiredo & Marques, 1989).

A exatidão de um método analítico é determinado pelos erros percentuais em relação aos valores verdadeiros ou recomendados (Helene & Vanin, 1981). Neste trabalho, não foi possível determinar a exatidão desta metodologia, pois as concentrações de U e Th nos padrões geológicos utilizados não são valores recomendados. No entanto, levando em consideração que a ativação neutrônica fornece resultados com alta exatidão (Figueiredo & Marques, 1989), pode-se obter a sua estimativa através da comparação entre as concentrações de U e Th, determinadas pelas duas metodologias através da relação:

$$\omega(\%) = \frac{|\text{valor de referência} - \text{valor medido}|}{\text{valor de referência}} \cdot 100 \quad (4.6)$$

Na tabela 4.6 encontram-se os valores médios (média $\pm$ desvio padrão) de U e Th determinados por espectrometria alfa em dez alíquotas de cada um dos padrões geológicos. Nota-se que as concentrações obtidas são bastante concordantes com os resultados da ativação neutrônica.

Tabela 4.6: Estimativa da exatidão do método de espectrometria alfa na determinação de U e Th (10 medidas) nos padrões BB-1 e GB-1.

	PADRÃO BB-1				
	C _{esperada} (ppm)	C _{medida} (ppm)	At _{esperada} (Bq/g)	At _{medida} (Bq/g)	Exatidão (%)
Urânio	1,42 $\pm$ 0,05	1,43 $\pm$ 0,05	0,0177 $\pm$ 0,0014	0,0176 $\pm$ 0,0006	0,6
Tório	7,4 $\pm$ 0,2	7,3 $\pm$ 0,1	0,0299 $\pm$ 0,0007	0,0296 $\pm$ 0,0005	1,3

	PADRÃO GB-1				
	C _{esperada} (ppm)	C _{medida} (ppm)	At _{esperada} (Bq/g)	At _{medida} (Bq/g)	Exatidão (%)
Urânio	5,8 $\pm$ 0,5	5,82 $\pm$ 0,23	0,0716 $\pm$ 0,0056	0,0718 $\pm$ 0,0028	0,3
Tório	36,3 $\pm$ 0,9	36,1 $\pm$ 0,8	0,1478 $\pm$ 0,0036	0,1471 $\pm$ 0,0034	0,5

4.3 Espectrometria gama natural

A espectrometria gama associada ao método de análise de altura de pulsos, vem sendo utilizada no estudo das condições de desequilíbrio das séries radioativas do ^{238}U , ^{235}U e ^{232}Th em materiais geológicos. A sua grande vantagem em relação à outras técnicas deriva da maior penetração da radiação gama na matéria, sendo um método não destrutivo de análise. Além disso, as atividades de um número grande de radionuclídeos podem ser determinadas simultaneamente. Em contrapartida, a espectrometria gama natural apresenta problemas de sensibilidade quando aplicada na análise de radionuclídeos em amostras com baixas concentrações, ou para as quais se dispõe de massa limitada (Ribeiro *et al.*, 2001)

Para analisar as amostras por espectrometria gama natural, acondicionou-se em caixas plásticas de poliestireno (2,0 cm de altura por 6,5 cm de diâmetro) aproximadamente 110 g de material britado. As caixas foram lacradas com fita isolante e deixadas em repouso por um período mínimo de 45 dias após o fechamento das mesmas. Este período é necessário para que seja restabelecida a condição de equilíbrio radioativo secular, na série do urânio, entre o ^{226}Ra e os seus descendentes de meia vida curta (a meia vida do ^{222}Rn é de 3,38 dias) e entre o ^{228}Th e seus descendentes de meia vida curta, na série do tório.

Embora para a utilização desta técnica seja recomendado que as amostras sejam pulverizadas, isto não foi realizado para preservar as amostras, ao máximo, visando análises futuras, como por exemplo separação de fases minerais.

4.3.1 Sistema de detecção utilizado

As medidas da radiação gama natural foram efetuadas utilizando-se um espectrômetro gama de alta resolução da marca Camberra e modelo GX7020, equipado com um detetor de germânio hiperpuro (HPGe) do tipo coaxial com volume de 252 cm³.

Para obter baixo nível de radiação de fundo, o detetor foi colocado no interior de uma blindagem de chumbo com espessura aproximada de 11 cm, protegendo

assim o detetor e as amostras, durante as medidas, contra a radiação beta, gama e raios-X, de origem ambiental. O detetor de HPGe é mantido refrigerado a 77 K (-196 °C) através de um criostato a nitrogênio líquido (modelo 7500) com 30 litros de capacidade.

O equipamento eletrônico associado ao detetor é composto de uma fonte de alta tensão da marca Camberra (modelo 2100) operando a +4500 V em relação ao potencial da Terra. Acoplado ao detetor está um sistema de amplificação, composto de pré-amplificador e amplificador, que envia os sinais a um microcomputador equipado com uma placa adicional que contém um conversor analógico digital (ADC) e um analisador multicanal com capacidade para distinção de 8192 canais.

O sistema de detecção possui 70% de eficiência e resolução nominal de 2,0 keV para o pico do ^{60}Co com energia de 1332,49 keV.

A análise dos espectros, que foram obtidos na medida das atividades dos emissores gama presentes nas amostras, foi realizada utilizando-se o programa Genie – PC da Camberra. Este programa permite escolher a janela espectral desejada, fornecendo informações sobre o pico. As janelas espectrais selecionadas foram definidas ajustando-se a região de interesse (ROI) de modo que a razão gaussiana fosse a mais próxima de 1 e com o menor desvio padrão possível da área líquida do pico, para cada uma das amostras e dos padrões utilizados.

4.3.2 Interferências na medida da atividade dos radionuclídeos estudados

Diversos são os fatores que podem afetar a medida da atividade dos radionuclídeos presentes na amostra. Um deles, é a taxa de raios gama que atinge o volume sensível do detector, pois depende da atenuação sofrida por estes na própria amostra. Este efeito pode ser eliminado se o padrão e a amostra tiverem a mesma densidade e, portanto, o mesmo grau de atenuação. Uma vez que, não havia quantidade de amostra suficiente para ser pulverizada e preencher completamente o porta amostras para a medida dos raios gama, foram realizados experimentos envolvendo uma amostra britada de concentração conhecida. As concentrações de U e Th foram comparadas com as obtidas por ativação neutônica e os resultados

indicaram que mesmo utilizando material britado, este efeito não prejudicou as medidas efetuadas.

Outro fator que afeta o fluxo de raios gama incidentes no detetor é a geometria fonte-detetor, ou seja, a forma e o tamanho da fonte em relação à área ativa do detetor. Neste trabalho, todas as amostras foram medidas no mesmo tipo de recipiente (caixa plástica), portanto, na mesma geometria, não havendo necessidade de correção para este fator.

Há uma quantidade significativa de radiação sempre presente no ambiente, de modo que mesmo na ausência de uma amostra, qualquer detector de radiação registrará uma certa taxa de contagem. Essa radiação se deve em parte à radioatividade natural das paredes da sala utilizada e em parte dos raios cósmicos. Para a correção desse efeito, um padrão de quartzo em pó (Branco) foi submetido à contagem, e as atividades dos raios gama emitidos referentes a cada pico de interesse foram subtraídas daquelas obtidas na medidas das amostras e padrões.

4.3.3 Preparação de padrões secundários de U e Th

Para a determinação das atividades dos diversos radionuclídeos presentes nas amostras foram preparados, em laboratório, padrões secundários de radioatividade, utilizando-se para isso padrões primários com concentração certificada, fornecidos pelo New Brunswick Laboratory (NBL) do Departamento de Energia dos EUA. O padrão de urânio utilizado foi o NBL#3B, com concentração nominal de $(3,900 \pm 0,005)\%$ de U_3O_8 . O NBL certifica o estado de equilíbrio radioativo secular entre o ^{238}U e ^{226}Ra . O padrão primário de tório (NBL#79A) contém $(1,000 \pm 0,005)\%$ de tório e $(0,040 \pm 0,005)\%$ de urânio natural.

Massas bem determinadas de cada um desses padrões primários foram adicionadas a quantidades, também bem determinadas, de quartzo estéril em pó, sendo essa mistura homogeneizada mecanicamente por 24 horas. Os padrões diluídos foram, em seguida, hermeticamente selados em recipientes de poliestireno rígido, idênticos aos utilizados para armazenar as amostras. As atividades totais desses padrões secundários são de $(61,500 \pm 0,086)$ Bq de ^{238}U , o que corresponde a uma

concentração de urânio de $(49,566 \pm 0,069)$ ppm, e de $(21,98 \pm 0,11)$ Bq de ^{232}Th , correspondendo a uma concentração de $(51,40 \pm 0,25)$ ppm de tório.

Além dos dois padrões secundários de radioatividade, uma alíquota contendo apenas quartzo em pó foi encerrada em um porta amostras (Branco). Esse padrão foi utilizado na determinação da radiação de fundo do laboratório.

As características dos padrões secundários e do Branco são apresentadas na tabela 4.7.

Tabela 4.7: Características dos padrões secundários e Branco utilizados neste estudo.

Padrão secundário	Padrão Primário	Matriz	Massa ($\pm 0,005\text{g}$)	Concentração (ppm)	Atividade Total (Bq)	Atividade Específica (Bq/g)
Urânio	NBL#3B	Quartzo em pó	122,444	$49,566 \pm 0,069$	$61,500 \pm 0,086$	$0,5023 \pm 0,0007$
Tório	NBL#79A	Quartzo em pó	122,359	$51,40 \pm 0,25$	$21,98 \pm 0,11$	$0.1796 \pm 0,0009$
Branco	-	Quartzo em pó	94,710	-	Branco	-

NBL#3B : $3,900 \pm 0,005\%$ de U_3O_8

NBL#79A : $1,000 \pm 0,005\%$ de Th e $0,040 \pm 0,005\%$ de U

4.3.4 Seleção dos picos de interesse

A seleção dos vários picos de absorção total para a identificação e medida de atividade dos radioisótopos naturais das séries do ^{238}U e ^{232}Th , por espectrometria gama, foi realizada de acordo com os seguintes critérios. Os picos foram analisados nos espectros dos padrões e da radiação de fundo e escolheram-se aqueles que apresentam os menores níveis de interferência (raios X e raios gama com energias muito próximas daquela que se deseja medir), baixas taxas de contagem da radiação de fundo na região de interesse e alta intensidade relativa (ou probabilidade de emissão). Os picos escolhidos, bem como suas energias e intensidades relativas estão representados na tabela 4.8.

Tabela 4.8: Radionuclídeos selecionados, energias dos raios gama emitidos e respectivas intensidades (Weast, 1988).

Nuclídeos da série do ^{238}U			Nuclídeos da série do ^{232}Th		
Nuclídeo	Energia (keV)	Intensidade relativa* (%)	Nuclídeo	Energia (keV)	Intensidade relativa* (%)
^{234}Th	63,3	4,8	^{212}Pb	238,6	43,3
^{234}Th	92,3	2,8	^{212}Pb	300,1	3,28
^{235}U	185,7	57,2	^{208}Tl	583,2	84,5
^{226}Ra	186,2	3,59	^{212}Bi	727,3	6,58
^{214}Pb	295,2	19,3	^{208}Tl	860,6	12,42
^{214}Pb	351,9	37,6	^{228}Ac	911,2	26,1
^{214}Bi	609,3	46,1	^{228}Ac	968,9	16,5
^{214}Bi	1120,3	15,1			
^{214}Bi	1764,5	15,4			

*Intensidade relativa: número de fótons gama com uma determinada energia emitidos em cada cem decaimentos sofridos por um radioisótopo.

O ^{238}U emite um fóton gama com 49,6 keV e intensidade relativa de apenas 0,07%, o que normalmente não permite a sua utilização. Por isso, foram utilizados os filhos pertencentes à sua série, sendo que o ^{234}Th é o primeiro produto de decaimento do ^{238}U . Devido à sua meia vida curta (24,1 dias), o ^{234}Th entra em equilíbrio com o ^{238}U em um período da ordem de 5 meses, desde que o sistema permaneça fechado. A atividade do ^{234}Th , nessas condições, fornece a estimativa mais direta da atividade do ^{238}U .

O pico de absorção total do ^{234}Th que foi selecionado é caracterizado por uma energia de 63,3 keV. Esse pico, na realidade, corresponde a uma superposição da emissão gama com 63,3 keV, com a intensidade relativa de 4,8%, do ^{234}Th com a emissão gama do ^{234}Pa , com 63,4 keV. Como o ^{234}Th e o ^{234}Pa estão virtualmente em

equilíbrio radioativo secular (a meia vida do ^{234}Th é de 24,1 dias e a do ^{234}Pa é de 1,18 minutos), o pico de absorção total formado pela superposição dos dois decaimentos pode ser utilizado na determinação da atividade do ^{234}Th . Por outro lado, a atividade do ^{238}U também pode ser estimada indiretamente, a partir da atividade do ^{235}U , desde que se admita que a composição isotópica do urânio natural seja constante.

O isótopo ^{235}U , cuja participação na composição isotópica do urânio natural é de 0,7205%, emite um fóton gama com 185,7 keV e intensidade relativa de 57,2%, que se superpõe ao decaimento gama com 186,2 keV e intensidade relativa de 3,59% do ^{226}Ra . Essa interferência, no entanto, pode ser removida seguindo-se o procedimento descrito em detalhe em Ribeiro (1999), desde que a atividade do ^{226}Ra possa ser determinada de forma independente e com boa precisão.

Os picos de absorção total do ^{214}Pb com 295,2 keV e 351,9 keV de energia e com intensidade relativa de 19,3% e 37,6%, respectivamente, são picos isolados e sem interferências. O mesmo ocorre com os picos de absorção total do ^{214}Bi com 609,3 keV (46,1% de intensidade relativa) e 1.764,5 keV (15,4% de intensidade relativa). Ambos os radioisótopos são produtos do decaimento de meia vida curta do ^{222}Rn que, por sua vez, é o produto do decaimento do ^{226}Ra . Se o confinamento do ^{222}Rn ocorreu por mais de 45 dias no porta amostras, então as atividades do ^{214}Pb e do ^{214}Bi refletem a atividade do ^{226}Ra .

O ^{232}Th é um emissor gama de intensidade muito baixa. Ele emite um fóton com 59,0 keV (0,19% de intensidade relativa) e um fóton com 124 keV e intensidade relativa de 0,04%. Ao contrário do que acontece com o ^{238}U , não existe forma indireta de se estimar a atividade do ^{232}Th por espectrometria gama, uma vez que o seu primeiro produto de decaimento, o ^{228}Ra , é um emissor beta sem atividade gama associada significativa. A atividade do ^{228}Ac só pode ser utilizada como estimativa da atividade do ^{232}Th se for possível, por outros meios, confirmar o equilíbrio secular entre esse isótopo e o ^{228}Ra .

Os picos de absorção total do ^{228}Ac com 911,2 keV (intensidade relativa de 26,1%) e 968,2 (intensidade relativa de 16,5%) são picos bem isolados e livres de interferência. O ^{228}Ac é produto direto do decaimento do ^{228}Ra e como a sua meia

vida de 6,13 horas é muito curta em relação ao ^{228}Ra (5,75 anos), a condição de equilíbrio secular é rapidamente atingida. Uma vez que o ^{228}Ra não é um emissor gama, a atividade ^{228}Ac fornece a estimativa mais direta da atividade daquele isótopo que pode ser obtida por espectrometria gama. Os picos de absorção total do ^{212}Pb , do ^{212}Bi e do ^{208}Tl (listados na tabela 4.8) são isolados e sem interferências significativas. Todos esses isótopos são produtos de decaimento de meia vida muito curta do ^{224}Ra ($T_{1/2} = 3,64$ dias) que, por sua vez, é o produto direto do decaimento do ^{228}Th ($T_{1/2} = 1,91$ anos). Em amostras confinadas por um período mínimo de 45 dias, as atividades do ^{212}Pb , ^{212}Bi e do ^{208}Tl refletem a atividade do ^{228}Th .

4.3.5 Calibração em energia e resolução do espectrômetro

A calibração do espectrômetro gama foi realizada após um período de contagem de 10 horas de uma fonte padrão de óxido de urânio, com atividade de $2,146 \times 10^4$ Bq (0,58 μCi) e picos de energia conhecidos. A região analisada variou de 46,5 a 2118,6 keV. A grande estabilidade do sistema permitiu que fossem realizadas calibrações periódicas, em energia do sistema, a cada 90 dias.

Para verificar a estabilidade do sistema, após o final da medida de cada amostra, foram realizadas contagens com uma fonte radioativa de ^{60}Co , controlando-se a posição do pico de 1332,49 keV.

A resolução para o detetor utilizado, durante o período de aquisição dos dados, foi de 1,43 keV para o pico de 662 keV do ^{137}Cs e de 2,14 keV para o pico do ^{60}Co com energia de 1332,49 keV.

4.3.6 Limites de detecção

A mais baixa concentração que pode ser obtida por um método analítico é definida como o limite de detecção. No caso da espectrometria gama é necessário estabelecer os limites mínimos de contagens, acima do ruído de fundo, que permitam

identificar, com segurança, a presença dos elementos radioativos de interesse para determinar as suas atividades. O problema da determinação dos limites de detecção de um espectrômetro tem sido discutido por diversos autores, por exemplo, Currie (1968), as referências nele citadas, Head (1972), Walford & Gilboy (1972) e recentemente Hurtgen *et al.* (2000).

Neste trabalho utilizou-se essencialmente a metodologia proposta por Currie (1968), que definiu dois níveis de contagem acima da radiação de fundo para se estabelecer, de uma forma dotada de significado estatístico, o nível de detecção de um espectrômetro. O primeiro nível, definido como nível crítico de decisão (L_C), consiste no sinal líquido mínimo acima do valor médio das radiações de fundo para que se possa afirmar, com uma probabilidade (α) de erro pré-estabelecida, que uma contagem bruta observada não seja devida a radiação de fundo. O nível crítico L_C foi determinado utilizando-se a seguinte equação:

$$L_C = K_\alpha \sigma_0 \quad (4.7)$$

onde K_α é a variável normal padronizada correspondente ao nível de significância α e, σ_0 é a variância da contagem do fundo radioativo na respectiva região espectral.

Isto significa que sinais líquidos acima de L_C permitem dizer que a radiação é proveniente de uma fonte diferente do fundo, considerando que existe uma probabilidade máxima de se errar ao fazer esta afirmação. Por outro lado, sinais líquidos abaixo de L_C indicam que não há evidência de que o sinal seja proveniente de uma fonte diferente do fundo. No entanto, não fica estabelecida a probabilidade de se errar ao fazer esta afirmação.

Currie (1968) definiu também o limite de detecção (L_D) como sendo o valor médio mínimo da distribuição de contagens produzidas por uma fonte radioativa diferente do fundo, para o qual a probabilidade de se obter uma contagem abaixo de L_C fosse, no máximo, um valor β pré-estabelecido. O limite de detecção L_D foi determinada por:

$$L_D = k_\beta^2 + 2L_C \quad (4.8)$$

onde K_β é a variável normal padronizada correspondente ao nível de significância β .

Adotou-se os valores para $\alpha = \beta = 0,05$ correspondentes a um nível de confiança de 95%, sendo $K_\alpha = K_\beta = 1,645$ (Currie, 1968). Nos casos em que a estimativa foi menor do que L_D , admitiu-se que a determinação não é confiável, e portanto, o resultado foi rejeitado.

A área líquida dos picos, de cada radionuclídeo analisado, referente à radiação de fundo, padrões secundários e amostras foi integrada por um período de 48 horas.

A aplicação prática do método proposto por Currie (1968) é limitada no sentido de que, quando se estima a área de um pico de absorção total em um espectro isolado, o valor obtido é a única estimativa que se dispõe do valor médio.

A tabela 4.9 apresenta o Nível crítico, Limite de detecção e a Taxa de contagem do fundo radioativo. A Taxa de contagem do fundo radioativo corresponde ao padrão secundário de quartzo em pó (Branco), cujas características encontram-se na tabela 4.7.

4.3.7 Determinação das atividades e concentrações equivalentes de urânio e tório

Como mencionado anteriormente, as atividades do ^{238}U e ^{232}Th não podem ser determinadas diretamente, pois são emissores gama que apresentam intensidades relativas muito baixas. Entretanto, suas atividades podem ser determinadas indiretamente, comparando-se a área dos respectivos picos de absorção total dos seus filhos nos espectros das amostras, com as dos seus correspondentes nos espectros dos padrões secundários de atividade.

Tabela 4.9: Taxa de contagem do fundo radioativo, nível crítico (L_C) e o limite de detecção (L_D) para cada radionuclídeo analisado.

Nuclídeo	Energia (keV)	Taxa de contagem do fundo (contagens/h)	Nível crítico (L_C) (contagens/h)	Limite de detecção (L_D) (contagens/h)
Série de decaimento do ^{238}U				
^{234}Th	63,3	$52,7 \pm 2,8$	59,2	65,6
^{234}Th	92,3	$118,4 \pm 3,0$	125,5	132,6
$^{235}\text{U} + ^{226}\text{Ra}$	186,2	$75,17 \pm 2,6$	81,1	87,1
^{214}Pb	295,2	$19,7 \pm 2,3$	25,0	30,3
^{214}Pb	351,9	$36,6 \pm 3,0$	43,6	50,7
^{214}Bi	609,3	$29,9 \pm 2,0$	34,5	39,2
^{214}Bi	1120,3	$7,2 \pm 2,6$	13,2	19,3
^{214}Bi	1764,5	$11,0 \pm 0,8$	12,8	14,6
Série de decaimento do ^{232}Th				
^{212}Pb	238,6	$72,1 \pm 2,2$	77,2	82,4
^{212}Pb	300,1	$6,4 \pm 2,6$	12,5	18,6
^{208}Tl	583,2	$27,7 \pm 2,3$	33,0	38,3
^{212}Bi	727,3	$4,6 \pm 1,9$	9,1	13,6
^{208}Tl	860,6	$4,0 \pm 1,4$	7,3	10,6
^{228}Ac	911,2	$16,8 \pm 1,3$	19,8	22,9
^{228}Ac	968,9	$8,6 \pm 1,6$	12,4	16,1

A relação entre a área de um pico de absorção total (P) único, isolado e caracterizado por uma energia (E), com a atividade dos nuclídeos que contribuem para a sua formação é dada por (Debertin & Helmer, 1988):

$$P = \sum_{k=1}^n A_k \cdot p_k(E) \cdot \varepsilon(E) \cdot e^{-\lambda_k t} \cdot T \quad (4.9)$$

onde $p_k(E)$ é a probabilidade de emissão de um fóton gama com energia (E) pelo k-ésimo radionuclídeo; $\varepsilon(E)$ é a eficiência absoluta de detecção, que depende da energia, da atenuação da radiação gama na matriz da amostra e da geometria de detecção; λ_k é a constante de decaimento do k-ésimo radionuclídeo; t é o tempo de decaimento da amostra e T é o tempo de contagem.

No caso de picos de absorção formados pelo decaimento de um único nuclídeo e quando o tempo t é muito menor do que a sua meia vida, a equação acima se reduz a:

$$P = A \cdot p(E) \cdot \varepsilon(E) \cdot T \quad (4.10)$$

Se dois ou mais nuclídeos, em equilíbrio radioativo secular, contribuem para a formação de um único pico de absorção total, como no caso do pico com 63,3 keV formado pela superposição dos decaimentos do ^{234}Th e ^{234}Pa , a equação 4.10 permanece válida quando $p(E)$ é substituído pela soma das probabilidades de decaimento.

A atividade de cada nuclídeo (^{234}Th , ^{235}U , ^{228}Ac , ^{214}Pb , ^{214}Bi , ^{212}Pb , ^{212}Bi e ^{208}Tl) presente nas amostras foi determinada comparando-se as áreas de um mesmo pico encontrado na amostra com aquela do padrão, descontando-se a atividade do fundo radioativo (Branco).

Uma vez que as amostras e os padrões foram submetidos à contagem por um período de 48 horas, na mesma geometria de detecção e com atenuações da radiação gama muito semelhantes, a comparação entre as atividades dos padrões (A_p) e das amostras (A_a) foi feita através de expressão:

$$\frac{P_a}{P_p} = \frac{A_a}{A_p} \quad (4.11)$$

onde P_p e P_a são as áreas de um dado pico de absorção total do padrão e da amostra, respectivamente.

Os erros nas determinações das atividades gama dos nuclídeos analisados estão principalmente associados à incerteza na determinação das áreas dos picos nos espectros e nas amostras. A incerteza referente às massas das amostras e dos padrões, bem como a atividade de referência dos padrões secundários analisados, mostraram-se muito pequenas, mas mesmo assim foram consideradas nos cálculos.

A atividade do ^{238}U foi determinada a partir dos picos de absorção total do ^{235}U (185,7 keV) e do ^{234}Th (admitindo-se a condição de equilíbrio radioativo secular com o ^{238}U). Foi considerada a melhor estimativa da atividade do ^{238}U , a média das duas determinações ponderadas pelo inverso das variâncias (Ribeiro, 1999; Ribeiro *et al.*, 2001). A atividade do ^{226}Ra foi estimada a partir das médias das atividades do ^{214}Pb e ^{214}Bi , ponderadas pelo inverso de suas variâncias.

De forma análoga, as atividades do ^{228}Ra e ^{228}Th foram estimadas a partir das médias das atividades dos seus produtos de decaimento de meia vida curta (^{228}Ac e ^{212}Pb , ^{212}Bi e ^{208}Tl , respectivamente), ponderadas pelo inverso das variâncias. No apêndice V encontram-se as expressões utilizadas e o procedimento para a determinação das atividades específicas do ^{238}U , ^{226}Ra , ^{228}Ra e ^{228}Th (Santos *et al.*, submetido).

O desequilíbrio da série do urânio fica evidenciado quando atividades dos isótopos ^{238}U e ^{226}Ra são diferentes. No caso da série do tório, a existência de desequilíbrio radioativo é indicada pela diferença entre as atividades do ^{228}Ra e ^{228}Th .

A figura 4.5 mostra o espectro gama obtido através da medida de uma amostra da ilha (UCTD5), destacando os picos de interesse, utilizados nos cálculos das concentrações equivalentes, em cada uma das séries.

Conhecendo-se a atividade de cada nuclídeo selecionado, foi possível calcular a sua concentração na amostra, de acordo com a equação 4.12.

$$C(\text{ppm}) = \frac{A_p \cdot P_a \cdot M}{P_p \cdot N_A \cdot \lambda \cdot m_a} \quad (4.12)$$

onde C é a concentração do nuclídeo de interesse presente na amostra; A_p é a atividade total do padrão; M é a massa molecular; N_A é o número de Avogadro e λ é

a constante de decaimento; m_a é a massa da amostra; P_p e P_a são as áreas de um dado pico de absorção total do padrão e da amostra, respectivamente.

Figura 4.5: Espectro gama natural obtido na medida de uma das amostras (UCTD5) analisadas neste trabalho, identificando os picos utilizados nos cálculos das atividades específicas de ^{238}U e ^{226}Ra na série do urânio e ^{228}Ac e ^{228}Th na série do tório.

4.3.8 Precisão do método analítico adotado

A precisão relativa dos dados foi determinada através de uma série de medidas, das concentrações equivalentes de ^{238}U e ^{232}Th , realizadas em dez alíquotas de um mesmo dique de tefrito-basanito – SSG3 (amostra britada) da Ilha de São Sebastião (SP), sendo que esse erro engloba tanto as incertezas associadas à metodologia adotada, como também possíveis heterogeneidades das amostras. Os resultados obtidos nessas análises encontram-se na tabela 4.10 e 4.11, onde se verifica que as precisões relativas são de 6,0 para o urânio e 3,2 para o tório, respectivamente.

Tabela 4.10: Concentrações equivalentes e atividades específicas de ^{238}U e ^{226}Ra determinadas para a amostra SSG-3.

Código do laboratório	Massa ($\pm 0,005$ g)	$C_{\text{eq}}^{238}\text{U}$ (ppm)	$A^{238}\text{U}$ (Bq/g)	$C_{\text{eq}}^{226}\text{Ra}$ (ppm)	$A^{226}\text{Ra}$ (Bq/g)
R1	110,140	$2,30 \pm 0,19$	$0,0285 \pm 0,0025$	$2,31 \pm 0,03$	$0,0285 \pm 0,0004$
R2	108,000	$2,28 \pm 0,18$	$0,0282 \pm 0,0021$	$2,23 \pm 0,03$	$0,0275 \pm 0,0004$
R3	116,710	$2,25 \pm 0,18$	$0,0278 \pm 0,0023$	$2,32 \pm 0,03$	$0,0286 \pm 0,0004$
R4	113,740	$2,35 \pm 0,19$	$0,0290 \pm 0,0023$	$2,28 \pm 0,04$	$0,0282 \pm 0,0006$
R5	121,080	$2,31 \pm 0,18$	$0,0285 \pm 0,0020$	$2,37 \pm 0,04$	$0,0293 \pm 0,0006$
R6	118,350	$2,30 \pm 0,19$	$0,0295 \pm 0,0024$	$2,32 \pm 0,03$	$0,0287 \pm 0,0004$
R7	121,780	$2,30 \pm 0,19$	$0,0284 \pm 0,0024$	$2,30 \pm 0,03$	$0,0284 \pm 0,0004$
R8	120,580	$2,24 \pm 0,18$	$0,0276 \pm 0,0023$	$2,38 \pm 0,03$	$0,0294 \pm 0,0004$
R9	115,060	$2,26 \pm 0,18$	$0,0279 \pm 0,0023$	$2,49 \pm 0,03$	$0,0308 \pm 0,0004$
R10	113,060	$2,23 \pm 0,18$	$0,0275 \pm 0,0023$	$2,41 \pm 0,03$	$0,0297 \pm 0,0004$
Média $\pm$ desvio padrão		$2,28 \pm 0,04$	$0,0283 \pm 0,0006$	$2,34 \pm 0,07$	$0,0289 \pm 0,0009$
Variação		2,23 – 2,35	0,0275 – 0,0295	2,23 – 2,49	0,0275 – 0,0308
Precisão relativa		2%	2%	3%	3%

Tabela 4.11: Concentrações equivalentes e atividades específicas de ^{232}Th e ^{228}Th determinadas para a amostra SSG-3.

Código do laboratório	Massa ($\pm 0,005$ g)	$C_{\text{eq}}^{232}\text{Th}^*$ (ppm)	$A^{232}\text{Th}^*$ (Bq/g)	$C_{\text{eq}}^{228}\text{Th}$ (ppm)	$A^{228}\text{Th}$ (Bq/g)
R1	110,140	$3,17 \pm 0,32$	$0,0129 \pm 0,0013$	$3,17 \pm 0,12$	$0,0129 \pm 0,0003$
R2	108,000	$2,87 \pm 0,28$	$0,0117 \pm 0,0012$	$3,17 \pm 0,12$	$0,0129 \pm 0,0005$
R3	116,710	$3,27 \pm 0,27$	$0,0133 \pm 0,0011$	$3,24 \pm 0,10$	$0,0132 \pm 0,0005$
R4	113,740	$3,12 \pm 0,29$	$0,0127 \pm 0,0011$	$3,54 \pm 0,12$	$0,0144 \pm 0,0006$
R5	121,080	$3,07 \pm 0,29$	$0,0125 \pm 0,0012$	$3,64 \pm 0,12$	$0,0148 \pm 0,0006$
R6	118,350	$3,29 \pm 0,27$	$0,0134 \pm 0,0011$	$3,41 \pm 0,12$	$0,0139 \pm 0,0005$
R7	121,780	$3,34 \pm 0,28$	$0,0136 \pm 0,0011$	$3,46 \pm 0,12$	$0,0141 \pm 0,0005$
R8	120,580	$3,34 \pm 0,28$	$0,0136 \pm 0,0012$	$3,71 \pm 0,12$	$0,0151 \pm 0,0005$
R9	115,060	$3,73 \pm 0,27$	$0,0152 \pm 0,0011$	$3,86 \pm 0,13$	$0,0152 \pm 0,0005$
R10	113,060	$3,61 \pm 0,27$	$0,0147 \pm 0,0011$	$3,98 \pm 0,13$	$0,0162 \pm 0,0005$
Média $\pm$ desvio padrão		$3,28 \pm 0,25$	$0,0134 \pm 0,0010$	$3,52 \pm 0,28$	$0,0143 \pm 0,0011$
Variação		$2,87 - 3,73$	$0,0117 - 0,0152$	$3,17 - 3,98$	$0,0129 - 0,0162$
Precisão		8%	8%	8%	8%

*Concentração equivalente e atividade específica do ^{232}Th admitindo o equilíbrio radioativo entre ^{228}Ac e ^{232}Th .

Cabe ressaltar que as medidas das atividades dos picos de energia do ^{212}Pb de 300,1 keV, ^{212}Bi de 727,3 keV e ^{208}Tl de 860,6 keV não foram consideradas nas análises de tório, pois suas taxas de contagens foram inferiores ao limite de determinação (L_D).

As atividades específicas encontradas foram de $(0,0283 \pm 0,0006)\text{Bq/g}$ para o ^{238}U , $(0,0289 \pm 0,0009)\text{Bq/g}$ para o ^{226}Ra , $(0,0134 \pm 0,0010)\text{Bq/g}$ para o ^{232}Th e $(0,0143 \pm 0,0004)\text{Bq/g}$ para o ^{228}Th (Tab. 4.10 e 4.11). Estes erros, que

correspondem a um desvio padrão, englobam tanto as incertezas associadas à metodologia adotada, como também possíveis heterogeneidades das amostras.

4.3.9 Estimativa da exatidão

A exatidão foi estimada através da comparação do valor nominal das atividades específicas de outros padrões secundários de urânio e tório, existentes no laboratório, com seus respectivos valores medidos. Para isto, foram utilizados como referência padrões de U ($49,566 \pm 0,069$ ppm) e Th ($51,40 \pm 0,25$ ppm), os quais foram preparados pela diluição dos padrões primários NBL#3B e NBL#79A em carbonato de cálcio (CaCO_3) e acondicionados em caixas de poliestireno com 9,5 cm de diâmetro e 5 cm de altura (vide 4.3.3).

As características dos padrões secundários de U e Th são mostradas na tabela 4.12. Com base nestes resultados, pôde-se constatar que praticamente não ocorrem desvios entre o valor medido e o nominal. A exatidão foi inferior a 3% para o urânio e 4% para o tório.

Embora estes padrões foram acondicionados em caixas de tamanhos diferentes daquelas das amostras analisadas neste trabalho e, também não apresentam a mesma granulometria (amostras de Trindade foram apenas britadas), os resultados permitem obter uma boa indicação da exatidão da metodologia empregada.

Tabela 4.12: Característica, concentração nominal, atividade específica nominal e atividade medida dos padrões secundários de U e Th utilizados para a obtenção da exatidão da metodologia.

Padrão secundário	Massa ($\pm 0,005\text{g}$)	Concentração nominal (ppm)	Atividade nominal (Bq)	Atividade Específica nominal (Bq/g)	Atividade medida (Bq/g)	Exatidão (%)
LGTCAR01	418,230	$2,363 \pm 0,079$	$12,18 \pm 0,40$	$0,02912 \pm 0,00096$	$0,02969 \pm 0,00019$	2,0
LGTCAR02	399,580	$1,1751 \pm 0,059$	$9,20 \pm 0,31$	$0,02302 \pm 0,00078$	$0,02287 \pm 0,00024$	0,7
LGTCAR03	407,000	$1,125 \pm 0,038$	$5,82 \pm 0,20$	$0,01430 \pm 0,00049$	$0,01429 \pm 0,00021$	0,1
LGTCAR04	406,540	$1,000 \pm 0,012$	$5,211 \pm 0,063$	$0,01282 \pm 0,00015$	$0,01303 \pm 0,00021$	1,6
LGTCAR05	407,450	$0,499 \pm 0,017$	$2,628 \pm 0,088$	$0,00645 \pm 0,00021$	$0,00626 \pm 0,00019$	2,9
LGTCAR08	456,490	$1,00 \pm 0,10$	$2,03 \pm 0,20$	$0,00447 \pm 0,00044$	$0,00429 \pm 0,00042$	4,0
Branco03	432,100	-	Branco	---	---	---

Os padrões LGTCAR01, LGTCAR02, LGTCAR03, LGTCAR04 e LGTCAR05 foram utilizados para a determinação da concentração de urânio, enquanto LGTCAR08 para a determinação da concentração de tório.

4.4 Espectrometria gama induzida

A espectrometria gama induzida foi utilizada como técnica complementar para a obtenção das concentrações de U e Th, já que as vantagens do uso deste método consistem na sua alta sensibilidade e elevada precisão e exatidão na determinação de diversos elementos traços, incluindo U e Th (Figueiredo & Marques, 1989; Figueiredo & Ticianelli, 1999), além de ser uma técnica não destrutiva. A desvantagem é o seu alto custo, pois necessita de um reator nuclear como fonte de nêutrons e técnicos especializados para manusear materiais contendo elevados níveis de radioatividade.

Neste trabalho foram efetuadas irradiações com nêutrons epitérmicos, pois urânio e tório apresentam altas secções de choque para nêutrons nessa faixa de energia (entre 0,1eV e 1MeV). A ativação com nêutrons epitérmicos é conseguida colocando-se a amostra a ser irradiada num invólucro de cádmio que absorve o fluxo de nêutrons térmicos. Desta forma, a maioria dos elementos, com alta secção de choque para nêutrons térmicos, presentes na amostra não é ativada, simplificando o espectro resultante. Os nêutrons térmicos possuem energia mais provável de 0,0258 eV, que é da ordem de grandeza da energia média de agitação térmica na temperatura ambiente (Knoll, 1989).

4.4.1 Princípio do método de ativação neutrônica

Quando um nêutron interage com um núcleo alvo é formado um núcleo composto que permanece num estado excitado durante um intervalo de tempo. A desexcitação do núcleo composto pode ocorrer de diversas formas, dependendo da seção de choque de cada reação nuclear e do nível energético de excitação do núcleo composto. As reações que podem ocorrer, em função das energias dos nêutrons incidentes, são emissão de partículas (por exemplo (n, α), (n,p), (n,2n)) e captura eletrônica (n, γ). A captura eletrônica, na qual ocorre a transformação de um isótopo em outro do mesmo elemento químico, é a forma normalmente empregada na análise por ativação neutrônica de materiais geológicos.

O método de análise por ativação neutrônica baseia-se na formação de isótopos radioativos, por meio de reações nucleares. Isto é, um fluxo de nêutrons incide em uma amostra (ou padrão) provocando reações nucleares e formando isótopos radioativos. Após a irradiação, os raios gama emitidos pelos diversos radioisótopos presentes nas amostras são discriminados e as atividades são medidas e comparadas com aquelas dos padrões. Uma vez que cada radioisótopo possui características próprias como energia, meia-vida e intensidade de radiação, torna-se possível identificá-los. A análise quantitativa desses radioisótopos é feita baseando-se no fato de que a atividade da radiação emitida é diretamente proporcional à quantidade do isótopo presente.

4.4.2 Padrões utilizados

Neste trabalho foram utilizados padrões geológicos internacionais certificados, os quais já se encontram sob a forma de pó (granulometria da ordem de 150 mesh).

Os padrões geológicos escolhidos foram GS-N (granito) e BE-N (basalto) fornecidos pela Association Nationale de la Recherches Technique (ANRT), JB-1 (basalto) fornecido pelo Serviço Geológico Japonês, e BCR-1 (basalto) fornecido pelo United States Geological Survey (USGS), que apresentam características semelhantes às daquelas das amostras analisadas e concentrações bastante distintas dos elementos traços estudados, conforme mostra a tabela 4.13.

Tabela 4.13: Valores das concentrações de U e Th para os diferentes padrões utilizados (GS-N e BE-N: Govindaraju, 1994 e 1995; JB-1 e BCR-1: Govindaraju, 1994).

Elemento\padrão	GS-N	BE-N	JB-1	BCR-1
U (ppm)	7,5	2,4	1,7	1,56
Th (ppm)	41	10,4	9,2	5,98

4.4.3 Irradiação das amostras

Foram preparadas alíquotas de aproximadamente 100 mg dos padrões geológicos internacionais certificados GS-N, JB-1, BE-N e BCR-1 e das amostras pulverizadas, as quais foram em seguida acondicionadas em envelopes de papel alumínio. Os envelopes foram colocados em um invólucro de cádmio com espessura de aproximadamente 1 mm e irradiados simultaneamente no reator de pesquisa IEA-R1 do IPEN-CNEN/SP. Os períodos de irradiação com nêutrons epitérmicos foram de 24 horas, sob um fluxo total de nêutrons da ordem de $10^{12} \text{ n.cm}^{-2}.\text{s}^{-1}$. Depois de irradiados, os padrões e as amostras foram transferidos para cápsulas plásticas e novamente pesados.

Todas as medidas envolvendo o método de análise por ativação neutrônica foram realizadas nos laboratórios da Supervisão de Radioquímica do Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares (IPEN-CNEN/SP).

4.4.4 Sistema de detecção utilizado

As medidas da radiação gama induzida nas amostras foram efetuadas utilizando-se espectrômetro gama da marca Ortec (modelo GMX 20190) equipado com um detector semicondutor de Ge-hiperpuro, que possui a capacidade de discriminar fótons de baixa energia, inferiores a 500 keV, com um alto poder de resolução. O sistema é alimentado por uma fonte de tensão da marca Ortec (modelo 459) operando a - 3000 V. Acoplado ao detector está um sistema de amplificação, composto de pré-amplificador e amplificador da marca Ortec (modelo 672). Os sinais são registrados por um discriminador de altura de pulsos (módulo multicanal ADCAM – 918A da marca Ortec) que opera com 8192 canais. Os espectros gama foram analisados por um software específico disponível na Supervisão de Radioquímica.

O detector utilizado e o pré-amplificador encontram-se no interior de uma blindagem de chumbo revestida internamente por folhas de cádmio e cobre, para reduzir o efeito de espalhamento dos raios gama, e possui cerca de 5 cm de

espessura. O detector opera permanentemente à temperatura do nitrogênio líquido.

O sistema de detecção possui resolução de 2,0 keV para o pico de 1.332,49 keV do ^{60}Co e eficiência nominal de 20%.

4.4.5 Medidas da radiação gama induzida

Esta metodologia foi empregada para a determinação das concentrações (e atividades) do ^{238}U e ^{232}Th . As medidas da radiação gama foram efetuadas em duas etapas, utilizando-se o espectrômetro gama descrito anteriormente.

A primeira contagem, na qual o urânio é determinado, foi realizada cerca de seis dias após o término da ativação, para que os núclídeos de meia vida curta decaíssem, evitando assim, suas interferências no espectro. A radiação gama emitida pelo isótopo radioativo ^{239}Np (energia de 277 keV e meia-vida de 2,35 dias), o qual é produzido na reação: $^{238}_{92}\text{U} + {}^1_0\text{n} \rightarrow {}^{239}_{92}\text{U} \xrightarrow{\beta^-} {}^{239}_{93}\text{Np} \xrightarrow{\beta^-} {}^{239}_{94}\text{Pu} \rightarrow \dots$, foi comparada com a dos padrões utilizados para determinar a concentração de ^{238}U .

No caso do ^{232}Th , as medidas ocorreram 20 dias após a irradiação e o isótopo medido foi o ^{233}Pa , com energia de 312 keV e meia vida de 27 dias, produzido na reação: $^{232}_{90}\text{Th} + {}^1_0\text{n} \rightarrow {}^{233}_{90}\text{Th} \xrightarrow{\beta^-} {}^{233}_{91}\text{Pa} \xrightarrow{\beta^-} {}^{233}_{92}\text{U} \rightarrow \dots$. O tempo de contagem, para ambos os casos, foi de 120 minutos.

Espectros gama típicos, mostrando os picos de absorção total empregados para a determinação das concentrações de U e Th encontram-se apresentados nas figuras 4.6 e 4.7, respectivamente.

4.4.6 Determinação das concentrações de U e Th

As concentrações de U e Th foram obtidas pela comparação das atividades medidas nos padrões e nas amostras, através da expressão:

$$C_a^i = \frac{A_a^i \cdot m_p \cdot e^{\lambda t}}{A_p^i \cdot m_a} \cdot C_p^i \quad (4.13)$$

onde C_a^i é a concentração do elemento i na amostra; C_p^i é a concentração do elemento i no padrão; A_a^i é a atividade do radioisótopo considerado na amostra; A_p^i é a atividade do radioisótopo considerado no padrão; m_a é a massa da amostra analisada; m_p é a massa do padrão utilizado; t é o intervalo de tempo decorrido entre a contagem do padrão e da amostra; λ é a constante de decaimento do radioisótopo considerado.

Cabe ressaltar que a amostra e o padrão são irradiados conjuntamente, para evitar correções quanto ao tempo de ativação e na intensidade do fluxo de nêutrons.

Os erros dessas determinações foram calculados pela reprodutibilidade de 10 medidas do padrão GS-N, sendo de 7,9% para o urânio e 2,4% para o tório. A exatidão referente a metodologia empregada fornece valores de 4% para o urânio e 7% para o tório (Figueiredo & Marques, 1989). Os limites de detecção determinados nas mesmas condições experimentais são de 0,2 ppm para U e 0,1 ppm para tório (A.M.G. Figueiredo, comunicação pessoal). Para a comparação com os dados obtidos por espectrometria alfa e gama natural, as concentrações foram transformadas em atividades, de modo que 1 ppm de U e Th correspondem a 0,0124 Bq e 0,00407 Bq, respectivamente.

Figura 4.6: Espectro gama de uma amostra (91TR10) obtido seis dias após a irradiação com nêutrons epitérmicos, mostrando o pico do ^{239}Np utilizado para a determinação da concentração de urânio.

CAPÍTULO 5 - RESULTADOS OBTIDOS E DISCUSSÕES

5.1 Introdução

Os métodos analíticos utilizados neste trabalho, envolveram a espectrometria alfa, espectrometria gama natural e ativação neutrônica. Será feita a seguir uma comparação entre os resultados das determinações das concentrações de U e Th obtidos pelos três métodos empregados. Também serão apresentados os resultados encontrados no estudo de desequilíbrio na série do ^{238}U , a partir das determinações das atividades específicas de diversos radioisótopos das três séries naturais.

Para o emprego dos métodos analíticos, 64 amostras da Ilha da Trindade e um fonólito de Martin Vaz foram devidamente preparados como descrito anteriormente no capítulo 4. A tabela 5.1 mostra o resultado das análises de elementos maiores e menores determinadas por fluorescência de raios X. Estas medidas foram realizadas na Universidade de Trieste (Itália), conforme metodologia descrita por Bellieni *et al.* (1983), que fornece erros relativos inferiores a 3%.

Para a classificação e nomenclatura foram utilizados os diagramas TAS (Le Bas *et al.*, 1986) e R1-R2 (De La Roche *et al.*, 1980), onde fica evidenciada a natureza fortemente alcalina das amostras em estudo. Estas rochas são representadas por ankaratritos, nefelinitos, basanitos, tefritos, fonotefritos, fonólitos e fonólitos peralcalinos, conforme pode ser observado na figura 5.1. Ressalta-se que parte dessas análises encontra-se publicada em Marques *et al.* (1999). As localizações das amostras de Trindade analisadas encontram-se na figura 2.2.

Estudos petrográficos e geoquímicos recentes (Ulbrich *et al.*, 1997; Marques *et al.*, 1999; Siebel *et al.*, 2000) indicaram, que o magmatismo foi essencialmente de caráter bimodal. As novas determinações de elementos maiores e menores realizadas em 27 outras amostras reforçam o caráter bimodal do magmatismo (Fig. 5.1), distinguindo-se em 2 grupos principais: rochas ultrabásicas ($\text{SiO}_2 < 45\%$) e fonólitos intermediários ($\text{SiO}_2\% > 52\%$). As rochas básicas são muito pouco abundantes, sendo geralmente caracterizadas por apresentarem xenólitos, como por exemplo 91TR26, 91TR36 e 91TR91.

Tabela 5.1: Composição química (%) das amostras da Ilha da Trindade e de Martin Vaz obtida por fluorescência de raios X.

Amostra	Código	SiO₂	TiO₂	Al₂O₃	FeO_t	MnO	MgO	CaO	Na₂O	K₂O	P₂O₅	Classificação	Nomenclatura	IAG
91TR01*	1	41,76	5,12	11,95	14,47	0,20	10,02	11,86	2,94	0,41	1,27	Ultrabásica	Basanito	---
91TR04*	4	42,72	4,60	12,96	12,65	0,17	9,21	11,05	5,07	0,46	1,11	Ultrabásica	Tefrito	---
91TR05	5	42,68	5,05	11,83	13,95	0,20	8,67	11,88	3,91	0,48	1,15	Ultrabásica	Basanito	---
91TR06*	6	52,86	1,28	19,99	4,94	0,15	1,39	4,07	9,04	5,86	0,42	Intermediária	Fonólito peralcalino	1,06
91TR10	10	43,77	4,67	12,18	12,73	0,18	8,76	11,58	4,29	0,47	1,16	Ultrabásica	Basanito	---
91TR11	11	55,00	0,76	21,03	4,16	0,17	0,78	2,74	8,48	6,34	0,20	Intermediária	Fonólito	0,99
91TR12	12	56,33	0,47	21,11	3,00	0,12	0,63	2,02	9,74	6,18	0,11	Intermediária	Fonólito peralcalino	1,08
91TR20	20	53,92	0,89	20,61	4,82	0,19	1,03	4,08	7,12	6,68	0,26	Intermediária	Fonólito	0,92
91TR21	21	54,46	0,64	21,64	3,65	0,13	0,98	2,67	9,19	6,18	0,17	Intermediária	Fonólito peralcalino	1,01
91TR21A	21A	55,33	0,66	21,65	3,67	0,14	0,86	3,69	6,78	6,74	0,18	Intermediária	Fonólito	0,85
91TR23*	23	44,73	4,29	16,05	11,41	0,16	5,56	10,54	5,84	0,26	1,16	Ultrabásica	Tefrito	---
91TR24	24	52,80	1,07	19,77	5,03	0,18	0,67	3,60	10,14	6,13	0,31	Intermediária	Fonólito peralcalino	1,18
91TR26 ^X	26	46,31	3,51	15,65	10,29	0,23	3,43	9,39	5,38	3,90	1,62	Básica	Fonotefrito	---
91TR30A	30A	55,39	0,72	22,28	3,85	0,15	0,84	2,47	7,68	6,12	0,17	Intermediária	Fonólito	0,87
91TR31BA	31A	40,94	4,33	9,50	13,40	0,23	11,33	13,05	3,82	2,18	0,98	Ultrabásica	Nefelinito	---
91TR31BB	31B	41,15	4,19	9,88	13,19	0,23	11,27	13,14	3,64	1,93	1,13	Ultrabásica	Ankaratrito	---
91TR35* ^X	35	52,69	0,74	19,56	3,98	0,16	0,47	2,62	12,97	6,60	0,21	Intermediária	Fonólito peralcalino	1,46

Continuação da Tabela 5.1:

Amostra	Código	SiO₂	TiO₂	Al₂O₃	FeO_t	MnO	MgO	CaO	Na₂O	K₂O	P₂O₅	Classificação	Nomenclatura	IAG
91TR36*. ^x	36	45,35	4,52	15,67	11,20	0,20	5,25	10,06	4,13	2,33	1,29	Básica	Tefrito	---
91TR37*. ^x	37	35,78	6,38	9,17	18,64	0,40	7,83	15,42	1,70	1,55	3,13	Ultrabásica	Ankaratrito	---
91TR38*. ^x	38	52,21	1,80	20,01	6,00	0,17	1,96	4,72	7,23	5,40	0,50	Intermediária	Fonólito	0,89
91TR43	43	54,92	0,73	21,75	4,05	0,16	1,13	4,24	5,83	6,67	0,17	Intermediária	Fonólito	0,77
91TR45*	45	56,08	0,78	21,90	3,97	0,15	1,25	2,87	6,24	6,62	0,14	Intermediária	Fonólito	0,80
91TR46*. ^x	46	42,92	4,58	15,14	13,82	0,26	7,51	8,84	1,09	4,62	1,22	Ultrabásica	Tefrito	---
91TR47	47	54,49	1,21	20,91	4,92	0,15	2,04	4,09	5,51	5,98	0,38	Intermediária	Fonólito	0,74
91TR49*	49	55,76	0,96	20,98	4,13	0,16	0,86	5,30	4,99	6,62	0,24	Intermediária	Traqui-fonólito	---
91TR51*	51	55,48	1,00	20,50	4,30	0,16	1,70	4,20	5,79	6,59	0,28	Intermediária	Fonólito	0,81
91TR54*	54	53,79	0,76	19,85	3,81	0,16	0,70	3,01	11,52	6,20	0,20	Intermediária	Fonólito peralcalino	1,29
91TR58	58	55,38	0,77	21,63	3,88	0,14	1,26	2,77	7,42	6,23	0,20	Intermediária	Fonólito	0,88
91TR67	67	54,08	0,84	21,18	4,51	0,19	1,39	3,75	6,29	7,11	0,23	Intermediária	Fonólito	0,85
91TR71	71	56,46	0,48	23,54	3,46	0,20	1,88	3,06	5,37	5,11	0,08	Intermediária	Traqui-fonolito	---
91TR72	72	54,31	0,80	20,61	4,52	0,19	1,38	3,77	7,38	6,32	0,24	Intermediária	Fonólito	0,92
91TR73*. ^x	73*	40,70	4,87	12,04	14,35	0,27	9,32	11,43	2,88	3,26	0,88	Ultrabásica	Nefelinito	---
91TR75	75	42,36	6,40	10,22	16,57	0,20	8,44	11,24	3,61	0,26	0,53	Ultrabásica	Basanito	---
91TR79	79	43,01	5,96	10,38	15,06	0,18	8,95	10,31	5,01	0,34	0,63	Ultrabásica	Tefrito	---

Continuação da Tabela 5.1:

Amostra	Código	SiO₂	TiO₂	Al₂O₃	FeO_t	MnO	MgO	CaO	Na₂O	K₂O	P₂O₅	Classificação	Nomenclatura	IAG
91TR80	80	41,88	5,04	10,00	13,54	0,19	10,82	11,33	3,59	2,69	0,72	Ultrabásica	Nefelinito	---
91TR81*	81	41,03	3,99	10,46	12,98	0,21	12,28	12,56	3,61	1,78	1,10	Ultrabásica	Ankaratrito	---
91TR82*	82	54,27	0,57	21,14	3,14	0,12	0,37	1,76	12,38	6,10	0,15	Intermediária	Fonólito peralcalino	1,28
91TR83	83	54,73	0,63	21,48	3,62	0,14	0,81	2,50	9,41	6,22	0,16	Intermediária	Fonólito peralcalino	1,03
91TR83A*	83A	44,81	4,12	16,13	10,98	0,15	5,03	10,08	7,21	0,33	1,16	Básica	Fono-tefrito	---
91TR84	84	43,61	4,65	11,31	13,09	0,21	8,84	11,59	4,46	0,91	1,08	Ultrabásica	Tefrito	---
91TR85	85	55,09	0,90	22,00	4,26	0,17	0,91	4,23	6,59	5,15	0,25	Intermediária	Fonólito	0,75
91TR87*	87	43,89	4,35	13,15	12,02	0,17	8,70	10,88	4,98	0,73	1,13	Ultrabásica	Tefrito	---
91TR88	88	56,19	0,69	21,69	3,58	0,13	0,70	2,36	8,04	6,12	0,15	Intermediária	Fonólito	0,92
91TR89	89	55,93	0,66	21,62	3,47	0,12	0,54	2,19	8,75	6,23	0,15	Intermediária	Fonólito	0,98
91TR91 ^x	91	50,70	2,30	18,91	7,46	0,20	3,05	7,03	8,09	1,27	0,67	Básica	Fonotefrito	---
91TR93	93	44,02	4,44	13,17	12,06	0,18	8,37	11,18	4,62	0,66	1,07	Ultrabásica	Tefrito	---
91TR95	95	57,04	0,69	22,51	3,85	0,14	1,06	2,81	5,66	5,55	0,24	Intermediária	Traqui-fonólito	---
91TR97	97	54,76	0,97	21,01	4,20	0,14	1,15	3,40	7,73	6,05	0,25	Intermediária	Fonólito	0,92
91TR97A ^x	97A	43,27	5,39	12,63	13,04	0,21	6,08	11,89	4,68	1,31	1,23	Ultrabásica	Tefrito	---
91TR98	98	54,95	0,74	21,02	4,04	0,16	1,05	2,68	8,55	6,28	0,20	Intermediária	Fonólito	0,99
91TR101A	101A	40,83	4,15	9,59	12,49	0,22	11,82	13,06	4,28	2,43	0,88	Ultrabásica	Nefelinito	---

Continuação da Tabela 5.1

Amostra	Código	SiO ₂	TiO ₂	Al ₂ O ₃	FeO _t	MnO	MgO	CaO	Na ₂ O	K ₂ O	P ₂ O ₅	Classificação	Nomenclatura	IAG
91T107*, ^X	107	43,74	4,68	13,95	11,70	0,19	7,45	11,49	2,81	2,50	1,49	Ultrabásica	Basanito	---
91TR108 ^X	108	42,40	5,39	12,46	14,80	0,28	7,83	10,78	1,41	3,78	0,60	Ultrabásica	Basanito	---
91TR109 ^X	109	36,53	7,43	8,18	18,79	0,29	7,25	15,62	1,17	1,87	2,64	Ultrabásica	Ankaratrito	---
91TR115 ^X	115	55,09	0,75	21,49	3,74	0,15	0,62	3,04	8,71	5,88	0,17	Intermediária	Fonólito	0,96
7A	7A	56,76	0,46	22,05	3,09	0,13	0,94	2,09	7,89	6,16	0,15	Intermediária	Fonólito	0,89
UCTD5	TD5	40,86	5,05	9,89	13,72	0,20	10,38	12,41	3,20	2,90	0,72	Ultrabásica	Nefelinito	---
UCTD7*	TD7	47,29	1,49	18,10	6,33	0,23	1,76	7,30	11,24	5,57	0,69	Básica	Fonólito**	---
UCTD14*	TD14	45,74	4,18	15,09	10,61	0,18	4,74	10,70	3,92	3,86	0,98	Básica	Tefrito	---
UCTD16*	TD16	54,84	0,51	20,18	3,37	0,18	1,14	2,61	11,61	5,44	0,12	Intermediária	Fonólito peralcalino	1,24
UCTD25*	TD25	52,01	1,07	18,24	4,79	0,20	0,77	4,06	12,75	5,76	0,35	Intermediária	Fonólito peralcalino	1,49
UCTD28*	TD28	54,57	1,00	20,69	4,69	0,17	1,30	3,71	7,49	6,04	0,34	Intermediária	Fonólito	0,91
UCTD29*	TD29	54,05	0,97	20,04	3,98	0,13	1,12	3,08	10,35	6,01	0,27	Intermediária	Fonólito peralcalino	1,18
UCTD32*	TD32	54,59	0,84	20,13	4,26	0,17	0,95	3,80	8,54	6,50	0,22	Intermediária	Fonólito peralcalino	1,05
91MV2	MV2	55,52	0,47	21,24	3,36	0,15	0,77	1,99	10,41	5,72	0,07	Intermediária	Fonólito peralcalino	1,10

*Dados inéditos; os demais dados estão publicados em Marques *et al.* (1999). Óxidos normalizados a 100%, excluindo-se os voláteis, com ferro total expresso em FeO_t. Nomenclatura da rochas de acordo com De La Roche *et al.* (1980) e classificação química de acordo com Le Bas *et al.* (1986). (X) amostras que contêm xenólitos. IAG: índice agpaítico (em proporções moleculares) calculado por $((\text{Na}_2\text{O} + \text{K}_2\text{O})/\text{Al}_2\text{O}_3)$ utilizado para classificar um fonólito como peralcalino quando $\text{IAG} > 1,00$. ** Classificação petrográfica (Cordani, 1970).

Figura 5.1: Diagrama TAS (Le Bas *et al.*, 1986) de classificação química e Diagrama R1-R2 (De La Roche *et al.*, 1980) de nomenclatura das amostras analisadas por fluorescência de raios X; $R1 = 4\text{Si} - 11(\text{Na} + \text{K}) - 2(\text{Fe} + \text{Ti})$ (em milicactions); $R2 = 6\text{Ca} + 2\text{Mg} + \text{Al}$ (em milicactions); Legenda: triângulo = rochas ultrabásicas, cruz = rochas básicas, círculo = rochas intermediárias, estrela = Martin Vaz.

5.2 Determinação das concentrações de U e Th por ativação neutrônica

Devido ao fato da ativação neutrônica ser uma técnica bem estabelecida e apresentar resultados com bons níveis de precisão e exatidão, esta será tomada, como referência para a comparação dos valores obtidos pelas outras duas metodologias empregadas (espectrometria alfa e gama natural).

A tabela 5.2 apresenta os resultados das determinações de U e Th obtidas por ativação neutrônica para as 64 amostras analisadas neste trabalho. As concentrações de urânio variam de $0,60 \pm 0,05$ ppm a 14 ± 1 ppm, enquanto que as concentrações de tório variam de $2,8 \pm 0,07$ ppm a $33,9 \pm 0,8$ ppm, conforme pode ser observado na figura 5.2.

Figura 5.2: Concentrações de U e Th (ppm) obtidas por ativação neutrônica. Símbolos: triângulo = rochas ultrabásicas, cruz = rochas básicas, círculo = rochas intermediárias, estrela = Martin Vaz. No destaque são mostradas apenas algumas rochas ultrabásicas.

Tabela 5.2: Concentrações de U e Th obtidas por ativação neutrônica para as amostras de Trindade e Martin Vaz.

Amostra	U (ppm)	Th (ppm)	Amostra	U (ppm)	Th (ppm)
91TR01	$1,5 \pm 0,1$	$6,4 \pm 0,2$	91TR79	$0,63 \pm 0,05$	$2,80 \pm 0,07$
91TR04	$1,4 \pm 0,1$	$5,6 \pm 0,1$	91TR80	$1,04 \pm 0,08$	$4,6 \pm 0,1$
91TR05	$1,07 \pm 0,08$	$5,9 \pm 0,1$	91TR81	$2,4 \pm 0,2$	$10,0 \pm 0,2$
91TR06	$5,8 \pm 0,5$	$19,13 \pm 0,5$	91TR82	$7,4 \pm 0,6$	$23,3 \pm 0,6$
91TR10	$1,3 \pm 0,1$	$6,1 \pm 0,2$	91TR83	$7,1 \pm 0,6$	$22,6 \pm 0,6$
91TR11	$6,2 \pm 0,5$	$30,3 \pm 0,7$	91TR83A	$1,17 \pm 0,09$	$6,3 \pm 0,2$
91TR12	$7,8 \pm 0,6$	$25,9 \pm 0,6$	91TR84	$11,2 \pm 0,9$	$7,4 \pm 0,2$
91TR20	$7,8 \pm 0,6$	$23,8 \pm 0,6$	91TR85	18 ± 1	$21,8 \pm 0,5$
91TR21	$6,0 \pm 0,5$	$22,5 \pm 0,6$	91TR87	$1,6 \pm 0,1$	$6,2 \pm 0,2$
91TR21A	$7,7 \pm 0,6$	$22,4 \pm 0,6$	91TR88	$7,4 \pm 0,6$	$11,4 \pm 0,3$
91TR23	$1,15 \pm 0,09$	$7,4 \pm 0,2$	91TR89	$6,7 \pm 0,5$	$20,7 \pm 0,5$
91TR24	$8,2 \pm 0,6$	$24,5 \pm 0,6$	91TR91	$6,7 \pm 0,5$	$15,1 \pm 0,4$
91TR26	$3,8 \pm 0,3$	$13,9 \pm 0,3$	91TR93	$1,9 \pm 0,2$	$6,0 \pm 0,2$
91TR30A	$6,4 \pm 0,5$	$27,0 \pm 0,7$	91TR95	$4,3 \pm 0,3$	$22,5 \pm 0,6$
91TR31BA	$2,1 \pm 0,2$	$10,1 \pm 0,3$	91TR97	$7,0 \pm 0,6$	$20,0 \pm 0,5$
91TR31BB	$2,5 \pm 0,2$	$10,0 \pm 0,2$	91TR97A	$4,9 \pm 0,4$	$11,5 \pm 0,3$
91TR35	$8,1 \pm 0,6$	$26,2 \pm 0,6$	91TR98	$9,8 \pm 0,8$	$26,5 \pm 0,7$
91TR36	$3,0 \pm 0,2$	$9,6 \pm 0,2$	91TR101A	$2,6 \pm 0,2$	$9,8 \pm 0,2$
91TR37	$4,7 \pm 0,4$	$12,3 \pm 0,3$	91TR107	$1,8 \pm 0,1$	$8,9 \pm 0,2$
91TR38	$5,5 \pm 0,4$	$18,2 \pm 0,4$	91TR108	$3,6 \pm 0,3$	$6,0 \pm 0,2$
91TR43	$11,6 \pm 0,9$	$28,1 \pm 0,7$	91TR109	$2,0 \pm 0,2$	$8,0 \pm 0,2$
91TR45	$1,4 \pm 0,1$	$20,9 \pm 0,5$	91TR115	$11,2 \pm 0,9$	$17,6 \pm 0,4$
91TR46	$2,1 \pm 0,2$	$10,3 \pm 0,3$	7A	$4,9 \pm 0,4$	$27,3 \pm 0,7$
91TR47	$1,3 \pm 0,1$	$17,6 \pm 0,4$	UCTD5	$1,6 \pm 0,1$	$6,8 \pm 0,2$
91TR49	$4,2 \pm 0,3$	$18,8 \pm 0,5$	UCTD7	$9,4 \pm 0,7$	$28,3 \pm 0,7$
91TR51	$2,1 \pm 0,2$	$19,3 \pm 0,4$	UCTD14	$4,5 \pm 0,4$	$10,9 \pm 0,3$
91TR54	$8,1 \pm 0,6$	$28,0 \pm 0,7$	UCTD16	14 ± 1	42 ± 1
91TR58	$1,9 \pm 0,2$	$20,4 \pm 0,5$	UCTD25	$10,6 \pm 0,8$	$36,3 \pm 0,9$
91TR67	$3,6 \pm 0,3$	$21,6 \pm 0,5$	UCTD28	$8,5 \pm 0,7$	$26,6 \pm 0,7$
91TR71	$4,7 \pm 0,4$	$36,0 \pm 0,9$	UCTD29	$6,9 \pm 0,5$	$19,6 \pm 0,5$
91TR72	$6,4 \pm 0,5$	$22,1 \pm 0,5$	UCTD32	$5,5 \pm 0,4$	$28,6 \pm 0,7$
91TR73	$3,4 \pm 0,3$	$6,0 \pm 0,2$	91MV2	$11,0 \pm 0,9$	$33,9 \pm 0,8$
91TR75	$0,72 \pm 0,06$	$2,89 \pm 0,07$			

5.3 Resultados obtidos por espectrometria gama natural

Vinte e quatro amostras, que possuíam massa suficiente para encher completamente as caixas utilizadas neste estudo, foram analisadas por espectrometria gama natural de acordo com o procedimento descrito no capítulo 4. Com isso, as atividades específicas de ^{238}U , ^{226}Ra , ^{228}Ra e ^{228}Th foram determinadas e comparadas.

5.3.1 Determinação das atividades específicas de ^{238}U e ^{232}Th

As atividades específicas de ^{238}U e ^{232}Th obtidas por espectrometria gama natural (admitindo o equilíbrio radioativo entre ^{228}Ac e ^{232}Th) e por ativação neutrônica, são mostradas na tabela 5.3. Uma vez que para uma investigação quantitativa da condição de equilíbrio utiliza-se a atividade dos radionuclídeos de interesse, as concentrações (obtidas por ativação neutrônica) foram transformadas em atividades, de modo que 1 ppm de U e Th correspondem a 0,0124 Bq e 0,00407 Bq, respectivamente, conforme mencionado anteriormente.

Os dados obtidos na análise de urânio (através dos radioisótopos ^{235}U e ^{234}Th) e tório (através do ^{228}Ac) por espectrometria gama natural mostram uma ótima concordância com aqueles determinados por ativação neutrônica, como pode ser observado na tabela 5.3. Do ponto de vista estatístico, os resultados obtidos pelas duas técnicas analíticas são iguais, conforme indicado pelos ajustes da reta de correlação (Willianson, 1968), que leva em consideração os erros experimentais associados a cada medida e possibilita efetuar as correções necessárias quando detectadas diferenças sistemáticas.

Os ajustes dos dados por regressão linear fornecem valores de $1,00 \pm 0,06$ e $-0,001 \pm 0,002$ para os coeficientes angular e linear, respectivamente, sendo o coeficiente de correlação igual a 0,995 para o ^{238}U (Fig. 5.3). No caso do ^{232}Th , obteve-se os valores de $1,01 \pm 0,01$ e $-0,0012 \pm 0,0006$ para os coeficientes angular e linear, respectivamente, sendo o coeficiente de correlação igual a 0,999 (Fig. 5.4).

Os resultados indicam, portanto, a inexistência de diferenças sistemáticas entre as duas metodologias.

Para confirmar essa indicação foi também aplicado o teste estatístico de Diferenças entre Resultados (Atalla, 1978) que se baseia na distribuição t de Student. Neste teste, a comparação é efetuada por meio da análise de resultados determinados em dois conjuntos de medidas, obtidas por metodologias distintas. Para a aplicação dos métodos são calculados os valores de t , os quais são comparados com os valores tabelados, para um nível de confiança pré-estabelecido e N número de determinações ($N - 1$ graus de liberdade). A igualdade dos resultados obtidos pelos dois métodos, será aceita quando $t_{\text{observado}}$ for menor que t_{tabelado} . O valor tabelado de t , para um nível de confiança de 99,9% é de 3,792 para 23 determinações (22 graus de liberdade). O valor de t calculado para a atividade específica do ^{238}U foi de 0,835 e para o de ^{232}Th foi de 0,831, mostrando que em ambos os casos, essas atividades são estatisticamente iguais.

Uma vez que não foram observadas diferenças sistemáticas entre as duas metodologias na determinação de U e Th e considerando-se que a técnica de ativação neutrônica fornece, comprovadamente, resultados com elevada exatidão (Figueiredo & Marques, 1989; Figueiredo & Ticcianelli, 1999), isso indica que os dados obtidos por espectrometria gama também possuem essa mesma característica. A boa qualidade dos resultados obtidos por espectrometria gama natural já havia sido verificada no estudo da estimativa da exatidão, obtida nas contagens dos padrões secundários com matriz de carbonato de cálcio, conforme visto no item 4.3.9.

Tabela 5.3: Atividades específicas de ^{238}U , ^{234}U , ^{226}Ra , ^{232}Th , ^{230}Th e ^{228}Th das amostras da Ilha da Trindade e de Martin Vaz determinadas por espectrometria alfa, espectrometria gama natural e ativação neutrônica.

	ATIVAÇÃO NEUTRÔNICA		ESPECTROMETRIA GAMA NATURAL				ESPECTROMETRIA ALFA		
Amostra	^{238}U (Bq/g)	^{232}Th (Bq/g)	^{238}U (Bq/g)	^{226}Ra (Bq/g)	^{232}Th (Bq/g)	^{228}Th (Bq/g)	^{238}U (Bq/g)	^{234}U (Bq/g)	^{230}Th (Bq/g)
91TR01	$0,018 \pm 0,001$	$0,0258 \pm 0,0006$	---	---	---	---	$0,0181 \pm 0,0005$	$0,0181 \pm 0,0005$	$0,0210 \pm 0,0006$
91TR04	$0,017 \pm 0,001$	$0,0227 \pm 0,0006$	---	---	---	---	$0,0169 \pm 0,0005$	$0,0169 \pm 0,0005$	$0,0189 \pm 0,0006$
91TR05	$0,013 \pm 0,001$	$0,0226 \pm 0,0006$	$0,013 \pm 0,004$	$0,0102 \pm 0,0004$	$0,0218 \pm 0,0005$	$0,0211 \pm 0,0005$	$0,0126 \pm 0,0004$	$0,0125 \pm 0,0004$	$0,0165 \pm 0,0005$
91TR06	$0,072 \pm 0,006$	$0,078 \pm 0,002$	---	---	---	---	$0,072 \pm 0,002$	$0,073 \pm 0,002$	---
91TR10	$0,016 \pm 0,001$	$0,0221 \pm 0,0006$	$0,014 \pm 0,003$	$0,0133 \pm 0,0002$	$0,0212 \pm 0,0005$	$0,0211 \pm 0,0005$	$0,0155 \pm 0,0005$	$0,0155 \pm 0,0005$	$0,0193 \pm 0,0006$
91TR11	$0,076 \pm 0,006$	$0,115 \pm 0,003$	$0,07 \pm 0,01$	$0,0721 \pm 0,0003$	$0,117 \pm 0,003$	$0,117 \pm 0,003$	$0,075 \pm 0,003$	$0,074 \pm 0,003$	---
91TR20	$0,084 \pm 0,007$	$0,093 \pm 0,002$	$0,086 \pm 0,005$	$0,0837 \pm 0,0003$	$0,092 \pm 0,002$	$0,092 \pm 0,002$	---	---	---
91TR21	$0,074 \pm 0,005$	$0,076 \pm 0,002$	$0,076 \pm 0,009$	$0,0716 \pm 0,0003$	$0,075 \pm 0,002$	$0,075 \pm 0,002$	---	---	---
91TR21A	$0,094 \pm 0,008$	$0,091 \pm 0,002$	$0,10 \pm 0,01$	$0,1014 \pm 0,0004$	$0,090 \pm 0,002$	$0,092 \pm 0,002$	$0,100 \pm 0,003$	$0,100 \pm 0,003$	---
91TR23	$0,014 \pm 0,001$	$0,0302 \pm 0,0007$	---	---	---	---	$0,0137 \pm 0,0004$	$0,0133 \pm 0,0004$	$0,0190 \pm 0,0006$
91TR24	$0,101 \pm 0,008$	$0,100 \pm 0,002$	$0,11 \pm 0,01$	$0,1048 \pm 0,0004$	$0,097 \pm 0,002$	$0,097 \pm 0,002$	---	---	---
91TR26	$0,046 \pm 0,003$	$0,049 \pm 0,001$	$0,04 \pm 0,01$	$0,0495 \pm 0,0003$	$0,049 \pm 0,001$	$0,049 \pm 0,001$	$0,048 \pm 0,002$	$0,047 \pm 0,002$	---
91TR30A	$0,079 \pm 0,006$	$0,100 \pm 0,002$	$0,082 \pm 0,002$	$0,0848 \pm 0,0003$	$0,096 \pm 0,002$	$0,094 \pm 0,002$	$0,084 \pm 0,003$	$0,082 \pm 0,003$	---
91TR31BA	$0,026 \pm 0,002$	$0,041 \pm 0,001$	---	---	---	---	$0,030 \pm 0,001$	$0,030 \pm 0,001$	$0,035 \pm 0,001$

Continuação da Tabela 5.3:

	ATIVACÃO NEUTRÔNICA		ESPECTROMETRIA GAMA NATURAL				ESPECTROMETRIA ALFA		
Amostra	^{238}U (Bq/g)	^{232}Th (Bq/g)	^{238}U (Bq/g)	^{226}Ra (Bq/g)	^{232}Th (Bq/g)	^{228}Th (Bq/g)	^{238}U (Bq/g)	^{234}U (Bq/g)	^{230}Th (Bq/g)
91TR31BB	$0,031 \pm 0,003$	$0,041 \pm 0,001$	$0,031 \pm 0,007$	$0,0321 \pm 0,0005$	$0,039 \pm 0,001$	$0,0375 \pm 0,0009$	$0,035 \pm 0,001$	$0,035 \pm 0,001$	$0,038 \pm 0,001$
91TR35	$0,099 \pm 0,008$	$0,107 \pm 0,003$	---	---	---	---	---	---	---
91TR36	$0,037 \pm 0,003$	$0,039 \pm 0,001$	---	---	---	---	$0,039 \pm 0,001$	$0,038 \pm 0,001$	$0,041 \pm 0,002$
91TR37	$0,058 \pm 0,005$	$0,050 \pm 0,001$	---	---	---	---	$0,057 \pm 0,002$	$0,059 \pm 0,002$	---
91TR38	$0,068 \pm 0,005$	$0,074 \pm 0,002$	---	---	---	---	---	---	---
91TR43	$0,14 \pm 0,01$	$0,114 \pm 0,003$	---	---	---	---	---	---	---
91TR45	$0,017 \pm 0,001$	$0,085 \pm 0,002$	---	---	---	---	---	---	---
91TR46	$0,026 \pm 0,002$	$0,042 \pm 0,001$	---	---	---	---	$0,0244 \pm 0,0008$	$0,0239 \pm 0,0008$	---
91TR47	$0,015 \pm 0,001$	$0,0800 \pm 0,002$	$0,014 \pm 0,006$	$0,0148 \pm 0,0005$	$0,079 \pm 0,002$	$0,080 \pm 0,002$	$0,0153 \pm 0,0005$	$0,0153 \pm 0,0005$	---
91TR51	$0,026 \pm 0,002$	$0,079 \pm 0,002$	---	---	---	---	---	---	---
91TR54	$0,100 \pm 0,008$	$0,114 \pm 0,003$	---	---	---	---	---	---	---
91TR58	$0,019 \pm 0,002$	$0,083 \pm 0,002$	$0,019 \pm 0,007$	$0,0209 \pm 0,0005$	$0,084 \pm 0,002$	$0,083 \pm 0,002$	$0,0231 \pm 0,0008$	$0,0247 \pm 0,0009$	$0,0241 \pm 0,0008$
91TR67	$0,044 \pm 0,004$	$0,088 \pm 0,002$	$0,047 \pm 0,01$	$0,0431 \pm 0,0007$	$0,090 \pm 0,002$	$0,091 \pm 0,002$	---	---	---
91TR71	$0,058 \pm 0,005$	$0,147 \pm 0,004$	---	---	---	---	$0,057 \pm 0,002$	$0,055 \pm 0,002$	$0,059 \pm 0,002$

Continuação da Tabela 5.3:

	ATIVAÇÃO NEUTRÔNICA		ESPECTROMETRIA GAMA NATURAL				ESPECTROMETRIA ALFA		
Amostra	^{238}U (Bq/g)	^{232}Th (Bq/g)	^{238}U (Bq/g)	^{226}Ra (Bq/g)	^{232}Th (Bq/g)	^{228}Th (Bq/g)	^{238}U (Bq/g)	^{234}U (Bq/g)	^{230}Th (Bq/g)
91TR72	$0,079 \pm 0,006$	$0,0900 \pm 0,002$	---	---	---	---	---	---	---
91TR73	$0,042 \pm 0,003$	$0,0246 \pm 0,0006$	---	---	---	---	$0,041 \pm 0,001$	$0,041 \pm 0,001$	$0,0430 \pm 0,0015$
91TR75	$0,0089 \pm 0,0007$	$0,0118 \pm 0,0003$	---	---	---	---	$0,0092 \pm 0,0003$	$0,0090 \pm 0,0003$	$0,0114 \pm 0,0004$
91TR79	$0,0078 \pm 0,0006$	$0,0114 \pm 0,0003$	---	---	---	---	$0,0085 \pm 0,0003$	$0,0088 \pm 0,0003$	$0,0103 \pm 0,0004$
91TR80	$0,016 \pm 0,001$	$0,0187 \pm 0,0005$	---	---	---	---	$0,0154 \pm 0,0005$	$0,0156 \pm 0,0005$	$0,0186 \pm 0,0006$
91TR81	$0,030 \pm 0,002$	$0,041 \pm 0,001$	---	---	---	---	$0,029 \pm 0,001$	$0,030 \pm 0,001$	---
91TR82	$0,092 \pm 0,007$	$0,095 \pm 0,002$	---	---	---	---	---	---	---
91TR83	$0,087 \pm 0,007$	$0,092 \pm 0,002$	---	---	---	---	---	---	---
91TR83A	$0,016 \pm 0,001$	$0,0258 \pm 0,0006$	---	---	---	---	$0,0169 \pm 0,0006$	$0,0174 \pm 0,0006$	$0,0194 \pm 0,0007$
91TR85	$0,218 \pm 0,017$	$0,089 \pm 0,002$					---	---	---
91TR87	$0,019 \pm 0,002$	$0,0254 \pm 0,0006$	---	---	---	---	$0,0193 \pm 0,0006$	$0,0195 \pm 0,0006$	---
91TR88	$0,091 \pm 0,007$	$0,046 \pm 0,001$	---	---	---	---	---	---	---
91TR89	$0,069 \pm 0,006$	$0,064 \pm 0,002$	$0,066 \pm 0,009$	$0,0646 \pm 0,0005$	$0,066 \pm 0,002$	$0,065 \pm 0,002$	---	---	---
91TR91	$0,071 \pm 0,006$	$0,053 \pm 0,001$	$0,068 \pm 0,005$	$0,0655 \pm 0,0006$	$0,056 \pm 0,001$	$0,055 \pm 0,001$	---	---	---
91TR93	$0,024 \pm 0,002$	$0,0221 \pm 0,0005$	$0,023 \pm 0,004$	$0,0218 \pm 0,0002$	$0,0212 \pm 0,0005$	$0,0208 \pm 0,0005$	$0,0230 \pm 0,0007$	$0,0223 \pm 0,0007$	$0,0221 \pm 0,0007$

Continuação da Tabela 5.3:

	ATIVACÃO NEUTRÔNICA		ESPECTROMETRIA GAMA NATURAL				ESPECTROMETRIA ALFA		
Amostra	^{238}U (Bq/g)	^{232}Th (Bq/g)	^{238}U (Bq/g)	^{226}Ra (Bq/g)	^{232}Th (Bq/g)	^{228}Th (Bq/g)	^{238}U (Bq/g)	^{234}U (Bq/g)	^{230}Th (Bq/g)
91TR95	$0,054 \pm 0,004$	$0,092 \pm 0,002$	---	---	---	---	---	---	---
91TR97	$0,074 \pm 0,006$	$0,065 \pm 0,002$	$0,065 \pm 0,005$	$0,0631 \pm 0,0005$	$0,065 \pm 0,002$	$0,066 \pm 0,002$	---	---	---
91TR97A	$0,061 \pm 0,004$	$0,044 \pm 0,001$	$0,058 \pm 0,009$	$0,0594 \pm 0,0006$	$0,043 \pm 0,001$	$0,041 \pm 0,001$	---	---	---
91TR98	$0,119 \pm 0,009$	$0,114 \pm 0,003$	$0,12 \pm 0,01$	$0,1220 \pm 0,0005$	$0,113 \pm 0,003$	$0,112 \pm 0,003$	$0,123 \pm 0,004$	$0,119 \pm 0,004$	---
91TR101A	$0,032 \pm 0,003$	$0,040 \pm 0,001$	$0,035 \pm 0,008$	$0,0331 \pm 0,0004$	$0,0391 \pm 0,0009$	$0,041 \pm 0,001$	$0,034 \pm 0,001$	$0,034 \pm 0,001$	$0,031 \pm 0,001$
91TR107	$0,022 \pm 0,002$	$0,0363 \pm 0,0009$	---	---	---	---	$0,0215 \pm 0,0007$	$0,0220 \pm 0,0008$	---
91TR108	$0,044 \pm 0,004$	$0,0246 \pm 0,0006$	---	---	---	---	$0,044 \pm 0,002$	$0,043 \pm 0,001$	$0,072 \pm 0,003$
91TR109	$0,025 \pm 0,002$	$0,0327 \pm 0,0008$	---	---	---	---	$0,0242 \pm 0,0008$	$0,0237 \pm 0,0008$	$0,029 \pm 0,001$
91TR115	$0,14 \pm 0,01$	$0,072 \pm 0,002$	---	---	---	---	---	---	---
7A	$0,061 \pm 0,005$	$0,111 \pm 0,002$	$0,07 \pm 0,01$	$0,0695 \pm 0,0006$	$0,112 \pm 0,003$	$0,112 \pm 0,003$	$0,067 \pm 0,002$	$0,067 \pm 0,002$	---
UCTD5	$0,020 \pm 0,004$	$0,0240 \pm 0,0006$	$0,018 \pm 0,004$	$0,0167 \pm 0,0003$	$0,0230 \pm 0,0006$	$0,0225 \pm 0,0005$	$0,0190 \pm 0,0006$	$0,0190 \pm 0,0006$	$0,0219 \pm 0,0006$
UCTD14	$0,056 \pm 0,004$	$0,044 \pm 0,001$	---	---	---	---	$0,055 \pm 0,002$	$0,053 \pm 0,002$	$0,057 \pm 0,002$
91MV2	$0,14 \pm 0,01$	$0,138 \pm 0,003$	$0,140 \pm 0,007$	$0,1046 \pm 0,0004$	$0,135 \pm 0,003$	$0,137 \pm 0,003$	$0,133 \pm 0,005$	$0,133 \pm 0,005$	$0,138 \pm 0,004$

As incertezas (1σ) das atividades específicas obtidas por ativação neutrônica correspondem à reprodutibilidade do método, enquanto que aquelas obtidas por espectrometria gama natural e espectrometria alfa correspondem aos erros associados à incerteza na determinação das áreas dos picos nos espectros, massas da amostra e do traçador e atividade do traçador.

Figura 5.3: Atividades específicas de ^{238}U (Bq/g) e seus respectivos erros (1σ), obtidas por espectrometria gama natural (através dos picos de $^{234}\text{Th} - ^{235}\text{U}$) e ativação neutrônica. Os parâmetros a, b e r são os coeficientes angular, linear e de correlação da reta ajustada (Williamson, 1968).

Figura 5.4: Atividades específicas de ^{232}Th (Bq/g) e seus respectivos erros (1σ), obtidas por espectrometria gama natural (através do pico de ^{228}Ac) e ativação neutrônica. Os parâmetros a, b e r são os coeficientes angular, linear e de correlação da reta ajustada (Williamson, 1968).

5.4 Resultados obtidos por espectrometria alfa

A espectrometria alfa foi utilizada para a obtenção das atividades específicas de ^{238}U e ^{234}U em 34 amostras de Trindade e de ^{230}Th em 22 amostras. As atividades do fonólito peralcalino de Martin Vaz foram determinadas tanto para os radioisótopos de urânio, quanto para os de tório, de acordo com o procedimento descrito no capítulo 4. Com isso foi possível determinar as razões de atividade ($^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$), ($^{238}\text{U}/^{232}\text{Th}$) e ($^{230}\text{Th}/^{232}\text{Th}$) e fazer um estudo detalhado do desequilíbrio radioativo entre ^{238}U e ^{230}Th .

Os rendimentos químicos obtidos na determinação das atividades específicas de ^{238}U nas amostras de Trindade, são concordantes com aqueles reportados na literatura (50-80%; Anderson & Fleer, 1982; Gill & Williams, 1990), mostrando que a metodologia empregada é adequada para a determinação de urânio em rochas ígneas. Cabe ressaltar que os rendimentos variam entre $51 \pm 2 \%$ a $85 \pm 6 \%$, sendo a média de $64 \pm 11 \%$ em 35 amostras analisadas.

Devido ao fato de não haver um traçador de ^{229}Th no laboratório, no período em que as amostras de Trindade foram processadas, o rendimento químico do processo envolvido foi determinado a partir dos valores das concentrações de tório obtidas por ativação neutrônica e transformados em atividades (vide Cap. 4), para cada amostra analisada. Os rendimentos obtidos variaram de 56 ± 3 a 90 ± 5 , sendo a média de $86 \pm 10\%$ em 22 amostras analisadas. Os rendimentos químicos obtidos por espectrometria alfa são concordantes com os valores encontrados na literatura (50-80%; Krishnaswami & Sarin, 1976; Anderson & Fleer, 1982; Gill & Williams, 1990).

5.4.1 Determinação das atividades específicas de ^{238}U e ^{232}Th

As atividades específicas de ^{238}U determinadas por espectrometria alfa são mostradas na tabela 5.3 e comparadas com aquelas obtidas por ativação neutrônica.

Para verificar a existência de alguma diferença sistemática nos dados obtidos pelos dois métodos empregados na determinação de urânio, foi aplicado o método

de regressão linear proposto por Williamson (1968). O ajuste dos dados por regressão linear fornece valores de $0,97 \pm 0,03$ e $-0,032 \pm 0,005$ para os coeficientes angular e linear, respectivamente, sendo o coeficiente de correlação igual a 0,999. A figura 5.5 mostra a boa concordância das determinações realizadas, através das duas metodologias empregadas.

O teste estatístico de diferenças entre resultados forneceu o valor de 0,815, para um nível de confiança de 99,9%. O valor tabelado de t , é de 3,602 para 35 determinações, mostrando que os dados são estatisticamente iguais.

Figura 5.5: Comparação entre as atividades específicas de U (Bq/g) obtidas por ativação neutrônica e espectrometria alfa, e seus respectivos erros (1σ). São mostrados os parâmetros a , b e r (coeficientes angular, linear e de correlação da reta ajustada, respectivamente; Williamson, 1968).

5.5 Comentários Gerais

A aplicação dos testes estatísticos demonstra que as três técnicas são concordantes entre si, pois fornecem resultados que podem ser considerados estatisticamente iguais. Entretanto, os erros associados às medidas foram

determinantes na escolha da espectrometria alfa como a principal técnica de medida.

A técnica de ativação neutrônica forneceu resultados com erros relativamente elevados na determinação de urânio (da ordem de 8%). Cabe, no entanto destacar, que essas análises foram realizadas para determinar vários elementos em uma mesma contagem, de maneira puramente instrumental, e não exclusiva para a determinação da concentração de U.

Por outro lado, a espectrometria gama natural mostrou problemas na determinação da atividade específica de ^{234}Th para baixas concentrações ($< 1,5$ ppm). Este problema foi agravado devido ao fato da quantidade de massa disponível para análise ser pequena, não sendo possível, algumas vezes, determinar a atividade específica de ^{234}Th , comprometendo consideravelmente o valor do erro associado à concentração de urânio (vide Cap. 4).

A espectrometria alfa, por sua vez, foi capaz de fornecer resultados com melhores níveis de precisão, os quais são mais indicados, principalmente, para estudos sobre a investigação do desequilíbrio radioativo. Com isso, esta técnica foi escolhida para a determinação da atividade específica de ^{238}U , apesar de ser uma técnica destrutiva e necessitar de um refinado processamento químico. Além disso, a determinação de ^{234}U e ^{230}Th só foi possível por espectrometria alfa. Cabe ressaltar que os erros associados às atividades específicas das amostras não ultrapassaram 3,5%, mesmo nos casos em que a concentração de urânio é inferior a 1 ppm.

Tabela 5.4: Razões de atividades ($^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$), ($^{238}\text{U}/^{232}\text{Th}$), ($^{230}\text{Th}/^{232}\text{Th}$) e ($^{238}\text{U}/^{230}\text{Th}$) e razão Th/U (fonte) com suas respectivas incertezas (1σ) e rendimentos químicos de U e Th obtidos após todo o processamento químico.

Amostra	($^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$)	R_{U} (%)	($^{230}\text{Th}/^{232}\text{Th}$)	R_{Th} (%)	($^{238}\text{U}/^{232}\text{Th}$)	$k = (^{238}\text{U}/^{230}\text{Th})$	Th/U
91TR01**	$1,00 \pm 0,04$	83 ± 3	$0,810 \pm 0,020$	86 ± 4	$0,705 \pm 0,021$	$0,86 \pm 0,04$	$3,75 \pm 0,09$
91TR04**	$1,00 \pm 0,05$	77 ± 3	$0,832 \pm 0,021$	88 ± 4	$0,752 \pm 0,024$	$0,89 \pm 0,03$	$3,64 \pm 0,09$
91TR05**	$0,99 \pm 0,05$	68 ± 3	$0,689 \pm 0,021$	90 ± 5	$0,537 \pm 0,023$	$0,76 \pm 0,04$	$4,4 \pm 0,1$
91TR06	$1,01 \pm 0,05$	53 ± 2	---	---	---	$0,80 \pm 0,03$	---
91TR10**	$1,00 \pm 0,05$	63 ± 3	$0,777 \pm 0,020$	85 ± 5	$0,701 \pm 0,021$	$0,80 \pm 0,03$	$3,9 \pm 0,1$
91TR11	$0,99 \pm 0,05$	53 ± 2	---	---	---	---	---
91TR21A	$1,00 \pm 0,04$	64 ± 3	---	---	---	---	---
91TR23**	$0,97 \pm 0,04$	70 ± 3	$0,630 \pm 0,019$	84 ± 4	$0,454 \pm 0,017$	$0,72 \pm 0,03$	$4,8 \pm 0,1$
91TR26	$0,98 \pm 0,06$	73 ± 3	---	---	---	---	---
91TR30A	$0,98 \pm 0,06$	89 ± 4	---	---	---	---	---
91TR31BA	$1,00 \pm 0,05$	52 ± 2	$0,86 \pm 0,02$	88 ± 4	$0,72 \pm 0,03$	$0,84 \pm 0,03$	$3,53 \pm 0,08^*$
91TR31BB	$1,00 \pm 0,06$	69 ± 3	$0,93 \pm 0,03$	89 ± 4	$0,85 \pm 0,04$	$0,92 \pm 0,05$	$3,3 \pm 0,1^*$
91TR36	$0,97 \pm 0,04$	53 ± 4	$1,04 \pm 0,04$	89 ± 5	$1,00 \pm 0,04$	$0,95 \pm 0,06$	---
91TR37	$1,03 \pm 0,05$	85 ± 6	---	---	$1,14 \pm 0,05$	---	---
91TR46	$0,98 \pm 0,05$	52 ± 4	---	---	---	---	---

Continuação da Tabela 5.4:

Amostra	$(^{234}\text{U}/^{238}\text{U})$	$R_{\text{U}} (\%)$	$(^{230}\text{Th}/^{232}\text{Th})$	$R_{\text{Th}} (\%)$	$(^{238}\text{U}/^{232}\text{Th})$	$k = (^{238}\text{U}/^{230}\text{Th})$	Th/U
91TR47	$1,00 \pm 0,03$	51 ± 2	---	---	---	---	---
91TR58	$1,07 \pm 0,05$	70 ± 3	$0,29 \pm 0,01$	85 ± 4	$0,28 \pm 0,02$	$0,96 \pm 0,05$	---
91TR71	$0,96 \pm 0,05$	71 ± 3	$0,40 \pm 0,01$	84 ± 4	$0,39 \pm 0,02$	$0,97 \pm 0,04$	---
91TR73	$1,00 \pm 0,04$	51 ± 2	$1,75 \pm 0,05$	89 ± 5	$1,68 \pm 0,06$	$0,96 \pm 0,04$	---
91TR75	$0,98 \pm 0,05$	52 ± 3	$0,97 \pm 0,04$	90 ± 5	$0,78 \pm 0,04$	$0,81 \pm 0,04$	$3,1 \pm 0,1^*$
91TR79	$1,03 \pm 0,05$	58 ± 2	$0,89 \pm 0,04$	82 ± 4	$0,75 \pm 0,03$	$0,83 \pm 0,04$	$3,4 \pm 0,1^*$
91TR80	$1,01 \pm 0,05$	65 ± 3	$0,96 \pm 0,03$	89 ± 5	$0,82 \pm 0,04$	$0,83 \pm 0,04$	$3,2 \pm 0,1^*$
91TR81	$1,03 \pm 0,05$	53 ± 3	---	---	---	---	---
91TR83A**	$1,03 \pm 0,05$	70 ± 3	$0,748 \pm 0,020$	90 ± 5	$0,654 \pm 0,021$	$0,87 \pm 0,04$	$4,1 \pm 0,1$
91TR87	$1,01 \pm 0,05$	52 ± 2	---	---	---	---	---
91TR93	$0,97 \pm 0,04$	53 ± 3	$0,91 \pm 0,03$	88 ± 4	$1,04 \pm 0,04$	$1,04 \pm 0,05$	---
91TR98	$0,97 \pm 0,05$	61 ± 3	---	---	---	---	---
91TR101A	$1,00 \pm 0,04$	83 ± 4	$0,77 \pm 0,02$	90 ± 5	$0,89 \pm 0,05$	$0,89 \pm 0,05$	$3,9 \pm 0,1^*$
91TR107	$1,02 \pm 0,05$	56 ± 2	---	---	---	---	---
91TR108	$0,98 \pm 0,05$	54 ± 3	$2,93 \pm 0,07$	85 ± 4	$1,79 \pm 0,09$	$0,61 \pm 0,04$	---
91TR109	$0,98 \pm 0,05$	57 ± 3	$0,90 \pm 0,03$	62 ± 3	$0,73 \pm 0,04$	$0,83 \pm 0,04$	---

Continuação da Tabela 5.4:

Amostra	$(^{234}\text{U}/^{238}\text{U})$	$R_{\text{U}} (\%)$	$(^{230}\text{Th}/^{232}\text{Th})$	$R_{\text{Th}} (\%)$	$(^{238}\text{U}/^{232}\text{Th})$	$k = (^{238}\text{U}/^{230}\text{Th})$	Th/U
7A	$1,00 \pm 0,04$	74 ± 3	---	---	---	---	---
UCTD5	** $1,00 \pm 0,04$	69 ± 3	$0,815 \pm 0,019$	76 ± 3	$0,742 \pm 0,021$	$0,87 \pm 0,04$	$3,72 \pm 0,09$
UCTD14	$0,97 \pm 0,05$	60 ± 4	$1,30 \pm 0,05$	56 ± 3	$1,24 \pm 0,05$	$0,96 \pm 0,05$	---
91MV2	$1,00 \pm 0,05$	64 ± 4	$1,00 \pm 0,03$	86 ± 4	$0,96 \pm 0,04$	$0,96 \pm 0,05$	---

*Amostras pertencentes à Formação Valado e Vulcão do Paredão. ** representa as amostras nas quais os resultados de $(^{230}\text{Th}/^{232}\text{Th})$ e $(^{238}\text{U}/^{232}\text{Th})$ foram analisados com 2 algarismos significativos para a construção do diagrama isocrônico.

5.6 Comportamento do U e Th nas rochas de Trindade

Conforme mencionado anteriormente, a espectrometria alfa foi a técnica que forneceu resultados mais precisos entre as demais aplicadas, porém não seria viável analisar todas as amostras disponíveis por esta técnica, devido aos custos que o laboratório necessita e do tempo empregado para cada medida. Por outro lado, as concentrações de U e Th foram determinadas por ativação neutrônica, em todas as amostras disponíveis. Embora não tenham sido verificadas diferenças entre as metodologias utilizadas, para uma uniformidade entre todos os dados utilizados, foi utilizada a ativação neutrônica para a análise do diagrama de correlação entre Th x U.

Conforme visto no capítulo 1, em rochas cogenéticas, geralmente a razão Th/U permanece praticamente constante, ou seja, quando as concentrações de U e Th são representadas em diagramas de correlação, os pontos se alinham em uma reta passando pela origem. Entretanto, na figura 5.2, observa-se uma considerável dispersão dos pontos, principalmente nos fonólitos. Considerando que estas rochas podem ter sido geradas por processos de cristalização fracionada, conforme sugerido por Ulbrich *et al.* (1997) e Marques *et al.* (1999), provavelmente essa dispersão é causada pelo fracionamento de fases minerais que apresentam altos coeficientes de partição de urânio, como magnetita e apatita (Condomines *et al.*, 1982; Gill *et al.*, 1992). O fracionamento dessas fases, previsto nos cálculos de balanço de massa, pode explicar as baixas concentrações de U observadas em um número expressivo de fonólitos.

Por outro lado, as amostras 91TR85, 91TR88 e 91TR115 destacam-se do conjunto por apresentarem altas concentrações de U, em relação ao Th. Esse enriquecimento pode estar associado à presença de xenólitos de cumulos que podem conter quantidades significativas de apatita e magnetita (Marques *et al.*, 1999).

No caso das rochas ultrabásicas, a maioria alinha-se numa reta com razão Th/U igual a $4,8 \pm 0,2$. Neste cálculo, não foram utilizadas as amostras nas quais foi identificada a presença de xenólitos (Tab. 5.1). Apesar de não ter sido observada a

presença de xenólitos na amostra 91TR84, ela também não foi considerada, pois a sua razão Th/U é muito diferente do grupo de rochas ultrabásicas.

5.7 Estudo da condição de equilíbrio das séries de ^{238}U e ^{232}Th

Para a investigação da condição de equilíbrio radioativo secular é necessário comparar as atividades de diferentes membros pertencentes a uma mesma série de decaimento e verificar a igualdade destes resultados. Diferenças entre as atividades, calculadas por qualquer um dos membros de cada série, fornecem informações sobre o seu desequilíbrio. No caso das amostras de Trindade e Martin Vaz foram utilizadas para esse estudo as atividades específicas de ^{226}Ra , ^{228}Ra , ^{228}Th (estimadas por espectrometria gama natural), ^{238}U , ^{234}U , ^{230}Th (determinadas por espectrometria alfa) e ^{232}Th (obtida por ativação neutrônica).

5.7.1 Estudo da razão de atividade ($^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$)

As atividades específicas de ^{238}U e ^{234}U obtidas por espectrometria alfa são apresentadas na tabela 5.3, juntamente com o valor do rendimento químico obtido para cada amostra, nos processos de separação química e preparação dos alvos radioativos.

Conforme citado anteriormente, em rochas ígneas frescas a razão de atividade ($^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$) é igual a 1 (Condomines *et al.*, 1988). Nas amostras investigadas, as razões de atividade ($^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$) variam de $0,96 \pm 0,05$ a $1,03 \pm 0,08$, sendo que a média foi de $1,00 \pm 0,03$, indicando que as amostras examinadas não sofreram processos de alteração, incluindo reação com a água do mar. (Fig. 5.6). Foi aplicado o método de regressão linear (Williamson, 1968), cujos ajustes dos resultados fornecem $0,99 \pm 0,02$ e $0,0004 \pm 0,0002$ para os coeficientes angular e linear, respectivamente, sendo o coeficiente de correlação igual a 0,998. O valor tabelado de t , para um nível de confiança de 99,9% é de 3,602 enquanto que o valor calculado foi de 0,873. Isto mostra que as atividades de ^{238}U e ^{234}U são

concordantes entre si, evidenciando que todas as amostras analisadas satisfazem a condição de equilíbrio radioativo secular.

Figura 5.6: Atividades específicas de ^{238}U e ^{234}U , obtidas por espectrometria alfa e seus respectivos erros (1σ). Os parâmetros a , b e r são os coeficientes angular, linear e de correlação da reta ajustada (Williamson, 1968). A reta pontilhada representa o equilíbrio radioativo.

5.7.2 Estudo da razão de atividade ($^{230}\text{Th}/^{238}\text{U}$)

As atividades de ^{238}U e ^{230}Th , bem como a razão de atividade ($^{238}\text{U}/^{230}\text{Th}$), foram determinadas por espectrometria alfa e são apresentadas nas tabelas 5.3 e 5.4, respectivamente.

Uma parte das amostras analisadas, incluindo tanto rochas ultrabásicas como intermediárias, não mostrou diferenças entre as atividades específicas de ^{230}Th e ^{238}U (destaque da Fig. 5.7), com razões de atividades ($^{230}\text{Th}/^{238}\text{U}$) variando de $0,95 \pm 0,06$ a $1,04 \pm 0,05$, satisfazendo a condição de equilíbrio radioativo, conforme esperado, pois essas amostras pertencem ao Complexo Trindade e Sequência Desejado. Foram aplicados os dois testes estatísticos para confirmar estes resultados. O método de regressão linear forneceu como coeficiente angular e linear

os valores de $1,0 \pm 0,1$ e $0,005 \pm 0,004$, respectivamente, com o coeficiente de correlação igual a 0,999. No teste estatístico de diferenças entre resultados tem-se 0,490, como o valor calculado de t , sendo que o valor tabelado, para um nível de confiança de 99,9% é de 5,959 para 7 determinações.

Nas amostras 91TR01, 91TR04, 91TR05, 91TR10, 91TR23, 91TR83A e UCTD5 pertencentes à Formação Morro Vermelho, verifica-se que as razões de atividades ($^{230}\text{Th}/^{238}\text{U}$) possuem diferenças significativas em relação à unidade, mesmo considerando-se incerteza de 2σ nos dados analíticos. A incerteza de 2σ garante que a atividade de ^{230}Th e ^{238}U são diferentes entre si, num nível de confiança de 95%. O desequilíbrio observado indica que esse episódio vulcânico ocorreu há menos de 300.000 anos.

Esta mesma situação também é constatada nas amostras pertencentes à Formação Valado (91TR31BA, 91TR31BB e 91TR101A) e ao Vulcão do Paredão (91TR75, 91TR79 e 91TR80), conforme pode ser observado na figura 5.7. As razões de atividades ($^{230}\text{Th}/^{238}\text{U}$) variam de $0,72 \pm 0,03$ a $0,89 \pm 0,05$, indicando a existência de um desequilíbrio radioativo na série de ^{238}U nestas amostras.

As amostras 91TR108 e 91TR109 têm um comportamento diferente do esperado, pois segundo suas localizações no mapa, elas pertencem ao Complexo Trindade, que é a Formação mais antiga da ilha. Logo, esperava-se que a atividade de ^{230}Th e ^{238}U fossem iguais, porém isto não foi observado. As análises realizadas com as razões de atividades ($^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$) mostraram que estas rochas são frescas e que a série do ^{238}U , em ambos os casos, está em equilíbrio radioativo, nesta parte da série. Com isso, foi preparada duplicata para a análise de ^{230}Th , e os resultados foram praticamente os mesmos. Portanto, não foi possível encontrar uma razão para as diferenças entre as atividades de ^{230}Th e ^{238}U nestas duas amostras.

Figura 5.7: Comparação entre as atividades específicas de ^{238}U e ^{230}Th e seus respectivos erros (2σ), obtidas por espectrometria alfa das amostras pertencentes à Formação Morro Vermelho. São mostrados os parâmetros a , b e r (coeficientes angular, linear e de correlação da reta ajustada, respectivamente; Williamson, 1968). A reta pontilhada representa o equilíbrio radioativo. No destaque estão apresentados os fonólitos.

5.7.3 Estudo da razão de atividade ($^{226}\text{Ra}/^{238}\text{U}$)

As atividades específicas de ^{226}Ra foram estimadas por espectrometria gama natural, enquanto que as de ^{238}U foram determinadas por espectrometria alfa, conforme mostrado na figura 5.8.

No caso da análise do estudo da igualdade entre as atividades de ^{226}Ra e ^{238}U , os ajustes dos dados por regressão linear fornecem valores de $0,97 \pm 0,02$ e $-0,0026 \pm 0,0004$ para os coeficientes angular e linear, respectivamente, sendo o coeficiente de correlação igual a 0,997 (Fig. 5.8), excluindo a amostra de Martin Vaz, cujo desequilíbrio é evidente. Portanto, é possível observar que, mesmo com uma incerteza de 2σ , a reta não passa pela origem, dando a indicação da existência

do desequilíbrio radioativo. Levando-se em consideração os erros associados às determinações, verifica-se que para as amostras da Formação Morro Vermelho (91TR05, 91TR10 e UCTD5), as atividades específicas de ^{226}Ra são diferentes das do ^{238}U .

Se forem considerados apenas os fonólitos, obteve-se valores de $1,02 \pm 0,02$ e $-0,0014 \pm 0,0008$ para os coeficientes angular e linear, respectivamente, sendo o coeficiente de correlação igual a 0,999 para os ajustes dos dados por regressão linear, que confirmam a condição de equilíbrio radioativo.

Figura 5.8: Atividades específicas de ^{238}U (Bq/g), calculada por espectrometria alfa e ^{226}Ra (Bq/g), calculada por espectrometria gama natural, através dos radioisótopos ^{214}Pb – ^{214}Bi , acompanhada de erros (1σ). Os parâmetros a, b e r são os coeficientes angular, linear e de correlação da reta ajustada (excluindo a amostra de Martin Vaz). A reta pontilhada representa o equilíbrio radioativo secular.

5.7.4 Estudo da razão de atividades ($^{228}\text{Ra}/^{232}\text{Th}$)

No caso da série do ^{232}Th , os ajustes dos dados da atividade de ^{228}Ra e ^{232}Th por regressão linear fornecem os valores de $1,00 \pm 0,01$ e $-0,0005 \pm 0,0005$ para os

coeficientes angular e linear, respectivamente, sendo o coeficiente de correlação igual a 1,000. A figura 5.9 mostra que todos os radionuclídeos das amostras analisadas, estão em equilíbrio radioativo secular, conforme esperado, pois a série atinge esta condição em aproximadamente 40 anos. O teste estatístico das diferenças entre resultados foi aplicado, sendo o valor t obtido igual a 0,141, enquanto que o valor esperado é de 3,792, para um nível de confiança de 99,9%, em 22 graus de liberdade. Isto mostra que os dados são coincidentes entre si, podendo ser considerados estatisticamente iguais.

Figura 5.9: Atividades específicas (Bq/g) de ^{232}Th e ^{228}Th , calculadas por espectrometria gama natural, através dos radioisótopos ^{228}Ac e ^{212}Pb - ^{212}Bi - ^{208}Tl , respectivamente, acompanhada de erros (1σ). Os parâmetros a , b e r são os coeficientes angular, linear e de correlação da reta ajustada que, neste caso, coincide com aquela que representa a condição de equilíbrio radioativo secular.

5.7.5 Investigação da condição geral de equilíbrio radioativo

Uma vez que os fonólitos e os fonólitos peralcalinos somente ocorrem no Complexo Trindade e na Sequência Desejado que, são os episódios mais antigos da

ilha, espera-se que as nove amostras estudadas desses litotipos estejam em equilíbrio radioativo secular. Os resultados obtidos e apresentados na tabela 5.3 e figura 5.10 mostrou que todas as amostras ficam alinhadas sobre a reta de equilíbrio radioativo (equilínea), indicando que a condição de equilíbrio secular foi atingida entre o ^{238}U e ^{226}Ra , já que este último isótopo entra em equilíbrio rapidamente com os demais membros da série.

No caso do fonólito peralcalino de Martin Vaz, conforme citado anteriormente, a condição de desequilíbrio radioativo é fortemente evidenciada, já que a atividade do ^{226}Ra é muito distinta daquela calculada para ^{238}U (fig. 5.10). Por outro lado, as razões de atividade ($^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$) e ($^{238}\text{U}/^{230}\text{Th}$) são de $0,98 \pm 0,03$ e $0,99 \pm 0,06$, respectivamente, indicando que a condição de equilíbrio radioativo secular foi atingida entre ^{238}U e ^{230}Th . Uma vez que o ^{226}Ra é o produto imediato do decaimento do ^{230}Th , tem-se a indicação de que houve uma perda acentuada de Ra nessa amostra, a qual não pode ser simplesmente explicada por processos de alteração. Isto é verificado não só pelo valor da razão ($^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$), que é igual a $1,00 \pm 0,05$, como também pelo fato dos estudos petrográficos realizados nessa amostra (Marques *et al.*, 1999) não terem demonstrado a ocorrência de significativos processos de alteração. Por outro lado, a série do ^{232}Th está em equilíbrio radioativo secular. Considerando, então, que o ^{228}Ra e o ^{226}Ra possuem as mesmas características geoquímicas, e que o ^{228}Ra está em equilíbrio com o ^{232}Th , então a perda de rádio observada no fonólito peralcalino de Martin Vaz, deve ter ocorrido no período entre 8.000 anos (tempo necessário para o equilíbrio $^{226}\text{Ra} - ^{230}\text{Th}$) e 40 anos atrás.

Figura 5.10: Diagrama isocrônico com as razões de atividades ($^{230}\text{Th}/^{232}\text{Th}$) x ($^{238}\text{U}/^{232}\text{Th}$). Dados utilizados neste estudo: OIB: Canárias (Chabaux & Allègre, 1984; Sigmarsson *et al.*, 1998), Grande Comore (Bourdon *et al.*, 1998), Tristão da Cunha e Faial-Açores (Oversby & Gast, 1968), Heard (Williams & Gill, 1992), Islândia (Condomines *et al.*, 1981b); MORB: Juan de Fuca e Gorda (Goldstein *et al.*, 1989, 1992 e 1993), Dorsal do Pacífico Oriental (9-10°; Goldstein *et al.*, 1993); Ilha da Trindade (triângulo) e Martin Vaz (estrela) são dados inéditos obtidos neste trabalho. A reta pontilhada representa a equilínea.

Por outro lado, o desequilíbrio radioativo na série do ^{238}U pode ser observado entre os radioisótopos ^{238}U e ^{230}Th , nas rochas provenientes dos três episódios mais recentes ocorridos em Trindade. Segundo Cordani (1970), a Formação Morro Vermelho é a mais antiga entre os episódios vulcânicos mais jovens, para a qual foi inferida uma idade inferior a 170.000 anos. Cabe ressaltar que o desequilíbrio entre o ^{238}U e o ^{226}Ra , observado em três amostras dessa Formação, é associado ao

desequilíbrio entre ^{238}U e ^{230}Th , já que o equilíbrio entre ^{236}Ra e ^{230}Th é alcançado em 8.000 anos.

5.7.6 Comparação com basaltos tipo MORB e OIB

Os basaltos de dorsais meso-oceânicas (MORB) resultam de um grau de fusão parcial relativamente elevado enquanto que basaltos de ilhas oceânicas (OIB), principalmente alcalinos, são resultantes de um pequeno grau de fusão parcial do manto (Allègre & Condomines, 1982).

A figura 5.10 apresenta os dados de várias regiões de MORB, como da Dorsal de Juan de Fuca, Dorsal Gorda e da Dorsal do Pacífico Oriental entre 9 e 10°, e também de OIB, como Canárias, Karthala, La Grille, Islândia, Mauna Kea, Marion, Savaii (Samoa), Hualalai, Tristão da Cunha, Faial (Açores) e Heard. O diagrama mostra claramente que tanto os basaltos do tipo MORB, como os de ilhas oceânicas, encontram-se a esquerda da equilínea no diagrama $(^{230}\text{Th}/^{238}\text{U})$ x $(^{238}\text{U}/^{232}\text{Th})$, bem como parte dos dados de Trindade. Isto indica que nos magmas produzidos por fusão parcial houve um maior enriquecimento de tório em comparação ao urânio ($D_{\text{Th}} < D_{\text{U}}$).

Nas amostras de Trindade, observa-se que grande parte delas encontra-se no interior do campo dos basaltos de ilhas oceânicas, sendo que todos os fonólitos, incluindo Martin Vaz, encontram-se em equilíbrio radioativo secular. Nota-se que os fonólitos 91TR58, 91TR71 e 91TR73 estão dispersos do conjunto de resultados, sendo que dois deles (91TR58 e 91TR71) são caracterizados por apresentarem baixas razões de atividade $(^{238}\text{U}/^{232}\text{Th})$, que conforme discutido anteriormente, estão provavelmente relacionadas a processos de cristalização fracionada envolvendo fases ricas em U. No caso do 91TR73, a elevada razão $(^{238}\text{U}/^{232}\text{Th})$ é atribuída aos xenólitos presentes na amostra.

Observa-se também que duas amostras de rochas ultrabásicas apresentam baixas razões de $(^{238}\text{U}/^{232}\text{Th})$ e $(^{230}\text{Th}/^{232}\text{Th})$, situando-se fora do campo dos OIB. A amostra 91TR23, por ser relativamente evoluída (tefrito; $\text{MgO} = 5,6\%$), apresenta um maior enriquecimento de Th causado provavelmente por processos de

cristalização fracionada. O enriquecimento de Th observado na amostra 91TR05 (confirmado em análise de duplicatas), é mais difícil de ser explicado por esse mesmo tipo de processo petrogenético, já que a mesma é um basanita (MgO = 8,7%), ou seja, é uma rocha que não sofreu diferenciação significativa. Dessa forma, o enriquecimento de Th pode estar ligado à presença de material xenolítico, mas isso merece ainda ser investigado com mais detalhe.

5.7.7 Razão Th/U na fonte mantélica

Conforme discutido no Cap. 2, existe a possibilidade de estimar a razão de concentração $[Th/U]_F$ na fonte mantélica, através da razão de atividades ($^{238}U/^{232}Th$) das rochas dela originadas. Dessa forma, a estimativa da razão $[Th/U]_F$ só foi calculada para as 7 amostras da Formação Morro Vermelho (Tab. 5.4). Cabe mencionar que devido ao tempo de decaimento do ^{230}Th , desde a cristalização da rocha, essa estimativa corresponde ao valor máximo da razão $[Th/U]_F$. O valor médio obtido para $[Th/U]_F$ é de $4,0 \pm 0,4$ (variando de 3,6 a 4,8), a qual é significativamente menor do que a razão Th/U ($4,8 \pm 0,2$; Tab. 5.2) determinada no ajuste por regressão linear, referente às rochas ultrabásicas. Este resultado indica que houve um considerável fracionamento de U e Th nessas rochas, causado tanto pelo processo de fusão parcial de baixo grau, como também pela cristalização fracionada.

No caso das amostras da Formação Valado e Vulcão do Paredão não é recomendado calcular a razão $[Th/U]_F$, já que a premissa de que a fonte não foi geoquimicamente modificada nos últimos 300.000 anos está invalidada. Entretanto, a título de ilustração, foram estimados os valores para essa razão (Tab. 5.4), os quais são levemente menores do que aqueles encontrados pelo cálculo utilizando as amostras da Formação Morro Vermelho. A tendência observada pode ter sido causada pela diminuição da razão Th/U na fonte mantélica, devido ao processo de fusão parcial que originou as rochas da Formação Morro Vermelho. Uma outra possibilidade é que, por serem eventos mais jovens, ocorreu um menor tempo de

decaimento do ^{230}Th , e portanto, a razões de atividades ($^{230}\text{Th}/^{232}\text{Th}$) são maiores do que aquelas da Formação Morro Vermelho.

5.7.8 Construção do diagrama isocrônico para a Formação Morro Vermelho

Devido a problemas referentes à pouca quantidade de amostras para separação de fases minerais, foi construído o diagrama isocrônico, com rocha total, de sete amostras da Formação Morro Vermelho (Fig. 5.11). Os resultados estão representados na tabela 5.4, com dois algarismos significativos.

A variação da razão de atividade do ^{230}Th normalizada em relação ao ^{232}Th , possibilitou estimar uma idade de 135.000 ± 34.000 anos (incerteza de 1σ) para as rochas dessa Formação, corroborando com o resultado previsto por Cordani (1970).

Esta idade foi obtida com o auxílio da aplicação do método de regressão linear (Willianson, 1968), com valores de $0,71 \pm 0,09$ e $0,29 \pm 0,06$ para os coeficientes angular e linear, respectivamente, 0,988 para o coeficiente de correlação e 0,3182 para o MSWD (Mean Standart Wheight Deviation). Quando MSWD é inferior a 1, considera-se que a dispersão dos pontos em relação à reta ajustável é causada somente por erros experimentais, podendo ser considerada como uma isócrona (Kawashita *et al.*, 1990; Dickin, 1997).

Vale salientar que embora o erro associado a esta idade seja relativamente elevado (da ordem de 25%) em relação às incertezas encontradas na literatura (Allègre & Condomines, 1976; Condomines *et al.*, 1981b; Goldstein *et al.*, 1991; Chabaux *et al.*, 1999; entre outros), o resultado fornece uma indicação da idade da Formação Morro Vermelho.

No que se refere aos dois eventos mais recentes ocorridos na Ilha da Trindade, a Formação Valado e o Vulcão do Paredão, observa-se que devido ao reduzido número de amostras, sendo disponíveis apenas 3 de cada Formação, não foi possível nem mesmo estimar as suas idades, porque os valores dos erros associados às determinações são ainda maiores.

Figura 5.11: Diagrama isocrônico (rocha total) com as razões de atividades $(^{230}\text{Th}/^{232}\text{Th})$ x $(^{238}\text{U}/^{232}\text{Th})$, envolvendo as 7 amostras da Formação Morro Vermelho, analisadas com seus respectivos erros (incerteza de 1σ).

Para uma determinação mais precisa da idade da Formação Morro Vermelho, como também dos episódios mais jovens, será necessário determinar a razão de atividades $(^{238}\text{U}/^{232}\text{Th})$ e $(^{230}\text{Th}/^{232}\text{Th})$ em fases minerais separadas, necessitando, para isto, de trabalhos de campo adicionais, a fim de coletar grandes quantidades de amostras dessas Formações.

CAPÍTULO 6 - CONSIDERAÇÕES FINAIS

6.1 Conclusão

O objetivo principal deste trabalho, que visou a implantação do método de espectrometria alfa, foi plenamente atingido, possibilitando a determinação dos isótopos de ^{238}U , ^{234}U , ^{232}Th e ^{230}Th . Entretanto, a análise química relacionada a esta metodologia é extremamente delicada, exigindo pelo menos uma segunda purificação de Th antes da eletrodeposição. Os resultados obtidos com as 35 amostras de Trindade e Martin Vaz e de padrões geológicos (BB-1 e GB-1), para os rendimentos químicos de U foram em média de $63 \pm 10\%$. No caso do Th, estes valores foram em média $81 \pm 10\%$, nas 24 amostras e padrões investigados. Estes rendimentos são compatíveis com os mais elevados encontrados na literatura. As concentrações de U e Th determinadas nos padrões geológicos mostraram que o método fornece resultados com elevados níveis de precisão (inferior a 4%) e exatidão (da ordem de 1%).

As diversas análises efetuadas neste trabalho permitiram as seguintes considerações:

- Além da espectrometria alfa, foram utilizados, também, os métodos de análise por ativação neutrônica (64 amostras) e espectrometria gama natural (24 amostras) para o estudo do desequilíbrio radioativo das séries do ^{238}U e ^{232}Th . Na ativação neutrônica foi determinada a atividade de ^{238}U e ^{232}Th em todas as amostras disponíveis para a análise e, na espectrometria gama foi possível analisar os isótopos de ^{238}U e ^{226}Ra (pertencentes à série do ^{238}U) e, ^{228}Ra e ^{228}Th (pertencentes à série do ^{232}Th). A aplicação de testes estatísticos demonstra que as três técnicas são concordantes entre si, pois fornecem resultados que podem ser considerados dentro das incertezas analíticas. Entretanto, os erros associados às medidas na determinação de ^{238}U , ^{234}U e ^{230}Th (inferiores a 3,5% mesmo nos casos em que a concentração de urânio é menor que 1 ppm), foram determinantes na

escolha da espectrometria alfa como a principal técnica de medida, mesmo necessitando de um refinado processamento químico.

- São apresentados os resultados das determinações de concentrações de U (entre 0,60 e 13,8 ppm) e Th (entre 2,8 e 33,9 ppm). No diagrama U x Th observa-se uma considerável dispersão dos pontos, principalmente nos fonólitos. Considerando que estas rochas podem ter sido geradas por processos de cristalização fracionada, a dispersão é provavelmente causada pelo fracionamento de fases minerais que apresentam altos coeficientes de partição de urânio, como magnetita e apatita. Por outro lado, algumas rochas apresentam altas concentrações de U, em relação ao Th, e que foram associadas à presença de xenólitos de cumulos, que podem conter quantidades significativas de magnetita e apatita. No caso das rochas ultrabásicas, a maioria alinha-se numa reta de razão $\text{Th/U} = 4,8 \pm 0,2$.

- Na análise da série do ^{232}Th observa-se que todos os radionuclídeos das amostras analisadas estão em equilíbrio radioativo secular, conforme esperado, pois a série atinge esta condição em aproximadamente 40 anos.

- As razões de atividade ($^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$) determinadas em todas as amostras analisadas foram iguais a um (média de $1,00 \pm 0,03$), considerando-se as incertezas analíticas. Isto mostra que a série do ^{238}U , entre ^{238}U e ^{234}U , nestas rochas está em equilíbrio radioativo secular, conforme esperado, pois essa é uma característica de rochas ígneas que não sofreram processos de alteração.

- As razões de atividades ($^{230}\text{Th}/^{238}\text{U}$) variam de $0,95 \pm 0,06$ a $1,04 \pm 0,05$, nas rochas ultrabásicas e intermediárias pertencentes ao Complexo Trindade e Sequência Desejado, satisfazendo à condição de equilíbrio radioativo. Nas rochas pertencentes à Formação Morro Vermelho, Formação Valado e Vulcão do Paredão, verifica-se que as razões de atividades ($^{230}\text{Th}/^{238}\text{U}$) possuem diferenças significativas em relação à unidade (incerteza 2σ), ou seja, variam de $0,72 \pm 0,03$ a $0,89 \pm 0,05$, indicando a existência de um desequilíbrio na série do ^{238}U nestas amostras.

- A análise do par ^{226}Ra - ^{238}U mostrou que nos fonólitos foi confirmada a condição de equilíbrio radioativo. Por outro lado, as três amostras pertencentes à Formação Morro Vermelho (170.000 anos; Cordani, 1970) encontram-se em desequilíbrio radioativo entre esses dois isótopos, o qual é associado ao desequilíbrio entre ^{230}Th e ^{238}U , já que o equilíbrio entre ^{226}Ra e ^{230}Th é alcançado em 8.000 anos. No caso do fonólito de Martin Vaz, a condição de desequilíbrio radioativo é fortemente evidenciada, já que a atividade do ^{226}Ra é muito distinta daquela calculada para o ^{238}U . Por outro lado, as razões de atividade ($^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$) e ($^{230}\text{Th}/^{238}\text{U}$), medidas por espectrometria alfa, são de $0,98 \pm 0,03$ e $0,99 \pm 0,06$, respectivamente, indicando que a condição de equilíbrio radioativo secular foi atingida entre ^{238}U e ^{230}Th . Uma vez que o ^{226}Ra é o produto imediato do decaimento do ^{230}Th , tem-se a indicação de que houve uma perda acentuada de Ra nessa amostra, a qual não pode ser simplesmente explicada por alteração. Isso é verificado não só pelo valor da razão ($^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$), que é igual a 1, como também pelo fato dos estudos petrográficos realizados nessa amostra não terem demonstrado a ocorrência de significativos processos de alteração. Considerando que o ^{228}Ra e ^{226}Ra possuem as mesmas características geoquímicas, e que o ^{228}Ra está em equilíbrio com o ^{232}Th , então a perda de rádio observada no fonólito peralcalino de Martin Vaz, deve ter ocorrido no período entre 8.000 anos (tempo necessário para o equilíbrio ^{226}Ra - ^{230}Th) e 40 anos atrás (tempo necessário para a série do ^{232}Th entrar em equilíbrio).

- As amostras pertencentes aos três últimos episódios vulcânicos mais recentes de Trindade encontram-se no interior do campo dos basaltos de ilhas oceânicas (OIB) no diagrama isocrônico. Duas amostras ultrabásicas apresentam baixas razões ($^{238}\text{U}/^{232}\text{Th}$) e ($^{230}\text{Th}/^{232}\text{Th}$) situam-se fora do campo dos OIB. A amostra 91TR23 (tefrito) apresenta um maior enriquecimento de Th causado provavelmente por processos de cristalização fracionada. O enriquecimento de Th observado na amostra 91TR05 é mais difícil de ser explicado por esse mesmo tipo de processo petrogenético, já que ela é pouco diferenciada, e talvez seja causado pela eventual presença de material xenolítico. Todos os fonólitos e também as

rochas ultrabásicas do Complexo Trindade e Sequência Desejado encontram-se em equilíbrio radioativo secular. Entretanto, três fonólitos encontram-se dispersos do conjunto de resultados, sendo que dois deles são caracterizados por apresentarem baixas razões de atividades ($^{238}\text{U}/^{232}\text{Th}$), estando possivelmente relacionadas a processos de cristalização fracionada envolvendo fases ricas em U. O outro fonólito que apresenta alta razão ($^{238}\text{U}/^{232}\text{Th}$) possui xenólitos.

- A estimativa da razão de concentração $[\text{Th}/\text{U}]_F$ foi calculada para 7 amostras da Formação Morro Vermelho. O valor médio obtido para $[\text{Th}/\text{U}]_F$ é de $4,0 \pm 0,4$ (variando de 3,6 a 4,8), que é significativamente menor do que a razão Th/U ($4,8 \pm 0,2$), obtida na análise de todas as rochas ultrabásicas. Este resultado indica que houve um considerável fracionamento de U e Th nessas rochas, causado tanto pelo processo de fusão parcial de baixo grau, como também cristalização fracionada.

- A construção do diagrama isocrônico ($^{230}\text{Th}/^{232}\text{Th}$) x ($^{238}\text{U}/^{232}\text{Th}$), possibilitou estimar uma idade de 135.000 ± 34.000 anos (incerteza de 1σ) para as rochas da formação Morro Vermelho, corroborando o resultado previsto por Cordani (1970). Embora o erro associado seja elevado em relação àqueles encontrados na literatura, o resultado fornece uma indicação da idade desta Formação. No que se refere aos dois eventos mais recentes ocorridos na Ilha da Trindade, a Formação Valado e o Vulcão do Paredão, observa-se que devido ao reduzido número de amostras, não foi possível nem mesmo estimar as suas idades, porque os valores dos erros associados às determinações são ainda maiores.

Figura 4.7: Espectro gama de uma amostra (91TR10) obtido quinze dias após a irradiação com nêutrons epitérmicos, mostrando o pico do ^{233}Pa utilizado para a determinação da concentração de tório.

APÊNDICE I

Tabela mostrando os principais nuclídeos emissores alfa, pertencentes às três séries naturais de decaimento, suas respectivas energias de emissão e intensidades (Ivanovich & Harmon, 1992).

Tabela 1 – Série do ²³⁸ U			Tabela 2 – Série do ²³² Th			Tabela 3 – Série do ²³⁵ U		
Nuclídeo	Energia (MeV)	Intensidade (%)	Nuclídeo	Energia (MeV)	Intensidade (%)	Nuclídeo	Energia (MeV)	Intensidade (%)
²³⁸ U	4,20	77	²³² Th	4,01	76	²³⁵ U	4,39	57
	4,15	23		3,95	24		4,36	18
²³⁴ U	4,77	72	²²⁸ Th	5,42	71	²³¹ Pa	5,05	11
	4,72	28		5,34	28		5,02	<20
							5,00	25
							4,94	23
							4,72	8
²³⁰ Th	4,68	76	²²⁴ Ra	5,68	94,5	²²⁷ Ac	4,94	49
	4,62	24		5,45	5,1		4,94	36
					4,87		7	
					4,85		5	
²²⁶ Ra	4,78	94,55	²²⁰ Rn	6,30	100	²²⁷ Th	6,04	23
	4,60						5,98	24
							5,76	21
²²² Rn	5,49	100	²¹⁶ Po	6,78	100	²²³ Fr	5,34	100
²¹⁸ Po	6,11	100	²¹² Bi	6,09	30	²²³ Ra	5,75	9
				6,05	70		5,71	54
							5,61	26
							5,54	9
²¹⁴ Po	7,83	100	²¹² Po	8,78	100	²¹⁹ At	6,28	100
²¹⁰ Po	5,31	100	---	---	---	²¹⁹ Rn	6,81	81
							6,55	11
							6,42	8
---	---	---	---	---	---	215Po	7,38	100
---	---	---	---	---	---	²¹¹ Bi	6,62	83
							6,27	17
---	---	---	---	---	---	²¹¹ Po	7,43	99
							6,90	0,5

APÊNDICE II

Os coeficientes de partição (k_j^i) são os parâmetros que descrevem a distribuição de um elemento entre um mineral e a fase sólida em equilíbrio, sendo dados por:

$$k_j^i = \frac{C_j^i}{C_l^i} \quad (\text{II.1})$$

onde k_j^i é o coeficiente de partição sólido/líquido do elemento i em relação ao mineral j ; C_j^i é a concentração do elemento i no mineral j ; C_l^i é a concentração do elemento i no líquido.

Ao ser considerada a geração ou a evolução de um magma. É necessário quantificar seu equilíbrio com mais de uma fase mineral. Neste caso, os elementos traços presentes se distribuirão nos vários minerais de acordo com os respectivos coeficientes de partição. Define-se o coeficiente de partição global $\bar{D}$ como sendo o resultado da distribuição de um elemento em todas as fases minerais que compõe o sólido, sendo dado por:

$$D = \sum_{j=1}^n x_j \cdot k_j^i \quad (\text{II.2})$$

onde x_j é a porcentagem em peso da fase cristalizada j .

Shaw (1970) desenvolveu uma expressão geral para o processo de fusão parcial em equilíbrio, na qual a concentração de um elemento no líquido (magma produzido) C_L em relação à concentração no sólido inicial é dada por:

$$C_L = \frac{C_0}{D + F \cdot (1 - \bar{P})} \quad (\text{II.3})$$

onde D é o coeficiente de partição global em relação a mineralogia do sólido inicial; F é o grau de fusão; $\bar{P}$ é o coeficiente de partição global com relação à proporção

dos minerais que realmente são fundidos.

Na cristalização fracionada (Rayleigh), onde existe somente equilíbrio entre a interface do sólido com o líquido, considera-se o fracionamento de uma câmara magmática inerte. Assim que cada fração infinitesimal de cristais é formada, ela é removida não existindo equilíbrio entre os minerais formados com o líquido. A solução para a variação na concentração de traços nesse modelo foi dada por Newman et al (1954) e é dada por:

$$C_L = C_0 \cdot F^{D-1} \quad (\text{II.4})$$

onde F é a fração líquida residual.

APÊNDICE III

Com a finalidade de simular as principais condições encontradas na análise de rochas de composição silicática foram realizados ensaios com traçadores radioativos. A adição dessa substância na fase inicial do processo, permite determinar o rendimento químico da metodologia em estudo.

No laboratório de geoquímica do IAG/USP encontrava-se disponível a mistura contendo o par ^{232}U - ^{228}Th , em equilíbrio transiente, cedido pela UFBA e normalmente utilizado no estudo da cromatografia de troca iônica para os isótopos de urânio (Ivanovich & Harmon, 1992). O ^{232}U possui meia-vida de 72 anos e emite partículas alfa com energia de 5,42 MeV.

Como a atividade específica do ^{232}U era desconhecida, foi necessário utilizar o traçador radioativo de ^{233}U , fornecido pelo IRD/CNEN, que possui meia vida de $1,58 \times 10^5$ anos e emite partículas alfa com 4,82 MeV (83%) e 4,78 MeV (15%). Esse traçador foi diluído no laboratório de Metrologia e Radionuclídeos do IPEN/CNEN-SP, tendo como atividade específica $0,4270 \pm 0,0004$ Bq/g.

A utilização do ^{233}U como traçador radioativo em amostras geológicas torna-se inviável, pois o isótopo natural de ^{234}U , que emite partículas alfa com energias de 4,77 MeV (72%) e 4,72 MeV (28%), encontra-se presente e a resolução do detector não é suficiente para separar picos com energias tão próximas.

A calibração do traçador de ^{232}U foi realizada através de uma série de dez medidas envolvendo cerca de 200 mg de ^{232}U - ^{228}Th e 400 mg de ^{233}U adicionados a uma solução contendo 30 mL de HCL 9N. Esta solução foi percolada na coluna de vidro preenchida com resina aniônica AG 1-X8 (ver cap. 4), pré-condicionada com 40 mL de HCl 9N. Com isso, o urânio ficou retido na resina e o tório foi eluído e descartado juntamente com o restante da solução. A seguir, a resina foi lavada com 3 passagens de 10 mL de HCl 9N, para garantir que todo o tório foi eluído. O urânio foi, então, eluído com 100 mL de HCl 0,1N. O término deste procedimento já foi descrito detalhadamente no capítulo 4. Com isso, a atividade específica obtida para o traçador de ^{232}U foi de $1,457 \pm 0,004$ Bq/g.

APÊNDICE IV

O ferro é um forte interferente na eletrodeposição, tornando os alvos mais espessos, devendo ser eficientemente retirado durante o processamento das amostras (Kressin, 1977). Com o objetivo de simular sua ocorrência em amostras reais, que em geral apresentam altas concentrações deste elemento, foram realizados ensaios adicionando-se cerca de 70 mg de Fe^{3+} equivalente a 10% de Fe_2O_3 em 30 mL de HCl 9N, já contendo 0,2 g da mistura dos traçadores ^{232}U - ^{228}Th . Esta solução foi percolada na coluna de vidro (vide Cap. 4), que já havia sido pré-condicionada com 40 mL de HCl 9N. A separação ocorreu na fase de eliminação do ferro, quando se variou o volume de HNO_3 8N de 10 até 70 mL. Em seguida, a resina foi lavada com 100 mL de HCl 0,1N, a solução foi evaporada quase a secura e então eletrodepositada em um disco de aço inoxidável.

A eliminação do ferro, que é uma etapa delicada do processamento, foi efetuada eficientemente com 50 mL de HNO_3 8N. Este volume foi determinado quando constatado que grandes volumes desse ácido provocam perda de urânio e, a diminuição do mesmo acarreta um depósito muito espesso no alvo alfa, impossibilitando a definição dos picos de interesse. Desta forma, optou-se por retirar o máximo de ferro sem altas perdas de urânio, porém não foi possível evitar uma perda entre 15 e 20%. Este resultado foi obtido no processamento de 6 amostras e eliminando-se o ferro com 50 mL de HNO_3 8N (Santos & Marques, 1997; Santos *et al.*, em preparação). A variação dos valores obtidos para os rendimentos químicos foi de 58 a 97%, sendo que a média foi de $(75 \pm 9)\%$.

A figura II.1 mostra um espectro alfa obtido utilizando-se o traçador de ^{232}U após a separação de tório e a extração do ferro. Nota-se, com isso, que as fontes confeccionadas são finas, fornecendo espectros com bons valores de resolução.

Figura II.1: Espectro alfa obtido utilizando-se o traçador de ^{232}U após a separação de tório e a extração do ferro.

APÊNDICE V

A expressão genérica utilizada para estimar a atividade específica do ^{238}U e ^{232}Th por espectrometria gama natural, é dada por:

$$\bar{x} = \frac{\sum_{i=1}^n \left(\frac{x_i}{\sigma_i^2} \right)}{\sum_{i=1}^n \left(\frac{1}{\sigma_i^2} \right)} \quad (\text{V.1})$$

onde x_i são os valores das atividades específicas de cada radionuclídeo selecionado (pico de 185,7 keV do ^{235}U e pico de 63,3 keV do ^{234}Th para o ^{238}U ; picos de 911,2 keV e 968,9 keV do ^{228}Ac para o ^{232}Th), σ_i são as estimativas de desvio padrão de cada atividade e n é o número de radionuclídeos envolvidos no cálculo.

O seu desvio é dado por:

$$\sigma^2 = \frac{1}{\sum_{i=1}^n \frac{1}{\sigma_i^2}} \quad (\text{V.2})$$

A partir do pico de absorção total formado pela superposição dos decaimentos dos isótopos ^{235}U (185,7 keV) e ^{226}Ra (186,2 keV) também se pode estimar, de forma indireta, a atividade do ^{238}U (Ribeiro, 1999), através da expressão abaixo.

$$A(^{238}\text{U})_a = (2,332 \pm 0,026) \cdot \frac{P_a \cdot T_p}{P_p \cdot T_a} \cdot A(^{226}\text{Ra})_p - (1,332 \pm 0,026) \cdot A(^{226}\text{Ra})_a \quad (\text{V.3})$$

Para se evitar grandes incertezas na estimativa da atividade do ^{238}U , é necessário que a estimativa da atividade do ^{226}Ra na amostra seja conhecida com boa precisão. A atividade do ^{226}Ra foi obtida a partir dos cinco picos de absorção total do ^{214}Pb e ^{214}Bi relacionados na Tabela 1.

Uma vez que a aplicação das equações V.1e V.2 a cada um desses picos fornece uma estimativa independente da atividade do ^{226}Ra , a melhor estimativa possível dessa atividade junto coma sua variância, é dada por:

$$A(^{226}\text{Ra}) = \frac{\frac{A(^{214}\text{Pb})_1}{\sigma_{A(^{214}\text{Pb})_1}^2} + \frac{A(^{214}\text{Pb})_2}{\sigma_{A(^{214}\text{Pb})_2}^2} + \frac{A(^{214}\text{Bi})_1}{\sigma_{A(^{214}\text{Bi})_1}^2} + \frac{A(^{214}\text{Bi})_2}{\sigma_{A(^{214}\text{Bi})_2}^2} + \frac{A(^{214}\text{Bi})_3}{\sigma_{A(^{214}\text{Bi})_3}^2}}{\frac{1}{\sigma_{A(^{214}\text{Pb})_1}^2} + \frac{1}{\sigma_{A(^{214}\text{Pb})_2}^2} + \frac{1}{\sigma_{A(^{214}\text{Bi})_1}^2} + \frac{1}{\sigma_{A(^{214}\text{Bi})_2}^2} + \frac{1}{\sigma_{A(^{214}\text{Bi})_3}^2}}} \quad (\text{V.4})$$

e

$$\sigma_{A(^{226}\text{Ra})}^2 = \frac{1}{\frac{1}{\sigma_{A(^{214}\text{Pb})_1}^2} + \frac{1}{\sigma_{A(^{214}\text{Pb})_2}^2} + \frac{1}{\sigma_{A(^{214}\text{Bi})_1}^2} + \frac{1}{\sigma_{A(^{214}\text{Bi})_2}^2} + \frac{1}{\sigma_{A(^{214}\text{Bi})_3}^2}}} \quad (\text{V.5})$$

onde $\sigma_{A(^{214}\text{Pb})_1}^2$ e $\sigma_{A(^{214}\text{Bi})_1}^2$ são as variâncias das estimativas individuais.

Sabendo-se que o ^{226}Ra leva aproximadamente 8.000 anos para entrar em equilíbrio radioativo com o ^{238}U (tempo necessário para que o sistema permaneça fechado), então a atividade específica do ^{226}Ra também pode ser considerada como a atividade específica estimada do ^{238}U (Condomines *et al.*, 1988).

A atividade do ^{228}Ra foi estimada a partir da média das atividades do ^{228}Ac , ponderadas pelo inverso de suas variâncias, considerando-se que ^{228}Ra e ^{228}Ac estejam em equilíbrio radioativo secular (equações V.1 e V.2).

No caso do ^{228}Th , sua atividade foi estimada a partir das médias das atividades dos seus produtos de decaimento de meia vida curta (^{212}Pb , ^{212}Bi e ^{208}Tl , respectivamente), ponderadas pelo inverso de suas variâncias, utilizando-se a equação dada por:

$$A(^{228}\text{Th}) = \frac{\frac{A(^{212}\text{Pb})_1}{\sigma_{A(^{212}\text{Pb})_1}^2} + \frac{A(^{212}\text{Pb})_2}{\sigma_{A(^{212}\text{Pb})_2}^2} + \frac{A(^{212}\text{Bi})_1}{\sigma_{A(^{212}\text{Bi})_1}^2} + \frac{A(^{208}\text{Tl})_1}{\sigma_{A(^{208}\text{Tl})_1}^2} + \frac{A(^{208}\text{Tl})_2}{\sigma_{A(^{208}\text{Tl})_2}^2}}{\frac{1}{\sigma_{A(^{212}\text{Pb})_1}^2} + \frac{1}{\sigma_{A(^{212}\text{Pb})_2}^2} + \frac{1}{\sigma_{A(^{212}\text{Bi})_1}^2} + \frac{1}{\sigma_{A(^{208}\text{Tl})_1}^2} + \frac{1}{\sigma_{A(^{208}\text{Tl})_2}^2}}} \quad (\text{V.6})$$

e

$$\sigma_{(^{228}\text{Th})}^2 = \frac{1}{\frac{1}{\sigma_{\text{A}(^{212}\text{Pb})_1}^2} + \frac{1}{\sigma_{\text{A}(^{212}\text{Pb})_2}^2} + \frac{1}{\sigma_{\text{A}(^{212}\text{Bi})_1}^2} + \frac{1}{\sigma_{\text{A}(^{208}\text{Bi})_1}^2} + \frac{1}{\sigma_{\text{A}(^{208}\text{Bi})_2}^2}} \quad (\text{V.7})$$

Para verificar se as médias ponderadas são representativas dos valores individuais, foi aplicado o teste do χ^2 (Green & Margerison, 1978) a essas medidas. A aplicação do teste do χ^2 consiste, neste caso, em calcular χ_{obs}^2 na forma

$$\chi_{\text{obs}}^2 = \sum_{i=1}^n \left(\frac{x_i - \bar{x}}{\sigma_i} \right)^2 \quad (\text{V.8})$$

considerando $n - 1$ graus de liberdade e um nível de significância 0,10 (Costa Neto, 1977), conforme representados abaixo:

$$n = 2 \text{ e } \alpha = 0,10 \Rightarrow 0,00393 < \chi^2 < 3,841$$

$$n = 3 \text{ e } \alpha = 0,10 \Rightarrow 0,103 < \chi^2 < 5,991$$

$$n = 4 \text{ e } \alpha = 0,10 \Rightarrow 0,352 < \chi^2 < 7,815$$

$$n = 5 \text{ e } \alpha = 0,10 \Rightarrow 0,711 < \chi^2 < 9,488$$

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- ALLÈGRE, C.J. - 1968. ^{230}Th dating of volcanic rocks: a comment. *Earth and Planetary Science Letters*, **5**: 209-210.
- ALLÈGRE, C.J. & CONDOMINES, M. - 1976. Fine chronology of volcanic processes using ^{238}U - ^{230}Th systematics. *Earth and Planetary Science Letters*, **28**: 395-406.
- ALLÈGRE, C.J. & MINSTER, J.F. - 1978. Quantitative models of trace element behavior in magmatic processes. *Earth and Planetary Science Letters*, **38**: 1-25.
- ALLÈGRE, C.J. & CONDOMINES, M. - 1982. Basalt genesis and mantle structure studied through Th-isotopic geochemistry. *Nature*, **299**: 21-24.
- ALMEIDA, F.F. - 1961. Geologia e Petrologia da Ilha da Trindade. Divisão de Geologia e Mineralogia, Departamento Nacional da Produção Mineral, *Monografia* **18**, Rio de Janeiro.
- ANDERSON, R.F. & FLEER, A.P. - 1982. Determination of natural actinides and plutonium in marine particulate material. *Analytical Chemistry*, **54**: 1142-1147.
- ATALLA, L.T. - 1978. Interpretação Quantitativa de Resultados Experimentais. Informação IEA 60. COURP-ARQ 7, Instituto de Energia Atômica, São Paulo, 209p.
- ATALLA, L.T.; MANTOVANI, M.S.M.; MARQUES, L.S.; SOUSA, M.A. - 1985. Determinação de terras raras e outros elementos traços em rochas através da Análise por Ativação Neutrônica. *Anais da Academia Brasileira de Ciências*, **57** (1): 19-33.
- BENNETT, J.T.; KRISHNASWAMI, S.; TUREKIAN, K.K.; MELSON, W.G.; HOPSON, C. A. - 1982. The uranium and thorium decay series nuclides in Mt. St. Helens effusives. *Earth and Planetary Science Letters*, **60**: 61-69.
- BELLIENI, G.; BROTZU, P.; COMIN-CHIARAMONTI, P.; ERNESTO, M.; MELFI, A.J.; PACCA, I.G.; PICCIRILLO, E.M.; STOLFA, D. - 1983. Petrological and paleomagnetic data on the plateau basalts to rhyolite sequences of the Southern Paraná Basin (Brazil). *Anais da Academia Brasileira de Ciências*, **55**: 355-383.
- BOURDON, B.; JORON, J.L.; IVANAJ, C.C.; ALLÈGRE, C.J. - 1998. U-Th-Pa-Ra systematics for the Grande Comore volcanics: melting processes in an upwelling plume. *Earth and Planetary Science Letters*, **164**: 119-133.
- BOWIE, S.H.U. & PLANT, J.A. - 1983. Natural radioactivity in the environment. In: THORNTON, I. *Applied Environmental Geochemistry*. 1ª Ed., Academic Press Harcourt Brace Jovanovich, London, 500p.

- BROPHY, J.J. - 1978. Eletrônica Básica. 3ª Ed., Guanabara Dois, Rio de Janeiro, 413p.
- CAMARGO, I.M.C. - 1994. Determinação da concentração dos isótopos naturais de urânio e tório em amostras de água. *Dissertação de mestrado*, IPEN/CNEN, 80p.
- CHABAUX, F. & ALLÈGRE, C.J. - 1994. ^{238}U - ^{230}Th - ^{226}Ra disequilibria in volcanics: A new insight into melting conditions. *Earth and Planetary Science Letters*, **126**: 61-74.
- CHABAUX, F.; HÉMOND, C.; ALLÈGRE, C.J. - 1999. ^{238}U - ^{230}Th - ^{226}Ra disequilibria in the Lesser Antilles arc: implications for mantle metasomatism. *Chemical Geology*, **153**: 171-185.
- COCHRAN, J.K. - 1982. The oceanic chemistry of the U and Th series nuclides. In: Ivanovich, M & Harmon, R.S. *Uranium series disequilibrium: Applications to Environmental Problems*. 1ª Ed., Oxford, Claredon Press, 571p.
- CONDOMINES, M.; MORAND, P.; ALLÈGRE, C.J. - 1981a. ^{230}Th - ^{238}U radioactive disequilibria in tholeiites from the FAMOUS zone (Mid-Atlantic Ridge, 36°50'N): Th and Sr isotopic geochemistry. *Earth and Planetary Science Letters*, **55**: 247-256.
- CONDOMINES, M.; MORAND, P.; ALLÈGRE, C.J.; SIGVALDASON, G. - 1981b. ^{230}Th - ^{238}U disequilibria in historical lavas from Iceland. *Earth and Planetary Science Letters*, **55**: 393-406.
- CONDOMINES, M.; TANGUY, J.C.; KIEFFER, G.; ALLÈGRE, C.J. - 1982. Magmatic evolution of a volcano studied by ^{230}Th - ^{238}U disequilibrium and trace elements systematics: the Etna case. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, **46**: 1397-1416.
- CONDOMINES, M.; HERMOND, C.; ALLÈGRE, C.J. - 1988. U-Th-Ra radioactive disequilibria and magmatic processes. *Earth and Planetary Science Letters*, **90**: 243-262.
- CORDANI, U.G. - 1970. Idade do vulcanismo no Oceano Atlântico Sul. *B. Inst. Geol. Astron.*, São Paulo, **1**, 9-76.
- COTTON, F.A. & WILKINSON, G. - 1972. Advanced inorganic chemistry. 3ª Ed., Wiley - Interscience, New York. In: *Uranium series disequilibrium: Applications to Earth, Marine, and Environmental Sciences*. 2ª Ed., Oxford, Claredon Press, 910p.
- CROUGH, S.T.; MORGAN, W.J.; HARGRAVES, R.B. - 1980. Kimberlites: their relation to mantle hotspots. *Earth and Planetary Science Letters*, **50**: 260-274.
- CURRIE, L.A. - 1968. Limits for Qualitative Detection and Quantitative Determination. *Analytical Chemistry*, **40(3)**: 586-593.

DEBERTIN, K. & HELMER, R.G. - 1988. Gamma and X-ray Spectrometry with Semiconductor Detectors. North Holland.

DE LA ROCHE, H.; LETERRIER, P.; GRANDCLAUDE, P.; MARCHAL, M. - 1980. A classification of volcanic and plutonic rocks using R1-R2 diagram and major-element analyses. Its relationships with current nomenclature. *Chemical Geology*, **29**: 183-210.

DE REGGE, P. & BODEN, R. - 1984. Review of chemical separation techniques applicable to alpha spectrometric measurements. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research*, **223**: 181-187.

DICKIN, A.P. - 1997. *Radiogenic Isotope Geology*. 2^a Ed., Cambridge University Press, New York, 490p.

FAURE, G. - 1986. *Principles of Isotope Geology*. 2^a Ed., John Wiley & Sons, New York, 599p.

FERRARI, A.L. & RICCOMINI, C. - 1999. Campo de esforços plio-pleistocênico na Ilha da Trindade (Oceano Atlântico Sul, Brasil) e sua relação com a tectônica regional. *Revista Brasileira de Geociências*, **29**(2): 195-202.

FIGUEIREDO, A.M.G. & MARQUES, L.S. - 1989. Determination of rare earths and other elements in the Brazilian geological standards BB-1 and GB-1 neutron activation analysis. *Geochimica Brasiliensis*, **3**: 1-8.

FIGUEIREDO, A.M.G. & TICCIANELLI, R.B. - 1999. Controle de qualidade analítico dos elementos terras raras e outros elementos traços em rochas por ativação neutrônica. *Anais do III Congresso Brasileiro de Geoquímica*, 213-215.

GAYSCONE, M. - 1982. Geochemistry of the actinides and their daughters. In: Ivanovich, M & Harmon, R.S. *Uranium series disequilibrium; Applications to environmental problems*, 2^o Ed., Oxford, Claredon Press, 571p.

GIBSON, S.A.; THOMPSON, R.N.; LEONARDOS, O.H.; DICKIN, A.P.; MITCHELL, J.G. - 1995. The Late Cretaceous Impact of the Trindade Mantle Plume: Evidence from Large-volume, Mafic, Potassic Magmatism in SE Brazil. *Journal of Petrology*, **36**(1): 189-229.

GILL, J. & CONDOMINES, M. - 1992. Short-lived radioactivity and magma genesis. *Science*, **257**: 1368-1376.

GILL, J.B.; PYLE, D.; WILLIAMS, R.W. - 1992. Igneous rocks. In: Ivanovich, M & Harmon, R.S. *Uranium series disequilibrium: Applications to Earth, Marine, and Environmental Sciences*. 2^o Ed., Oxford, Claredon Press, 910p.

GILL, J.B. & WILLIAMS, R.W. - 1990. Th isotopes and U-series of subduction related volcanic rocks. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, **54**: 1427-1442.

GOLDSCHMIDT, V.M. - 1954. Geochemistry. In: Ivanovich, M & Harmon, R.S. *Uranium series disequilibrium: Applications to Earth, Marine, and Environmental Sciences*. 2^o Ed., Oxford, Claredon Press, 910p.

GOLDSTEIN, S.J.; MURRELL, M.T.; JANECKY, D.R. - 1989. Th and U isotopic systematics of basalt from the Juan de Fuca and Gorda ridges by mass spectrometry. *Earth and Planetary Science Letters*, **96**: 134-146.

GOLDSTEIN, S.J.; MURRELL, M.T.; JANECKY, D.R.; DELANEY, J.R.; CLAGUE - 1992. Geochronology and petrogenesis of MORB from the Juan de Fuca and Gorda ridges by ^{238}U - ^{230}Th disequilibrium. *Earth and Planetary Science Letters*, **109**: 255-272. (Erratum).

GOLDSTEIN, S.J.; MURRELL, M.T.; WILLIAMS, R.W. - 1993. ^{231}Pa and ^{230}Th chronology of mid-ocean ridge basalts. *Earth and Planetary Science Letters*, **115**: 151-159.

GOVINDARAJU, K. - 1994. Compilation of working values and samples description for 383 geostandards. *Geostandards Newsletter, Special Issue*, **18**: 6-7.

GOVINDARAJU, K. - 1995. 1995 working values with confidence limits for twenty-six CRPG, ANRT and IWG-GIT Geostandards. *Geostandards Newsletter, Special Issue*, **19**: 1-32.

HALLIDAY, A.N.; DAVIES, G.R.; LEE, D.; TOMMASINI, S.; PASLICK, C.; FITTON, J.G.; JAMES, D.E. - 1992. Lead isotope evidence for young trace element enrichment in the oceanic upper mantle. *Nature*, **359**: 623-627.

HALLIDAY, A.N.; LEE, D.C.; TOMMASINI, S.; DAVIES, G.R.; PASLICK, C.R.; FITTON, J.G.; JAMES, D.E. - 1995. Incompatible trace elements in OIB and MORB and source enrichment in the sub-oceanic mantle. *Earth and Planetary Science Letters*, **133**: 379-395.

HALLSTADT, L. - 1984. A method for the electrodeposition of actinides. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research*, **223**: 266-267.

HART, R.J.; REID, D.L.; STUCKLESS, J.S.; WELKE, H.J. - 1984. Comparison of the three techniques for the determination of uranium and thorium in rocks. *Chemical Geology*, **29**: 354-350.

HEAD, J.H. - 1972. Minimum detectable photopeak area in Ge(Li) spectra. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research*, **98**: 419-428.

HELENE, O. & VANIN, V.R. - 1981. *Tratamento estatístico de dados em Física Experimental*. 2ª Ed., Editora Edgard Blücher Ltda, 105p.

HURTGEN, C.; JEROME, S.; WOODS, M. - 2000. Revisiting Curie – how low can you go?. *Applied Radiation and Isotopes*, **53**(1-2): 45-50.

IVANOVICH, M. - 1992. Uranium Series Disequilibria Applications in Geochronology. In: Ivanovich, M & Harmon, R.S. *Uranium series disequilibrium: Applications to Earth, Marine, and Environmental Sciences*. 2º Ed., Oxford, Claredon Press, 910p.

IVANOVICH, M. & HARMON, A. - 1992. Uranium-series disequilibrium: Applications to environmental problems, 2º Ed., Oxford, Claredon Press, 910p.

IVANOVICH, M. & MURRAY, A. - 1992. Spectroscopic methods. In: Ivanovich, M & Harmon, R.S. *Uranium series disequilibrium: Applications to Earth, Marine, and Environmental Sciences*. 2º Ed., Oxford, Claredon Press, 910p.

KAPLAN, I. - 1962. *Nuclear Physics*. 2º Ed., Addison-Wesley Publishing Company, USA. 633p.

KAWASHITA, K.; SONOKI, I.K.; SATO, K.; SONOKI, H.M. - 1990. Regressões lineares em geocronologia: isócronas, errócronas e pseudoisócronas. *Boletim. IG-USP, Série Científica*, **21**: 53-72.

KETCHAM, R.A. - 1996. An improved method for determination of heat production with gamma-ray scintillation spectrometry. *Chemical Geology*, **130**: 175-194.

KIGOSHI, K. - 1967. Ionium dating of igneous rocks. *Science*, **156**: 932.

KNOLL, G.F. - 1992. *Radiation detection and measurements*. 2º Ed, New York, John Wiley & Sons, 754p.

KRESSIN, I.K. - 1977. Eletrodeposition of plutonium and americium for high resolution alpha spectrometry. *Analytical Chemistry*, **49**(6): 842-842.

KRISHNASWAMI, S. & SARIN, M.M. - 1976. The simultaneous determination of Th, Pu, Ra isotopes, ^{210}Pb , ^{55}Fe , ^{32}Si and ^{14}C in marine suspended phases. *Analytica Chimica Acta*, **83**: 143-156.

KRISHNASWAMI, S.; TUREKIAN, K.K.; BENNETT, J.T. - 1984. The behavior of ^{232}Th and ^{238}U decay chain nuclides during magma formation and volcanism. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, **48**: 505-511.

KU, T.L. - 1976. The uranium-series methods of age determination. *Annual Review of the Earth and Planetary Science*, **4**: 347-379.

LALOU, C. - 1989. Geochronology using U-series disequilibria. In: *Nuclear Methods of Dating*. Kluwer Academic Publishers, Netherlands, 603p.

LE BAS, M.J.; LE MAITRE, R.W.; STRECKEISEN, A.; ZANETTIN, B. - 1986. A chemical classification of volcanic rocks based on the total alkali-silica diagram. *Journal of Petrology*, **27**: 745-750.

LINHARES, P.S. - 1987. Estado atual do estudo cooperativo interlaboratorial das amostras padrões granito (GB-1) e basalto (BB-1) do Departamento de Geoquímica do I.G.U.F.Ba. *Anais do 1º Congresso Brasileiro de Geoquímica*, **II**: 327-340.

LINHARES, P.S. & BARBOSA, R.M. - 1982. Resultados preliminares (1978-1982) do estudo interlaboratorial das rochas Basalto (BB-1) e Granito (GB-1) do Departamento de Geoquímica do Instituto de Geociências da UFBa. Elementos Principais. *Anais do XXXII Congresso Brasileiro de Geologia*, **5**: 1945-1951.

MACDOUGALL, J.D. - 1995. Using short-lived U and Th series isotopes to investigate volcanic processes. *Annual Review of Earth and Planetary Science*, **23**: 143-167.

MARQUES, L.S. - 1988. Caracterização geoquímica das rochas vulcânicas da Bacia do Paraná : implicações petrogenéticas. *Tese de doutoramento*, IAG/USP, 175p.

McKENZIE, D. - 1985. ^{230}Th - ^{238}U disequilibrium and the melting processes beneath ridge axes. *Earth and Planetary Science Letters*, **72**: 149-157.

MARQUES, L.S.; ALCALÁ, A.L.; SANTOS, R.N.; RIBEIRO, F.B.; HODO, F.Y. - 1993. Método para determinação da concentração e composição isotópica de U e Th em rochas por espectrometria alfa. 3º Congresso Internacional da Sociedade Brasileira de Geofísica. *Actas*, **2**: 851-853.

MARQUES, L.S.; ULBRICH, M.N.C.; RUBERTI, E.; TASSINARI, C.G. - 1999. Petrology, geochemistry and sr-Nd isotopes of the Trindade and Martin Vaz volcanics rocks (Southern Atlantic Ocean). *Journal of Volcanology and Geothermal Research*, **93**: 191-216.

MERTZIG, W. - 1978. Estudo da técnica de eletrodeposição na preparação de amostras para a determinação de ^{233}U por espectrometria alfa. *Dissertação de mestrado*, IPEN/CNEN, 78p.

McINTIRE, W.L. - 1963. Trace element partition coefficients; a review of theory and applications to geology. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, **27**: 1-209.

NEWMAN, S.; FINKEL, R.C.; MACDOUGALL, J.D. - 1983. ^{230}Th - ^{238}U disequilibrium systematics in oceanic tholeiites from 21° N on the East Pacific Rise. *Earth and Planetary Science Letters*, **65**: 17-33.

NGDC – National Geophysical Data Center - 1994. Terrain Base, World Digital Terrain Data (CD-ROM), Release 1.0, Colorado, USA.

O'CONNOR, J.M. & DUNCAN, R.A. - 1990. Evolution of the Walvis Ridge – Rio Grande Rise hot spot system: implications for African and South American plate motions over plumes. *Journal of Geophysical Research*, **95**: 17475-17502.

OVERSBY, V.M. & GAST, P.W. - 1968. Lead isotope compositions and uranium decay series disequilibrium in recent volcanic rocks. *Earth and Planetary Science Letters*, **5**: 199-206.

OVERSBY, V.M. - 1971. Lead in oceanic islands: Azores and Trindade. *Earth and Planetary Science Letters*, **11**: 401-406.

PYLE, D.M.; IVANOVICH, M.; SPARKS, R.S.J. - 1988. Magma-cumulate mixing identified by U-Th disequilibrium dating. *Nature*, **331**: 157-159.

REAGAN, M.K.; VOLPE, A.M.; CASHMAN, K.V. - 1992. ^{238}U - and ^{232}Th -series chronology of phonolite fractionation at Mount Erebus, Antarctica. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, **56**: 1401-1407.

REHKÄMPER, M. - 1995 - A highly sensitive HPLC method for the determination of Th and U concentrations in geological samples. *Chemical Geology*, **119**: 1-12.

RIBEIRO, F.B. - 1999. Um exemplo da aplicação da espectrometria gama na observação do desequilíbrio das séries radioativas do urânio e do tório. Tese de livre docência, IAG-USP, 73p.

RIBEIRO, F.B.; ROQUE, A.; BOGGIANI, P.C.; FLEXOR, J.M. - 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**(1): 153-173..

RODRÍGUEZ, P.B.; VERA TOMÉ, F.; LOZANO, J.C. - 2000. Concerning the low uranium and thorium yields in the electrodeposition process of soil and sediment analyses. *Applied Radiation and Isotopes*, **54**: 29-33.

ROSHOLT, Y.N.; SHIELDS, W.R.; GARNER, E.L. - 1963. Isotopic fractionation of uranium in sandstones. *Science*, **13**: 244.

RUBIN, K.H. & MACDOUGALL, J.D. - 1992. Th-Sr isotopic relationships in MORB. *Earth and Planetary Science Letters*, **114**: 149-157.

SAIKI, M. - 1988. Determination of $^{235}\text{U}/^{238}\text{U}$ and $^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$ isotopic ratios by alpha spectrometry. *Série Publicação IPEN*, **240**: 1-12.

SANTOS, R.N. & MARQUES, L.S. - 1997a. Aplicação da técnica de espectrometria alfa na determinação das concentrações e razões isotópicas de urânio e tório em silicatos. IV Encontro Nacional de Aplicações Nucleares, *Actas*, 206-211.

SANTOS, R.N. & MARQUES, L.S. - 1997b. Concentrações e razões isotópicas de U e Th em rochas vulcânicas da Ilha da Trindade - Resultados Preliminares. 5º Congresso Internacional da Sociedade Brasileira de Geofísica, *Actas*, 868-870.

SANTOS, R.N.; MARQUES, L.S.; RIBEIRO, F.B. - 2000. Estudo do equilíbrio radioativo das séries do ^{238}U e ^{232}Th nas rochas vulcânicas da Ilha da Trindade e de Martin Vaz. Submetido junto a *Geochimica Brasiliensis*.

SIEBEL, W.; BECCHIO, R.; VOLKER, F.; HANSEN, M.A.F.; VIRAMONTE, J.; TRUMBULL, R.B.; HAASE, G.; ZIMMER, M. - 2000. Trindade and Martin Vaz Islands, South Atlantic: Isotopic (Sr, Nd, Pb) and trace element constraints on plume related magmatism. *Journal of South American Earth Sciences*, **13**: 79-103.

SIGMARSSON, O.; CONDOMINES, M.; HARMON, R.S.; MORRIS, J.D. - 1990. Uranium and ^{10}Be enrichments by fluids in Andean arc magmas. *Nature*, **346**: 163-165.

SIGMARSSON, O.; CARN, S.; CARRACEDO, J.C. - 1998. Systematics of U-series nuclides in primitive lavas from the 1730-36 eruption on Lanzarote, Canary Islands, and implications for the role of garnet pyroxenites during oceanic basalts formations. *Earth and Planetary Science Letters*, **162**: 137-151.

SZELES, M.S. - 1990. Determinação de urânio e suas razões isotópicas em amostras ambientais. Dissertação de mestrado, IPEN/CNEN, 78p.

THURBER, S.L. - 1962. Anomalous $\text{U}^{234}/\text{U}^{238}$ in nature. *Journal of Geophysical Research*, **67 (11)**: 4518-4521.

ULBRICH, M.N.C.; MARQUES, L.S.; RUBERTI, E.; ALVES, F.R. - 1997. Petrografia e Geoquímica de rochas vulcânicas da ilha da Trindade e do fonólito de Martin Vaz. 4º Congresso de Geoquímica dos Países de Língua Portuguesa. *Actas*, 157-160.

VASCONCELLOS, M.B.A.; ARMELIN, M.J.A.; FIGUEIREDO, A.M.G.; MAZZILLI, B.P.; SAIKI, M. - 1987. A comparative study of some nuclear methods for $^{235}\text{U}/^{238}\text{U}$ isotopic ratio determination. *Journal of Radioanalytical Nucl. Chem., Articles* **113** (2): 357-370.

VERA TOME, F. & MARTIN SANCHES, A. - 1991. Optimizing the parameters affecting the yield and energy resolution in the electrodeposition of uranium. *Applied Radiation and Isotopes*, **42**: 135-140.

VOLTAGGIO, M.; BRANCA, M.; TUCCIMEI, P.; TECCE - 1995 - Leaching procedure used in dating young potassic volcanic rocks by the $^{226}\text{Ra}/^{230}\text{Th}$ method. *Earth and Planetary Science Letters*, **136**: 123-131.

WALFORD, G.V. & GILBOY, W.B. - 1972. Fundamentals of sensitivity limits in low level in low level counting. In: ADAMS, J.S.; LOWDER, W.M.; GESSELL, T.F.; editors. *The natural radiation environment II*, **1**: 135-154.

WEAST, R.C. - 1988. *Handbook of Chemistry and Physics*. 1st Student Edition, Florida, CRC Press Inc.

WEAVER, B.L. - 1990. Geochemistry of highly-undersaturated ocean island suites from the South Atlantic Ocean: Fernando de Noronha and Trindade Islands. *Contributions to Mineralogy and Petrology*, **105**: 502-515.

WILLIAMS, R.W.; GILL, J.B.; BRULAND, K.W. - 1986. Ra-Th disequilibria systematics: Timescale of carbonatite magma formation at Oldoinyo Lengai Volcano, Tanzania. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, **50**: 1249-1259.

WILLIAMS, R.W. & GILL, J.B. - 1989. Effects of partial melting on the uranium decay series. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, **53**: 1607-1619.

WILLIAMS, R.W. & GILL, J.B. - 1992. Th isotope and U-series disequilibria in some alkali basalts. *Geophysical Research Letters*, **19**(2): 139-142.

WILLIAMSON, J.H. - 1968. Least-squares fitting of a straight line. *Canadian Journal of Physys*, **44**: 1079-1086.

WILSON, M. - 1989. *Igneous Petrogenesis: a global approach*. Unwin Hyman, London, 466p.