UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO
INSTITUTO DE GEOCIÊNCIAS

**IMPLEMENTAÇÃO DE CROMATOGRAFIA DE TROCA IÔNICA
PARA URÂNIO E TÓRIO A PARTIR DE CARBONATOS**

Kátia Santana da Silva

Orientadora: Profa. Dra. Maria Helena Bezerra Maia de Hollanda

DISSERTAÇÃO DE MESTRADO

Programa de Pós-Graduação em Geoquímica e Geotectônica

São Paulo

2011

UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO
INSTITUTO DE GEOCIÊNCIAS

**“IMPLEMENTAÇÃO CROMATOGRÁFIA DE TROCA IÔNICA PARA URÂNIO E TÓRIO A
PARTIR DE CARBONATOS”.**

KÁTIA SANTINA DA SILVA

Orientador: Profa. Dra. Maria Helena Bezerra Maia de Hollanda

DISSERTAÇÃO DE MESTRADO

COMISSÃO JULGADORA

	Nome	Assinatura
Presidente:	Profa. Dra. Maria Helena Bezerra Maia de Hollanda (GMG/IGc/USP)	_____
Examinadores:	Profa. Dra. Mari Estela de Vasconcelos (IPEN)	_____
	Prof. Dr. Pedro Vitoriano de Oliveira (Inst. Química/USP)	_____

UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO
INSTITUTO DE GEOCIÊNCIAS

**IMPLEMENTAÇÃO DE CROMATOGRAFIA DE TROCA IÔNICA
PARA URÂNIO E TÓRIO A PARTIR DE CARBONATOS**

Kátia Santina da Silva

Orientadora: Profa. Dra. Maria Helena Bezerra Maia de Hollanda

DISSERTAÇÃO DE MESTRADO

Programa de Pós-Graduação em Geoquímica e Geotectônica

DEDALUS - Acervo - IGC

30900030685

São Paulo

2011

IMPLEMENTAÇÃO DE CROMATOGRAFIA DE TROCA IÔNICA PARA URÂNIO E TÓRIO A PARTIR DE CARBONATOS

KÁTIA SANTINA DA SILVA

Dissertação de Mestrado do Programa de Pós-graduação em Geoquímica e Geotectônica, área de concentração em Geoquímica de Processos Exógenos, do Instituto de Geociências da Universidade de São Paulo.

Orientadora: Profa. Dra. Maria Helena B. M. Holanda

São Paulo

2011

Agradecimentos

Gostaria de expressar meus sinceros agradecimentos às pessoas que estiveram presentes no decorrer dessa jornada, em especial a minha família, meus vários amigos e meu namorado pela paciência constante e apoio sempre presente.

Estendo esses agradecimentos a minha orientadora Maria Helena Hollanda, por proporcionar a participação neste projeto, pela amizade e apoio em todas as etapas de seu desenvolvimento. A minha participação só foi possível com a concessão da bolsa pela CAPES, no âmbito do INCT 'Desenvolvimento de Técnicas Analíticas Inovadoras em Geoquímica Inorgânica para Exploração de Petróleo e Gás'.

Agradeço também às técnicas dos laboratórios de geoquímica e geocronologia (CPGeo), Sandra Andrade e Liliane Petronilho, pelos conhecimentos transmitidos e discussões/sugestões compartilhadas. Incluo igualmente todos os demais técnicos (de laboratório e administrativos) do Centro de Pesquisas Geocronológicas que me acolheram durante este período.

Agradecimentos especiais são deixados aos pesquisadores Jorge Sarkis, Fátima Maria Sequeira de Carvalho e Maria Luiza Godoy que gentilmente cederam alíquotas de sais de Th para nossos testes de calibração do *spike* ^{229}Th , bem como por sugestões dadas com respeito às suas dissoluções. Ao professor Koji Kawashita tenho a agradecer os ensinamentos transmitidos com respeito à geocronometria iniciada neste projeto, esperando que sua participação venha ser estendida nas etapas subsequentes de desenvolvimento do método U-Th.

Por fim, agradeço a todos que passaram pela minha vida nesse período, de forma positiva ou negativa todos deixaram uma lição de crescimento.

Índice

Capítulo I - INTRODUÇÃO

1.1 APRESENTAÇÃO E JUSTIFICATIVA PARA O PROJETO	01
1.2 OBJETIVO E DESENVOLVIMENTO DO PROJETO NO CPGEO	02
1.3 ESCOPO DA DISSERTAÇÃO	04

Capítulo II – FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA

2.1 INTRODUÇÃO	05
2.2 PRINCÍPIOS GERAIS DO MÉTODO DE DATAÇÃO DA SÉRIE DE DESEQUILÍBRIO DO URÂNIO	05
2.3 TÉCNICAS ANALÍTICAS PARA DETERMINAÇÕES DA SÉRIE DE DESEQUILÍBRIO DO URÂNIO	06

Capítulo III – PROCEDIMENTOS PRÉ-CROMATOGRAFIA LÍQUIDA

3.1 INTRODUÇÃO	09
3.2 DESCONTAMINAÇÃO DOS MATERIAIS UTILIZADOS	09
3.2.1 Descontaminação de béqueres Savillex®	10
3.2.2 Descontaminação de colunas	11
3.2.3 Descontaminação de ponteiros	11
3.2.4 Descontaminação de tubos de centrifuga (tipo Falcon)	11
3.2.5 Lavagem de resinas de troca iônica (BioRad® AG 1-X8, Spectra/Gel® IE 1-X8)	12
3.3 DISSOLUÇÃO ÁCIDA DE CARBONATOS	13
3.3.1 Teste com ácido nítrico	13
3.3.2 Teste com ácido clorídrico	14
3.3.3 Teste com mix fluorídrico:nítrico e perclórico:nítrico para o padrão JLS-1	14
3.3.4 Teste de dissolução de uma amostra de carbonato com fração terrígena	15

Capítulo IV – SEPARAÇÃO CROMATOGRÁFICA DE TROCA IÔNICA

4.1 INTRODUÇÃO	16
4.2 O MÉTODO DE CALIBRAÇÃO DAS COLUNAS CROMATOGRÁFICAS NO BGC	18
4.2.1 Procedimento para coluna primária (volume de empacotamento 3 mL)	18

4.2.2 Procedimento para coluna secundária (volume de empacotamento 1,2 mL)	19
4.3 RESULTADOS DOS TESTES DE CALIBRAÇÃO NO CPGEO SEGUNDO O PROCEDIMENTO BGC	19
4.3.1 Primeira Etapa de Teste	19
4.3.2 Segunda Etapa de Teste	21
4.3.3 Terceira Etapa de Teste	25
4.3.4 Quarta Etapa de Teste	28
4.4 O MÉTODO DE CALIBRAÇÃO DAS COLUNAS CROMATOGRÁFICAS NA UMN	30
4.4.1 Coluna de Troca Aniônica	30
4.5 RESULTADOS DOS TESTES DE CALIBRAÇÃO NO CPGEO SEGUNDO A UMN	31
4.5.1 Primeira Etapa de Teste	31
4.5.2 Segunda Etapa de Teste	31
4.5.3 Terceira Etapa de Teste	33

Capítulo V – PROCEDIMENTOS PARA PREPARAÇÃO DE SPIKES Th e U

5.1 INTRODUÇÃO	36
5.2 PROCEDIMENTO PARA CALIBRAÇÃO DOS SPIKES ^{233}U E ^{236}U	37
5.3 PROCEDIMENTO PARA CALIBRAÇÃO DO SPIKE ^{229}Th	39

Capítulo VI – CONSIDERAÇÕES FINAIS

6.1 SOBRE A INFRA-ESTRUTURA PARA IMPLEMENTAÇÃO DA CROMATOGRAFIA DE TROCA IÔNICA	42
6.2 SOBRE A ESCOLHA E PREPARAÇÃO DAS RESINAS DE TROCA IÔNICA USADAS NOS TESTES	43
6.3 SOBRE O PROCEDIMENTO DE CROMATOGRAFIA ADOTADO NO BGC	45
6.4 SOBRE O PROCEDIMENTO DE CROMATOGRAFIA ADOTADO NA UMN	46
6.5 SOBRE A PREPARAÇÃO DE SPIKES DE Th E U	47
6.6 ETAPAS FUTURAS	47

Referências Bibliográficas	50
-----------------------------------	----

Lista de Figuras

Figura 01. Materiais diversos utilizados nas diferentes etapas de implementação do método U-Th no Centro de Pesquisas Geocronológicas. Da esquerda para direita, de cima para baixo: **A.** Béquers Savillex® (7 e 15 mL); **B.** Colunas Bio Rad® e de teflon retrátil; **C.** Resinas de troca iônica; **D.** Garrafa, pisseta e ponteiros.

Figura 02. Destilador de quartzo com coluna de Vigreux para destilação fracionada, utilizado para produção contínua de ácidos de alta pureza a partir de reagentes P.A. O sistema de aquecimento consiste de uma manta aquecedora.

Figura 03. Da esquerda para a direita: **A.** Etapa de descontaminação de béquer Savillex® em meio ácido, em chapa aquecedora. **B.** Etapa de lavagem de colunas em meio ácido, em ultrassom.

Figura 04. Gráficos a calibração das colunas primária e secundária sem co-precipitação com $\text{Fe}(\text{OH})_3$. **A.** Calibração de Th na coluna primária; **B.** Calibração de U na coluna primária; **C.** Calibração de Th na coluna secundária; **D.** Calibração de U na coluna secundária. As frações JCp-1 [5] e [6] foram tratadas apenas na coluna primária, enquanto as frações [7] e [8] foram inicialmente tratadas na coluna primária e as coletas de Th e U foram, em seguida, passadas na coluna secundária.

Figura 05. Gráficos ilustrando a calibração das colunas primária e secundária do procedimento BGC, com co-precipitação com $\text{Fe}(\text{OH})_3$. **A.** Calibração de Th na coluna primária; **B.** Calibração de U na coluna primária; **C.** Calibração de Th na coluna secundária; **D.** Calibração de U na coluna secundária. As frações JCp-1 [9] e [10] foram tratadas apenas na coluna primária, enquanto as frações [11] e [12] foram inicialmente tratadas na coluna primária e as alíquotas de Th e U coletadas foram, em seguida, passadas na coluna secundária.

Figura 06. Gráficos ilustrando a calibração das colunas primária e secundária do procedimento BGC, na terceira etapa de testes, com os padrões JCp-1 e Fluka. **A.** Calibração de Th na coluna primária; **B.** Calibração de U na coluna primária; **C.** Calibração de Th na coluna secundária; **D.** Calibração de U na coluna secundária. A fração JCp-1 [13] foi tratada apenas na coluna primária, enquanto a fração [14] foi inicialmente tratada na coluna primária e as alíquotas de Th e U coletadas foram, em seguida, passadas na coluna secundária.

Figura 07. Gráficos ilustrando a calibração das colunas primária e secundária do procedimento BGC, na quarta etapa de testes, com os padrões JCp-1 e JLS-1. **A.** Calibração de Th na coluna primária; **B.** Calibração de U na coluna primária; **C.** Calibração de Th na coluna secundária; **D.** Calibração de U na coluna secundária. As frações JCp-1 [17] e JLS-1 [7] foram tratadas apenas na coluna primária, enquanto as frações JCp-1 [18] e JLS-1 [8] foram inicialmente tratadas na coluna primária e as alíquotas de Th e U coletadas foram, em seguida, passadas na coluna secundária.

Figura 08. Gráficos ilustrando a calibração da coluna do procedimento UMN, na segunda etapa de testes, com os padrões JCp-1 [21] e JLS-1 [9 a 12]. **A.** Calibração de Th; **B.** Calibração de U.

Figura 09. Gráficos ilustrando a calibração da coluna do procedimento UMN com os padrões JCp-1 [22 a 24] e JLS-1 [13 e 14]. **A.** Calibração de Th; **B.** Calibração de U.

Figura 10. Fluxogramas ilustrando as etapas de lavagem das resinas Bio Rad® e Spectra/Gel® adotadas neste trabalho. O fluxograma 1 foi adotado para ambas as resinas, constituindo o esquema tradicionalmente realizado para resinas aniônicas utilizadas em outros métodos, no CPGeo. Os fluxogramas 2 e 3 representam os esquemas adotados no BGC e UMN, respectivamente, na cromatografia U e Th.

Figura 11. Fluxograma das etapas de cromatografia de troca iônica com a resina Bio Rad® AG 1-X8.

Figura 12. Fluxograma das etapas de cromatografia de troca iônica com a resina Spectra/Gel® IE 1-X8.

Lista de Tabelas

Tabela 01. Parâmetros de preparação das soluções de calibração para ICP-MS (IGc/USP).

Tabela 02. Parâmetros de preparação das soluções de calibração para ICP-MS (IGc/UNICAMP).

Tabela 03. Dados de peso e percentagem de recuperação para as frações de JCp-1 e JLS-1 analisadas na primeira etapa de teste (procedimento BGC).

Tabela 04. Procedimento para coluna primária adotado pelo BGC com a definição das diferentes alíquotas coletadas para U e Th na segunda etapa de testes.

Tabela 05. Procedimento para coluna secundária adotado pelo BGC com a definição das diferentes alíquotas coletadas para U e Th na segunda etapa de testes.

Tabela 06. Dados de peso e percentagem de recuperação para as frações de JCp-1 analisadas na segunda etapa de teste (procedimento BGC).

Tabela 07. Procedimento para coluna primária adotado pelo BGC com a definição das diferentes alíquotas coletadas para U e Th na terceira etapa de testes.

Tabela 08. Procedimento para coluna secundária adotado pelo BGC com a definição das diferentes alíquotas coletadas para U e Th na terceira etapa de testes.

Tabela 09. Dados de peso e percentagem de recuperação para as frações de JCp-1 analisadas na terceira etapa de teste (procedimento BGC).

Tabela 10. Dados de peso e percentagem de recuperação para as frações de JCp-1 e JLS-1 analisadas na quarta etapa de teste (procedimento BGC).

Tabela 11. Dados de peso e percentagem de recuperação para as frações de JCp-1 analisadas na primeira etapa de teste (procedimento UMN).

Tabela 12. Procedimento para coluna adotado pelo UMN com a definição das diferentes alíquotas coletadas para U e Th na segunda etapa de testes.

Tabela 13. Dados de peso e percentagem de recuperação para as frações de JCp-1 e JLS-1 analisadas na segunda etapa de teste (procedimento UMN).

Tabela 14. Procedimento para coluna adotado pelo UMN, com modificações, com a definição das diferentes alíquotas coletadas para U e Th na segunda etapa de testes.

Tabela 15. Dados de peso e percentagem de recuperação para as frações de JCp-1 [22 a 24] e JLS-1 [13 e 14] analisadas na terceira etapa de teste (procedimento UMN).

Tabela 16. Informações sobre as fontes usadas para preparação dos *spikes* ^{229}Th , ^{233}U e ^{236}U .

Tabela 17. Dados de pesagem obtidos no procedimento de uma solução-padrão de calibração para os *spikes* ^{233}U e ^{236}U .

Tabela 18. Dados de pesagem obtidos no procedimento de uma solução-padrão de calibração para o *spike* ^{229}Th .

Resumo

O método U-Th para datação em carbonatos recentes tem importância estratégica como ferramenta em estudos paleoclimáticos englobando o período entre Pleistoceno e Holoceno, uma vez que permite ancorar (no tempo) padrões de oscilações climáticas e ambientais globais, dependentes de temperatura e pluviosidade. Esses padrões são identificados a partir de dados isotópicos ($\delta^{13}\text{C}$, $\delta^{18}\text{O}$) e geoquímicos (razões elementares) obtidos em espeleotemas e corais. No Brasil, inúmeros projetos científicos têm se desenvolvido nessa linha de pesquisa, mas utilizando parte das facilidades analíticas necessárias a esses estudos disponíveis em laboratórios internacionais.

A implementação do método U-Th (^{238}U - ^{234}U - ^{230}Th) de desequilíbrio da série do urânio foi objeto dessa dissertação. A meta foi testar rotinas de cromatografia de troca iônica para separação química de U e Th a partir de amostras de carbonato, definidas nos laboratórios do Berkeley Geochronological Center (BGC) e University of Minnesota (UMN), para futura implementação no Centro de Pesquisas Geocronológicas do IGc/USP. As amostras utilizadas foram padrões de referência internacional (JCp-1 e JLS-1), e a infra-estrutura usada foi adequada a partir das instalações existentes no centro. A reprodutibilidade das rotinas escolhidas foi avaliada com base na capacidade de calibrar os picos de eluição de Th e U, e no fator de recuperação calculado a partir da quantidade inicial depositada na coluna.

Para o procedimento BGC foram utilizados dois conjuntos de colunas cromatográficas, primária e secundária, sendo que na primeira os picos de eluição foram estabelecidos entre 8-22 mL para Th e 34-38 mL para U. Na coluna secundária os resultados não foram satisfatórios para Th, com significativa fração sendo eliminada durante o descarte pré-coleta. Para U o intervalo foi estabelecido entre 13-17 mL. A recuperação de U no procedimento BGC foi ideal, consistentemente acima de 90% se não considerada o tratamento prévio com $\text{Fe}(\text{OH})_3$. Ao contrário, a recuperação de Th foi baixa e aleatória, em parte refletindo a perda em outras etapas de eluição da coluna.

Para o procedimento UMN foi considerada a exclusão na etapa de preparo/dissolução das amostras com HClO_4 uma vez não se tratar de um ácido rotineiramente usado no CPGeo, tendo como função eliminar qualquer traço de matéria orgânica presente na matriz carbonática. Essa modificação pode ter influenciado fortemente os dados de recuperação de Th (< 40%), especialmente para o padrão JCp-1 que, ao contrário do padrão JLS-1, não foi submetido à calcinação pré-dissolução. Quanto ao U os testes mostraram que houve perda durante a etapa de depósito+descarte obviamente afetando a recuperação em um intervalo bem definido. Uma tentativa adotada para melhorar esse comportamento foi aumentar o pH do

meio (resina) imediatamente antes do depósito da amostra na coluna, buscando favorecer maior fixação/retenção de U. O resultado foi parcialmente favorável uma vez que restringiu o pico de eluição entre 4-6 mL, mas ainda com perda prévia.

Tendo em vista a necessidade de melhor ajustar os parâmetros de calibração e recuperação para cromatografia de Th e U, novos testes serão realizados com a continuidade deste projeto, quando esperamos ajustar as rotinas do BGC e UMN, e também iniciar testes com outras resinas de troca iônica específicas para actínídeos. Estabelecida a rotina no CPGeo, será iniciada a fase de implementação do método na espectrometria de massas utilizando spikes específicos (^{229}Th , ^{233}U , ^{236}U) - ID-TIMS, calibrados durante o desenvolvimento desse mestrado.

Abstract

U-series dating applied for recent carbonates (speleothems, corals) has strategic importance for paleoclimatic studies developed on the Quaternary period (< 1.5 ky) since they can be well-preserved archives to explore past environmental conditions. High-resolution and high-precision geochronological data are required to constrain timing of paleoclimatic changes at a wide range of spatial and temporal scales, which are mostly identified by using potential indicators such as isotopic ($\delta^{13}\text{C}$, $\delta^{18}\text{O}$) and geochemical (elementary ratios) data. In Brazil, an increasing number of scientists have developed researches on this theme but, in part, using analytical facilities available in overseas laboratories.

The present master degree project aims to start up the U-series dating (^{238}U - ^{234}U - ^{230}Th) at CPGeo/IGc-USP on speleothems in order to give support for new researches on global (paleo)climate changes. We tested two different routines using ion exchange chromatography for chemical separation of U and Th from the carbonate reference materials JCp-1 and JLS-1. These two routines were developed in U-series laboratories of Berkeley Geochronological Center (BGC) (Sharp et al., 2003) and University of Minnesota (UMN) (Chen et al., 1986; Edwards et al., 1986), USA. Reproducibility of these routines was evaluated on the ability in calibrating ideal intervals for Th and U extraction, and the respective yields calculated from the initial amount deposited into the chromatographic column, which should be higher than 90%.

The BGC's procedure involves a set of two chromatographic columns (called primary and secondary) with volume of 3 mL and 1.2 mL, respectively, packed with anion exchange Bio Rad® AG 1-X8 resin. Th and U were selectively extracted by acid washing using strong (8 N) and weak (0,5 N) hydrocloridric acid. Our results show that the ideal elution interval for Th is between 8-22 mL and 34-38 mL for U, at primary column; for the secondary column the results were not good for Th because its loss during loading of the sample. For U, however, the interval was established between 13-17 mL. The yields were appreciable for U, mostly above 90% if co-precipitation Fe is not considered. New tests are required for defining the best Th elution interval since there is significant loss during previous and subsequent steps of the routine.

The UMN's procedure involves use of FeCl_3 during acid dissolution to promote co-precipitation of Th and U, and HClO_4 for organics dissolution. Sample is loaded into column packed with anion exchange Spectra/Gel® 1-X8 resin. Th and U were selectively extracted by acid washing using 6 N HCl (Th) and water (U). Since HClO_4 is not commonly used in CPGeo, it was excluded. Such a modification may have strongly influenced the yield for Th (< 40%), especially for the standard JCp-1 that, unlike the standard JLS-1 was not submitted to

calcination before acid dissolution. Uranium was strongly eluted during the other previous aliquots thus decreasing its yield. In order to improve the U retention the pH resin was increased before loading the sample into the column. This procedure helped to restrict the elution interval to 4-6 mL, but U loss was still detected.

New adjustment needs to be done to improve calibration of the Bio Rad® and Spectra/Gel® columns for extraction of Th and U from carbonates. In addition, we intend to begin tests with specific resins (U/TEVA®, TRU®) that are mentioned as very effective in actinide separation. These adjustments and new tests are the object of a ongoing research that aims to set U-series dating using isotope dilution (^{229}Th , ^{233}U , ^{236}U) combined with mass spectrometry at CPGeo/IGc/USP.

Capítulo I - INTRODUÇÃO

1.1 APRESENTAÇÃO E JUSTIFICATIVA PARA O PROJETO

Registros geológicos mostram que o clima da Terra vem sofrendo significativas mudanças ao longo do tempo reconhecidas desde o Proterozoico até o Recente. Especificamente no Neoproterozoico, variações extremas entre períodos de glaciação e aquecimento precederam a grande explosão de vida no Cambriano, e foram base para a hipótese controversa "Terra Bola de Neve" (*Snowball Earth*; Hoffman e Schrag, 2002). A partir do Cambriano, o clima global foi progressivamente alterado como consequência do efeito-estufa promovido por contínuas perturbações naturais no Ciclo do Carbono. Acredita-se que tais perturbações tenham sido uma das principais causas de extinção biológica em massa durante o Fanerozoico como resultado de intensa atividade geológica pretérita tais como impactos de meteoros e vulcanismos. Atualmente a atividade antrópica catastrófica é um dos principais mecanismos indutores do efeito-estufa global, contribuindo para o aquecimento generalizado do planeta, bem como para mudanças sazonais importantes que podem induzir grandes instabilidades ecológicas e migrações geográficas de populações de animais e plantas.

O crescente interesse em reconhecer os efeitos e causas das mudanças climáticas globais ao longo do tempo geológico tem levado à proposição de inúmeros projetos multidisciplinares envolvendo a integração de áreas clássicas das Geociências – Sedimentologia, Estratigrafia, Paleontologia, Palinologia, Espeleologia, Geoquímica Isotópica, Geocronologia, Meteorologia, Oceanologia e Hidrogeologia, financiados por várias agências de fomento no Brasil. Essa multidisciplinaridade é especialmente aplicável para a história mais recente do planeta Terra, registrada através do estudo sistemático de paleoindicadores geológicos específicos o que representam a chave para entender as grandes mudanças globais, atuais e futuras. Nesse contexto, a Geocronologia tem papel de destaque uma vez que permite estabelecer, com alta precisão/resolução, o vínculo temporal das mudanças climáticas recentes (especialmente no Quaternário) estabelecido a partir da datação direta daqueles paleoindicadores.

O estudo das variações climáticas globais durante o Quaternário tem sido de especial interesse para vários grupo de pesquisadores no mundo, no Brasil com destaque o grupo do IGc/USP coordenado pelos Dr. Francisco William da Cruz Jr e Dr. Ivo Karmann. Esse grupo vem desenvolvendo pesquisas essencialmente relacionadas a padrões paleoclimáticos registrados em espeleotemas carbonáticos brasileiros, com ênfase na utilização de parâmetros

isotópicos de carbono ($\delta^{13}\text{C}$) e oxigênio ($\delta^{18}\text{O}$). Esses parâmetros definem a assinatura isotópica desses carbonatos, a qual é sensível às oscilações climáticas e ambientais dependentes de temperatura e pluviosidade. A atuação internacional do grupo liderando pesquisas relacionadas à paleoclimatologia vem se tornando crescente após a implementação, no IGc, de uma infra-estrutura analítica ideal para obtenção desses dados isotópicos que combinam, de modo *on-line*, extração de gás CO_2 a partir da amostra e análise espectrométrica de alta precisão. Esse sistema analítico exige volume reduzido de amostra (c. 100-150 μg) possibilitando amostragem de alta resolução (variações de crescimento decadais/anuais) em espeleotemas e corais.

A identificação de padrões isotópicos em espeleotemas deve ser bem ancorada no tempo para permitir a correlação com eventos decadais, centenais ou milenares reconhecidos (Heinrich, Young-Dryas, Dansgaard-Oeschger, p.ex.), o que vem sendo feito através da datação dos espeleotemas pelo método ^{234}U - ^{230}Th . Uma vez que U (UO_2^{2+}) tende a formar complexos carbonáticos [p.ex., $\text{UO}_2(\text{CO}_3)_3^{4-}$] quando em meio aquoso saturado em CO_3 , minerais carbonáticos tais como calcita e aragonita tendem conter concentrações significativas de U e ausência de Th como função das diferentes afinidades geoquímicas (p.ex., solubilidade) entre ambos. Essas diferenças promovem o fracionamento entre esses elementos na hidrosfera, sendo que a produção de ^{230}Th em carbonatos é unicamente função do decaimento de ^{234}U .

A presente dissertação é parte das exigências para conclusão do Curso de Mestrado no Programa de Pós-Graduação em Geoquímica e Geotectônica, tendo sido submetida à área de concentração Geoquímica dos Processos Exógenos. A implementação do método U-Th para datação de espeleotemas não é necessariamente um projeto de inovação tecnológica, visto ser um método geocronológico bastante difundido no mundo e que vem sendo há quase três décadas utilizado para esse fim. Todavia, pode ser visto como de importância estratégica uma vez que o Brasil abriga inúmeras cavernas em regiões tropicais a sub-tropicais, muitas delas com notável acervo de espeleotemas com características ideais para datação, justificando-se sua utilização como ferramenta paleoclimática. Logo, é inegável que a implementação e rotineirização desses métodos em laboratórios nacionais deverá estimular pesquisas científicas relacionadas à Geologia do Quaternário e áreas afins, pois sua aplicação pode ser estendida a corais, ossos, lavas vulcânicas, etc.

1.2 OBJETIVO E DESENVOLVIMENTO DO PROJETO NO CPGEQ

O objetivo da presente dissertação é dar início à implementação do método ^{234}U - ^{230}Th para datação de carbonatos recentes (Pleistoceno-Holoceno), em especial espeleotemas no

Centro de Pesquisas Geocronológicas (CPGeo) do Instituto de Geociências da USP. Esse centro existe a aproximadamente 45 anos, atuando especificamente na aplicação de sistemas isotópicos específicos (Rb/Sr, Sm/Nd, U-Th-Pb, Re/Os, K/Ar, $^{40}\text{Ar}/^{39}\text{Ar}$, $^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$, D/H, $^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$) a problemas geológicos e ambientais, incluindo a datação absoluta de rochas precambrianas e fanerozoicas (Paleo a Cenozoico). A implementação do método U-Th permitirá ampliar a atuação do CPGeo em pesquisas voltadas também à geologia do Quaternário, o período de tempo mais recente de história da Terra em que os métodos comumente utilizados para rochas mais antigas não se aplicam devido às meia-vidas ($t_{1/2}$) mais longas.

Considerando a quantidade de U e Th muito pequena em carbonatos recentes (na ordem de ppb e ppt, respectivamente), faz-se necessária a separação química precisa desses elementos da matriz e, por sua vez, entre si. Assim, a implementação do método pode ser subdividido em duas etapas principais que referem-se a: (1) separação química de U e Th por cromatografia líquida de troca iônica, usando-se resinas específicas, e posterior (2) determinação das composições isotópicas de U e Th por espectrometria de massa, utilizando-se diluição isotópica (uso de traçadores/*spikes* específicos). Sabendo que o tempo necessário para desenvolvimento de um projeto dessa grandeza ultrapassa o prazo de 24 meses de um mestrado, a meta desse projeto de pós-graduação foi fixada em estabelecer o procedimento de cromatografia mais adequado para ser futuramente rotineirizado no CPGeo. Para isso procurou-se adequar um espaço próprio dentro da infra-estrutura já existente que pudesse ser dedicado ao método, muito embora algumas etapas tiveram que ser executadas em equipamentos comuns às demais metodologias em rotina do centro. A adequação desse espaço implicou em: (i) uso de uma capela de fluxo laminar própria, independente dos demais métodos, (ii) uso compartilhado de chapas aquecedoras, (iii) aquisição de materiais diversos (colunas, garrafas e frascos de teflon, béqueres Savillex®, pipetas graduadas, provetas, etc.) próprios e (iv) uso compartilhado de destiladores para purificação dos ácidos utilizados no procedimento. Tudo foi realizado em salas limpas (classe ISO7).

Precedendo à cromatografia em si, esse projeto envolveu toda a etapa prévia de preparação (descontaminação) do material requerida para a implementação de métodos baseados em diluição isotópica, além de testes de dissolução química de amostras com reagentes de diferentes normalidades (cf. publicações na literatura relacionada ao tema). Com respeito à rotina cromatográfica apresentada nesta dissertação a mesma não representa um desenvolvimento próprio. Os detalhes foram gentilmente transmitidos por pesquisadores dos laboratórios de U-Th do Berkeley Geochronological Center (Dr. Warren Sharp) e da University of Minnesota (Dr. Hai Cheng), de forma que tentamos reproduzir as rotinas visando avaliar qual delas (com ou sem modificações) poderia vir a ser implementada em rotina no CPGeo. Testes de outros procedimentos podem ainda ser considerados, mas fora do escopo dessa dissertação dado o curto prazo de dois anos.

Por fim, apresentamos os procedimentos instrumentais e de cálculo para preparação de três spikes específicos de U e Th recomendados para o método U-Th em carbonatos recentes. Essa etapa de geocronometria é fundamental para implementação de métodos baseados em diluição isotópica e, no caso dessa dissertação, representou uma contribuição inédita visto que foi integralmente planejada e desenvolvida para as finalidades do método no IGc/USP.

1.3 ESCOPO DA DISSERTAÇÃO

A dissertação está organizada em seis capítulos, sendo este o primeiro, de caráter introdutório, e o segundo trazendo uma breve síntese teórica sobre o sistema de desequilíbrio da série do urânio e as técnicas instrumentais utilizadas para a determinação de composições isotópicas dos geocronômetros de interesse (filhos e pais radioativos).

Considerando que a presente abordagem do tema é essencialmente metodológica, os vários procedimentos envolvidos durante a implementação do método U-Th em carbonatos foram organizados nos três capítulos seguintes. Assim, o terceiro capítulo apresenta todos os procedimentos de descontaminação de materiais de uso rotineiro em laboratórios de cromatografia líquida, incluindo béqueres de teflon, colunas, ponteiros e tubos de centrifuga, bem como preparação de reagentes e lavagem de resinas de troca iônica. O quarto capítulo traz os resultados dos testes de reprodução feitos segundo as rotinas cromatográficas dos dois laboratórios internacionais de U-Th mencionados anteriormente, Berkeley Geochronological Center (BGC) e University of Minnesota (UMN), ambos nos Estados Unidos. O quinto capítulo versa sobre a preparação das soluções *slope* enriquecidas em ^{229}Th , ^{233}U e ^{236}U , incluindo detalhes sobre a soluções de calibração e cálculos de diluição. E, por fim, o sexto capítulo que traz os comentários finais e conclusões sobre os resultados obtidos neste trabalho.

Capítulo II - FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA

2.1 INTRODUÇÃO

O texto abaixo foi elaborado com informações extraídas principalmente de livros textos em Técnicas Analíticas Instrumentais (Potts, 1987), Cromatografia (Collins et al., 1995) e Geologia Isotópica (Dickin, 1995; Faure and Mensing, 2005; Allègre, 2008) além de artigos científicos mais específicos.

2.2 PRINCÍPIOS GERAIS DO MÉTODO DE DATAÇÃO DA SÉRIE DE DESEQUILÍBRIO DO URÂNIO

As séries de decaimento radioativo do U e Th incluem alguns dos cronômetros mais utilizados para datação de materiais geológicos, baseados nas razões de abundâncias relativas entre os isótopos-pai, ^{238}U e ^{235}U , e seus respectivos isótopos-filhos finais, ^{206}Pb , ^{207}Pb e ^{208}Pb , ou ainda entre esses e isótopos-filhos intermediários – ^{231}Pa , ^{234}U , ^{230}Th , ^{226}Ra . Por causa das diferenças nas propriedades químicas entre pais e filhos radioativos, existem vários processos geológicos relacionados à dinâmica externa e interna do planeta que são capazes de interferir efetivamente na sequência de decaimentos naturais das duas séries do U. Isso resulta em uma condição de **desequilíbrio secular** que é, ao contrário de outros sistemas isotópicos, de grande valia para datação de processos geológicos recentes relacionados ao intervalo Pleistoceno-Holoceno (< 1,5 Ma).

A maioria dos sistemas isotópicos aplicados à geocronologia está em equilíbrio radioativo secular, ou seja, as atividades entre os produtos (pais e filhos) de decaimento são iguais entre si, podendo ser expresso por: $\lambda_1 n_1 = \lambda_2 n_2 = \lambda_3 n_3 = \dots = \lambda_i n_i$, de onde infere-se que o número de átomos (n) que decai por unidade de tempo (λ) é igual ao número de átomos formados no mesmo intervalo de tempo. Essa situação é esperada quando o decaimento de um determinado isótopo radioativo evolui idealmente em sistema fechado. Segundo Ketcham (1996), o período necessário para que um sistema fechado atinja equilíbrio secular pode ser estimado em seis vezes a $t_{1/2}$ (meia-vida) do isótopo-filho radioativo de menor constante de decaimento (λ). Assim, as séries do ^{238}U , ^{235}U e ^{232}Th podem ser consideradas em equilíbrio a partir de um período de tempo que se equivale a aproximadamente $1,5 \cdot 10^5$ anos, $1,9 \cdot 10^4$ anos e 35 anos, respectivamente, valores estes calculados a partir da $t_{1/2}$ de seus filhos ^{234}U ($2,45 \cdot 10^5$), ^{231}Pa ($3,25 \cdot 10^4$) e ^{228}Ra (5,76). Portanto, fenômenos geológicos que ocorram em intervalos de tempo inferiores a essas estimativas podem ser quantificados a partir da condição

de desequilíbrio secular dos sistemas isotópicos relacionados ao decaimento de isótopos de U e Th. Para o caso do ^{238}U , a situação de desequilíbrio pode ser retratada por um conjunto de geocronômetros ($^{230}\text{Th}/^{232}\text{Th}$, $^{234}\text{U}/^{230}\text{Th}$, $^{238}\text{U}/^{234}\text{U}$), os quais têm sido largamente utilizados como ferramenta geocronológica.

Para carbonatos tipo espeleotemas o geocronômetro ideal é representado pela relação de abundância $^{234}\text{U}/^{230}\text{Th}$, respectivamente pai e filho intermediários na série do ^{238}U . Considerando que U (na forma uranila – $^{234}\text{UO}_2^{2+}$) tem maior solubilidade em meio aquoso comparativamente ao $^{232}\text{Th}^{4+}$, U é preferencialmente mantido em solução formando facilmente complexos carbonáticos [p.ex., $\text{UO}_2(\text{CO}_3)_3^{4-}$] em meios saturados em CO_3 . Como resultado, minerais carbonáticos (calcita, aragonita) contém apreciáveis quantidades de U em detrimento de Th uma vez que este é seletivamente acumulado na superfície de partículas minerais (sedimentos). Essas diferenças promovem o fracionamento (desequilíbrio) entre esses elementos na hidrosfera, sendo que a produção de ^{230}Th em carbonatos (puros, livres de frações terrígenas) é unicamente função do decaimento de ^{234}U .

Em síntese, um conjunto de parâmetros obtidos a partir da série de decaimento ^{238}U - ^{234}U - ^{230}Th pode ser aplicado à determinação de idades e/ou como indicadores ambientais de processos superficiais que tenham afetado um determinado sistema geológico, em especial que tenham ocorrido nos últimos milhares de anos. Em comparação, apenas os métodos de Traço de Fissão, U-Th/He e certos geocronômetros cosmogênicos competem com os métodos de desequilíbrio radioativo em obter informações temporais sobre a história mais recente da Terra, inacessíveis a outros métodos clássicos em geocronologia.

2.3 TÉCNICAS ANALÍTICAS PARA DETERMINAÇÕES DA SÉRIE DE DESEQUILÍBRIO DO URÂNIO

Desde meados dos anos 50 até o final da década de 80, as determinações isotópicas relativas ao método de desequilíbrio da série do urânio foram feitas usando espectrometria- α , uma vez que os isótopos de U ($^{238}_{92}\text{U}$, $^{235}_{92}\text{U}$, $^{234}_{92}\text{U}$) e Th ($^{232}_{90}\text{Th}$), e seus produtos radioativos, são os mais notáveis emissores- α conhecidos na natureza. A técnica baseia-se na detecção de partículas α emitidas por um radionuclídeo presente no material de interesse as quais, por sua vez, constituem núcleos atômicos de ^4_2He . A instrumentação resume-se a uma lâmina de Si disposta dentro de uma câmara sob vácuo que está acoplada a um arranjo eletrônico que tem função de amplificar e converter o sinal recebido, transformando-o em contagens.

Somente em meados da década de 80 a técnica de espectrometria de massa foi aplicada aos métodos de desequilíbrio da série do U, com significativas melhorias com respeito às determinações por contagem de partículas α . Para esse avanço destacam-se as contribuições pioneiras de Chen et al. (1986) e Edwards et al. (1987) que iniciaram o desenvolvimento por espectrometria de massa de ionização termal (TIMS) combinada com diluição isotópica (ID). A importância da espectrometria de massa relaciona-se à combinação de duas características analíticas que referem-se à capacidade de determinar razões isotópicas com elevada precisão e níveis de *background* muito baixos para o espectro de massa implicando em limites de detecção também muito baixos. Isso só é possível quando a amostra é previamente tratada por cromatografia de troca iônica para separação/purificação dos elementos de interesse, assim removendo possíveis interferentes isobáricos.

Na espectrometria de massa por ionização termal a amostra é depositada (como uma solução) sobre filamentos metálicos (frequentemente Re ou Ta) e ionizada por aquecimento deste filamento a temperaturas controladas. Nessa etapa a amostra (elemento de interesse) e o solvente é evaporado resultando em um resíduo amorfo para ser analisado. Os íons são extraídos para dentro de um sistema de lentes, induzidos pela aplicação de uma corrente de vários kilovolts ao filamento, que colimam e aceleram estes íons para o analisador de massas, donde as massas são separadas. Apesar de sua elevada precisão e exatidão, a técnica TIMS implica em extensivo tratamento químico da amostra que inclui separações dos elementos de interesse em resinas de troca iônica.

A diluição isotópica representa uma das técnicas analíticas mais precisas e sensíveis para determinar a concentração de elementos traços, especialmente quando associada à espectrometria de massa. O princípio da técnica consiste em misturar uma quantidade conhecida da amostra com uma quantidade igualmente (e precisamente) bem conhecida de uma solução enriquecida em um dos isótopos naturais do elemento de interesse (*spike*). Essa mistura em equilíbrio é submetida à separação cromatográfica para isolar esse elemento. A separação é feita em colunas específicas (variáveis quanto a diâmetro interno e altura, p.ex.) empacotadas com resinas de troca iônica que têm a função de substituir íons de uma dada carga (cátions ou ânions) presentes em uma solução por quantidades equivalentes de outros íons de mesma carga presentes em sua constituição. Essas resinas são basicamente constituídas por uma parte rígida - o polímero carbônico, e os grupos funcionais positivamente (resina catiônica) ou negativamente (resina aniônica) carregados, ligados à cadeia carbônica. As cargas desses grupos funcionais (fixos) tendem a estar em equilíbrio com um número equivalente de íons de carga contrária os quais, por sua vez, movimentam-se livremente pelos poros da resina sendo permutados com os íons presentes na solução.

Na presença de uma solução as resinas de troca iônica alcançam estado de equilíbrio entre os íons da solução e os íons presentes no grupo funcional. A partir deste estado de

equilíbrio, podem ser definidos coeficientes de seletividade baseados na razão dos íons da solução versus os íons na resina. Efetivamente, esses coeficientes de seletividade são uma medida de preferência por um determinado íon, em uma solução, a um determinado pH desta solução. Quanto maior o coeficiente de seletividade, maior a preferência da resina por este determinado íon. Resinas seletivas possuem grupos funcionais específicos e, por isso, alta seletividade por determinados íons, promovendo a separação dos mesmos de uma determinada solução e permitindo a passagem dos demais íons.

Capítulo III - PROCEDIMENTOS PRÉ-CROMATOGRAFIA LÍQUIDA

3.1 INTRODUÇÃO

Nesse capítulo serão descritos os procedimentos adotados para descontaminação dos materiais laboratoriais e alguns ataques ácidos testados para dissolução de carbonatos. Todos os procedimentos foram desenvolvidas em laboratório limpo do Centro de Pesquisas Geocronológicas, e no Laboratório de Geoquímica do Departamento de Mineralogia e Geotectônica, ambos do IGc/USP. As amostras utilizadas para esses fins foram principalmente padrões internacionais (JCp-1 e JLS-1) de carbonatos, frações extraídas de um espeleotema (SD) coletado na Caverna São Mateus (São Domingos-GO) cedidas pelo prof. Francisco William da Cruz Jr. (IGc-USP), e uma amostra de calcarenito miocênico (procedência Itália) cedida pela prof^a. Ana Maria Góes (IGc-USP).

3.2 DESCONTAMINAÇÃO DOS MATERIAIS UTILIZADOS

A implementação do método U-Th requer um conjunto de materiais próprios para uso em rotinas de cromatografia líquida e que são comuns aos vários métodos clássicos conhecidos. Incluem-se nesse conjunto béqueres Savillex®, colunas Bio Rad® e de teflon retrátil, resinas de troca iônica (Bio Rad® AG 1-X8 e Spectra/Gel® IE 1-X8), garrafas de armazenamento de ácidos, pissetas, ponteiros e tubos de centrifugação (Fig. 01), dentre outros menos específicos. Os procedimentos de descontaminação adotados para o presente método seguiram a rotina já estabelecida no CPGeo, e estão descritos individualmente abaixo.

Nos procedimentos foram usados os ácidos nítrico (HNO_3) e clorídrico (HCl), comercializados pela empresa MERCK® e classificados com grau P.A. (Pureza Analítica), além de água Milli-Q (Nanopure 18.3 m Ω). Foram utilizados tanto ácidos P.A. puros (HCl 37% e HNO_3 65%, em massa) quanto destilados (por destilação fracionada; Fig. 02), mas sempre diluídos a 50% em volume com água Milli-Q; a exceção foi HCl 6 N que é obtido através da destilação do HCl P.A. 37% para uma concentração de aproximadamente 10 N e, a partir de então, diluído até 6 N.

Figura 01. Materiais diversos utilizados nas diferentes etapas de implementação do método U-Th no Centro de Pesquisas Geocronológicas. Da esquerda para direita, de cima para baixo: **A.** Béquer Savillex® (7 e 15 mL); **B.** Colunas Bio Rad® e de teflon retrátil; **C.** Resinas de troca iônica; **D.** Garrafa, pisseta e ponteiras.

Figura 02. Destilador de quartzo com coluna de Vigreux para destilação fracionada, utilizado para produção contínua de ácidos de alta pureza a partir de reagentes P.A. O sistema de aquecimento consiste de uma manta aquecedora.

No texto, onde for referenciada apenas a identificação do ácido (p. ex., HNO_3) entenda-se HNO_3 P.A. diluído a 50%. Outrossim, haverá procedimentos em que o ácido utilizado deve ser previamente destilado e, somente a seguir, diluído a 50% em volume. Quando for o caso, será claramente informado para diferenciar de outros em que apenas é necessário a utilização de ácido diluído.

3.2.1 Descontaminação de béqueres Savillex®

Lavar os béqueres com água destilada e detergente para, a seguir, adicionar HNO_3 o suficiente para cobrir o fundo (aproximadamente 1 mL); fechar e levar à chapa quente (a c. 100°C) por 15 minutos (Fig. 03A). Descartar o ácido e lavar os béqueres com água Milli-Q e colocar em imersão dentro de béqueres de vidro de 2 litros preenchidos com solução de HNO_3 , em chapa quente. Notar que os béqueres devem estar separados das tampas, as quais devem passar pelo mesmo procedimento. Após atingir a fervura manter na chapa por aproximadamente 1 hora. Retirar, deixar esfriar, descartar o ácido e, por fim, encher duas vezes os béqueres de vidro com água Milli-Q, enxaguar os béqueres Savillex® e descartar.

Após essa primeira sequência, encher os mesmos béqueres de vidro com água Milli-Q, mergulhar os béqueres Savillex® e retornar à chapa quente, mantendo-os por aproximadamente 1 hora após a fervura. Deixar esfriar e descartar água. A partir de então, adicionar cerca de 1 mL de HNO_3 destilado em cada béquer, fechar com as tampas e retornar à chapa quente por 15 minutos para, a seguir, voltar a descartar o ácido e lavar com água Milli-Q. Por fim, repetir esse mesmo procedimento com ácido clorídrico destilado (HCl) 6 N em cada béquer, e colocar para secagem final.

3.2.2 Descontaminação de colunas

Lavar as colunas, uma a uma, com água Milli-Q e mergulhá-las dentro de um béquer contendo HNO_3 destilado. Deixar o béquer fechado com Magipack® em ultra-som, por uma hora (Fig. 03B). Retirar do ultra-som e descartar o ácido usado. Lavar as colunas, uma a uma, com água Milli-Q e mergulhá-las dentro de um béquer com água. Deixar o béquer em ultra-som por uma hora. Retirar, descartar a água e colocar para secar.

3.2.3 Descontaminação de ponteiros

Lavar as ponteiros com HNO_3 , uma por vez, por dentro e por fora. Lavar novamente utilizando água Milli-Q, por dentro e por fora, duas vezes. Colocar as ponteiros em um béquer de vidro de 2 litros e adicionar HNO_3 , tendo cuidado para que fiquem completamente imersas na solução ácida. Deixar em ultra-som por 1 hora. Descartar o ácido, encher o béquer de vidro com água Milli-Q, agitar e descartar; repetir o enxágue duas vezes. Encher uma terceira vez o béquer de vidro com água Milli-Q e deixar em ultra-som por 1 hora. Retirar, descartar a água e colocar as ponteiros para secar.

3.2.4 Descontaminação de tubos de centrifuga (tipo Falcon)

Lavar os tubos, um a um, com água destilada e detergente. Dispor os tubos em pé dentro de um béquer de vidro de 2 litros. Adicionar HNO_3 em cada tubo, preenchendo-os completamente. Encher o béquer com água Milli-Q até o nível correspondente à metade dos tubos e deixar em ultra-som por 1 hora. Retirar, descartar o ácido de cada tubo e despejar a água. Ainda com os tubos dentro do béquer, adicionar água Milli-Q e enxaguar, por duas vezes. Encher o béquer novamente com água Milli-Q e deixar em ultra-som por mais 1 hora. Retirar, despejar a água e colocar os tubos para secar.

As tampas dos tubos devem ser colocadas em outro béquer de vidro, dispondo um peso (p. ex., "tampa" de teflon) por sobre as mesmas. Adicionar HNO_3 até cobrir o peso e deixar em ultra-som por 1 hora. Retirar e descartar o ácido. Adicionar água Milli-Q e enxaguar, por duas vezes. Encher o béquer de vidro novamente com água Milli-Q e levar para o ultra-som, por mais 1 hora. Retirar, despejar a água e colocar para secar.

Figura 03. Da esquerda para a direita: **A.** Etapa de descontaminação de béquer Savillex® em meio ácido, em chapa aquecedora. **B.** Etapa de lavagem de colunas em meio ácido, em ultrassom.

3.2.5 Lavagem de resinas de troca iônica (Bio Rad® AG 1-X8 e Spectra/Gel® IE 1-X8)

O procedimento adotado para as resinas foi aquele já em rotina no CPGeo. A primeira etapa consiste em colocar um volume desejado da resina dentro de um béquer Savillex® e encher com água Milli-Q em proporção de aproximadamente três vezes o volume da resina. Fechar o béquer Savillex®, agitar bastante, deixar em repouso para a resina decantar, e descartar a água. Repetir o procedimento quatro vezes. A seguir, no mesmo béquer Savillex® adicionar HCl 6 N destilado, fechar a tampa, agitar e deixar decantar; esse movimento deve ser repetido quatro vezes antes de descartar o ácido por completo. Da mesma forma, repetir essa etapa quatro vezes, mas substituindo o HCl por água Milli-Q.

O procedimento completo de lavagem com HCl 6 N e, em seguida, água Milli-Q deve ser feito em dois ciclos. Após o segundo ciclo a resina pode ser acondicionada em água Milli-Q.

3.3 DISSOLUÇÃO ÁCIDA DE CARBONATOS

Um número razoável de procedimentos para dissolução ácida de carbonatos pode ser encontrado na literatura, incluindo: ataque com HNO_3 (Hellstrom, 2003), HCl forte (Richards et al., 1998) ou fraco (Ohno, 2007), mistura de ácidos fortes ($\text{HNO}_3 + \text{HF}$; Chai et al., 2003), ou ainda fusão alcalina com LiB_4O_7 e LiBO_2 (p.ex., Galindo et al., 2008). O uso de LiB_4O_7 ou LiBO_2 não foi considerado nesse trabalho uma vez que tendem elevar significativamente os níveis de branco por ser comercializado apenas na forma P.A., não adequado para procedimentos com diluição isotópica.

Para este trabalho os testes de dissolução em meio ácido foram feitos com dois padrões internacionais JCp-1 (coral *Porites Sp.*) e JLS-1 (calcário com matéria orgânica) referenciados pelo *Geological Survey of Japan*, com amostras coletadas do espeleotema SD, e com uma amostra de calcarenito (C3/105). Como um todo, esses materiais representam carbonatos puros (JCp-1 e SD), impuros (calcarenito), e com alto teor de matéria orgânica (JLS-1), escolhidos de forma a testar a eficiência de ataques com diferentes ácidos e concentrações.

Para todos os testes foram pesados aproximadamente 200 mg de material pulverizado, em béquer Savillex®; essa quantidade foi estabelecida como padrão para todos os testes de calibração das colunas por representar valor mais próximo daquele normalmente extraído das camadas de crescimento milimétricas em espeleotemas para datação U-Th.

De forma geral, os testes com ácido nítrico (HNO_3 7 N) e clorídrico (HCl 6 N) seguiram a mesma rotina. Antes da colocação de qualquer um dos dois ácidos foi adicionado 1 mL de água Milli-Q à amostra para evitar a reação imediata, o que poderia acarretar em perda de material. O volume de água foi insatisfatório uma vez que ainda observou-se forte efervescência após a adição dos ácidos, motivo pelo qual foi considerada a adição de mais 1 mL, totalizando 2 mL de água Milli-Q usados como regra no procedimento de digestão das amostras. Todos os testes foram feitos em temperatura ambiente.

3.3.1 Teste com ácido nítrico

O procedimento com HNO_3 7 N teve sucesso. Ao volume de 2 mL de água Milli-Q foi adicionado 1 mL do ácido, totalizando 3 mL de reagentes adicionados aos 200 mg de amostra. O padrão JCp-1 e as frações do espeleotema SD foram completamente dissolvidos; ao

contrário, o ataque para o padrão JLS-1 resultou em uma solução límpida mas com material escuro em suspensão que representa a matéria orgânica contida neste padrão.

3.3.2 Teste com ácido clorídrico

O mesmo procedimento usado para a dissolução com HNO_3 foi adotado para HCl 6 N, com igual eficiência para o padrão JCp-1 e frações do espeleotema SD; para o padrão JLS-1 novamente verificou-se a presença de resíduo escuro em suspensão. Também foi testado o uso de ácido clorídrico fraco (HCl 2 N) conforme proposta de Ohno (2007). Aqui, o volume utilizado de HCl 2 N foi 3 mL e não 2 mL como recomendado pelo autor. A dissolução só foi completada após um período de 12 horas, em temperatura ambiente.

3.3.3 Teste com mix fluorídrico:nítrico e perclórico:nítrico para o padrão JLS-1

Esses testes foram especificamente realizados para o padrão JLS-1 uma vez que os ataques com HNO_3 7 N e HCl 6 N não foram satisfatórios, resultando numa solução límpida com matéria orgânica em suspensão.

Primeiro foi considerado o uso de um mix forte conforme proposto por Chai et al. (2003) para determinação de U e Th em carbonatos. Aproximadamente 200 mg do padrão JLS-1 foi adicionada uma mistura $\text{HF}:\text{HNO}_3$ 7 N na proporção 2:1, em béquer Savillex® (a c. 100°C), sem uso de HClO_4 ¹. O ataque resultou na formação de um precipitado branco, de textura gelatinosa, insolúvel mesmo após adição subsequente de HNO_3 7 N ou HCl 6 N, por um período de 12 horas. Esse precipitado foi evaporado até completa secagem e levado ao MEV para análise EDS, mas o comportamento fortemente higroscópico não permitiu a verificação de sua composição. Situação similar foi observada em testes de digestão de carbonatos usando forno micro-ondas, e comentada em Kemp e Brown (1990). Esses autores apontam para a formação de fluoreto de cálcio² gerado a partir da reação de Ca em excesso, com flúor.

Um segundo teste com mix forte $\text{HF}:\text{HNO}_3$ (agora na proporção 3:1 mL) foi feito em bomba Parr®. O ataque foi feito em estufa a c. 200°C, por cinco dias. Ainda assim, observou-se formação do mesmo precipitado branco insolúvel.

Partiu-se então para dissolução com ácidos perclórico:nítrico. Novamente o teste foi realizado com c. 200 mg do padrão JLS-1. Em um béquer Savillex® foram adicionados 2 mL de água Milli-Q e 1 mL de ácido nítrico 7 N e, logo a seguir, a solução ácida foi evaporada. Ao resíduo foram adicionados 0,5 mL de HNO_3 concentrado e 0,5 mL de HClO_4 e deixado em chapa quente a c. 130°C. Após 10-15 minutos adicionou-se mais 0,5 mL de ácido nítrico

¹ Os autores sugerem seu uso, mas esse ácido não é rotineiramente utilizado nos laboratórios do CPGeo, motivo pelo qual não foi considerado nesse procedimento.

² $\text{CaCO}_3 + \text{HF} \rightarrow \text{CaF}_2 + \text{CO}_2$

concentrado, quando notou-se a liberação de fumaça branca. Esse processo continuou por um período de aproximadamente 3 horas de aquecimento em chapa. Mesmo assim, a matéria orgânica não foi dissolvida; aparentemente concentrou-se como uma massa no fundo do béquer. Esse método tem sido descrito na literatura como eficaz na dissolução de matéria orgânica, mas com longo tempo de dissolução que pode chegar até 2 dias. Por esse motivo, e pelo fato de que HClO_4 é potencialmente explosivo e por seu uso implicar em condições diferentes daquelas rotineiramente adotadas nos laboratórios do CPGeo (p.ex., calibração de chapa quente a temperatura superior a 100°C , inexistência de capela de exaustão apropriada para o manuseio), esse método de dissolução foi descartado.

Como último teste para eliminar a matéria orgânica do padrão JLS-1 optou-se por calcinar os 200 mg de JLS-1 (postos em cadinho de porcelana) numa mufla a 900°C , durante uma hora. Após resfriamento, o sal resultante foi completamente dissolvido utilizando o procedimento descrito no item 3.3.1.

3.3.4 Teste de dissolução de uma amostra de carbonato com fração terrígena

Considerando que pequenas frações de material terrígeno (silicatos, óxidos, fosfatos, etc) podem estar presentes em espeleotemas, foi feito teste de dissolução ácida com uma amostra de calcarenito (amostra 3/105, com fração terrígena $\leq 1\%$). Foram pesados c. 200 mg do calcarenito e aplicado o procedimento descrito no item 3.3.1 para dissolução da fração carbonática. Após secagem, o resíduo foi atacado com um 2 mL de HF e 1 mL de HNO_3 7 N, por cerca de 3 dias, em chapa quente a c. 100°C . Não houve dissolução, mesmo adicionando-se HCl 6 N para dissolução de possíveis fluoretos precipitados. O mesmo teste foi realizado agora em bomba Parr®, utilizando-se o mix HF: HNO_3 7 N em 3:1, em estufa a 200°C , por 5 dias. Esse ataque resultou em uma solução de cor esverdeada com presença de precipitado branco. O passo seguinte foi evaporar e adicionar 4 mL de HCl 6 N por mais dois dias em estufa a 200°C . A dissolução foi completa.

Capítulo IV - SEPARAÇÃO CROMATOGRÁFICA DE TROCA IÔNICA

4.1 INTRODUÇÃO

Conforme comentado no Capítulo 1, esta dissertação irá testar duas rotinas de análises cromatográficas para o método U-Th já implementadas em outros laboratórios. Detalhes sobre as duas rotinas podem ser encontradas em Sharp et al. (2003) e Edwards et al. (1987). Aqui, ambas foram reproduzidas integralmente, muito embora algumas modificações tenham sido acrescentadas buscando-se atingir resultados mais satisfatórios.

As leituras de U e Th nas soluções preparadas para calibração foram feitas no Laboratório de Geoquímica do Departamento de Mineralogia e Geotectônica (IGc/USP), em um ICP-MS ELAN 6100 da Perkin Elmer, e no Laboratório de Geoquímica Analítica do Departamento de Geologia e Recursos Naturais (IGc/UNICAMP), em ICP-MS X Series II da Thermo Scientific. No laboratório do IGc/USP, a amostra é aspergida em um nebulizador do tipo Meinhard, acoplado a uma bomba peristáltica e câmara ciclônica em quartzo, que possibilita maior estabilidade no fluxo da amostra e baixos níveis de detecção. Possui um analisador de massa do tipo quadrupolar e as intensidades são medidas utilizando um detector tipo Dual. As condições operacionais e os parâmetros instrumentais do ICP-MS utilizados nas análises são: (i) fluxo de gás carregador: 0,90 L/min, (ii) fluxo de gás auxiliar: 1,2 L/min, (iii) fluxo de gás do plasma: 15 L/min, (iv) voltagem das lentes: 8,25 V, (v) potência de rádio-frequência: 1100 W, (vi) tensão do estágio analógico: -2050 V e (vii) tensão do estágio digital: 1400 V.

As curvas de calibração para U e Th foram construídas para a faixa de concentração destes elementos nos padrões JCp-1 e JLS-1, que foram utilizados para a calibração das colunas cromatográficas. Os dados são apresentados na tabela 01. Cinco soluções-padrão (Padrões 1, 2, 3, 4 e 5) foram preparadas a partir de soluções de U (1000 mg/mL, em HNO₃ a 1,06% em massa) e Th (986 µg/mL, em HNO₃ a 5% em massa) para absorção atômica, comercializadas pela Fluka Analytical. As soluções-padrão foram obtidas a partir de duas soluções-mãe (A e B) com as seguintes concentrações: (i) A com 1250 ng/g de U, que foi diluída para B com 15,625 ng/g de U; (ii) A com 616,25 ng/g de Th, que foi diluída para B com 7,7031 ng/g de Th. Pequenas alíquotas das duas diluições (soluções-mãe A e B) de ambos U e Th foram pesadas e o volume final foi completado para 10 mL com HNO₃ 0,1 N de forma que as concentrações finais de cada solução-padrão representem valores mínimo, máximo e intermediários para a faixa estimada das amostras a serem analisadas – JCp-1 e JLS-1.

Tabela 01. Parâmetros de preparação das soluções de calibração para ICP-MS (IGc/USP).

	Solução diluída U (gramas)	Solução diluída Th (gramas)	HNO ₃ 0,1N (gramas)	U (ng/g)	Th (ng/g)
Branco				0,0	0,0
Padrão 1	0,31656 (de B)	0,13159 (de B)	9,39805	0,5	0,1
Padrão 2	3,15885 (de B)	0,31223 (de B)	6,38245	5,0	0,25
Padrão 3	0,08173 (de A)	0,64345 (de B)	9,09727	10,0	0,5
Padrão 4	0,16129 (de A)	1,28297 (de B)	8,40306	20,0	1,0
Padrão 5	0,27428 (de A)	1,91317 (de B)	7,62534	35,0	1,5

As leituras de U e Th realizadas no laboratório da UNICAMP também foram obtidas utilizando ICP-MS com analisador quadrupolar. O sistema de introdução de amostras consiste em um amostrador automático (modelo SC-Fast da Elemental Scientific) acoplado a uma bomba peristáltica operando em 38 rpm. A nebulização é realizada em um nebulizador concêntrico acoplado à uma câmara de nebulização de impacto com temperatura estabilizada em 4°C. Um conjunto de cones de níquel (modelo Xt) foi utilizado. As condições operacionais e os parâmetros instrumentais do ICP-MS foram: (i) Potência – 1370 W; (ii) extração – 160 V; (iii) fluxo de gás do plasma – 13 L.min⁻¹; (iv) fluxo nebulizador – 0,82 L.min⁻¹; (v) tempo de permanência para os isótopos ²³²Th e ²³⁸U – 30 ms.

As curvas de calibração para U e Th foram construídas para a faixa de concentração destes elementos nos padrões JCp-1 e JLS-1, que foram utilizados para a calibração das colunas cromatográficas. As concentrações nominais são apresentadas na tabela 02. Assim como no IGc, as cinco soluções-padrão (Padrões 1, 2, 3, 4 e 5) foram preparadas a partir de soluções de U (10 µg/mL, em HNO₃ a 2%) e Th (10 µg/mL, em HNO₃ a 2%) para ICP-MS, comercializadas pela High Purity Standards. Diariamente foi preparada uma solução-mãe mista com as seguintes concentrações: 1000 ng/g de U e 50 ng/g de Th. Pequenas alíquotas dessa solução mista foram pesadas e o volume final foi completado para 10 mL com HNO₃ 0,1 N de forma que as concentrações finais de cada solução-padrão representem valores mínimo, máximo e intermediários para a faixa estimada das amostras a serem analisadas.

Tabela 02. Parâmetros de preparação das soluções de calibração para ICP-MS (IGc/UNICAMP).

	Solução mista de U e Th (gramas)	HNO ₃ 0,1 N (gramas)	U (ng/g)	Th (ng/g)
Branco			0,0	0,0
Padrão 1	0,0100	10,000	1,0000	0,0500
Padrão 2	0,0200	10,000	2,0000	0,1000
Padrão 3	0,0500	10,000	5,0000	0,2500
Padrão 4	0,1000	10,000	10,0000	0,5000
Padrão 5	0,2000	10,000	20,0000	1,0000

Todas as leituras obtidas por ICP-MS estão disponíveis no Anexo I.

4.2 O MÉTODO DE CALIBRAÇÃO DAS COLUNAS CROMATOGRÁFICAS NO BGC

De forma geral, o método no BGC consiste na separação de U e Th em alíquotas independentes a partir da utilização de dois conjuntos de colunas de troca iônica, com volumes de empacotamento distintos. A resina utilizada foi AG 1-X8 comercializada por Bio Rad® *Laboratories*, uma resina de troca aniônica seletiva fortemente básica, de grau analítico, na forma iônica de cloreto e de granulometria 200-400 mesh, grupo funcional $R-CH_2N-(CH_3)_3$ e matriz estireno-divinil-benzeno. A ordem de seletividade é dada por $I^- > NO_3^- > Br^- > Cl^- > acetato > F^- > OH^-$. Todos os ácidos utilizados nessa etapa foram purificados por destilação fracionada em destilador de quartzo e o peso inicial para todas as frações dos padrões JCp-1 e JLS-1 foi de aproximadamente 200 mg.

Após a dissolução em HNO_3 7 N, conforme o item 3.3.1 deste capítulo, a solução-amostra representada pelos padrões dissolvidos foi evaporada à secura, a temperatura de c. $100^\circ C$. Ao resíduo foi adicionado 1,5 mL de HNO_3 7 N e, após completa dissolução em temperatura ambiente, foi iniciado o procedimento em coluna primária descrito passo-a-passo abaixo. Contudo, antes do depósito da solução-amostra é necessário ambientar a resina (previamente descontaminada cf. item 3.2.5) com a eluição de 6 mL de HNO_3 1 N seguido de 6 mL de H_2O Milli-Q e, a seguir, 3 mL de HNO_3 7 N.

4.2.1 Procedimento para coluna primária (volume de empacotamento 3 mL)

Depositar a solução-amostra na coluna e, após completo escoamento, adicionar 6 mL de HNO_3 7 N. Durante essa etapa todo o volume escoado deve ser descartado. Na sequência, deve-se proceder a coleta de Th adicionando duas medidas de 12 mL (cada) de HCl 8 N, as quais deverão ser recolhidas em béqueres Savillex® com volume adequado. A coleta do U sucede imediatamente a coleta de Th e é feita a partir da adição de 12 mL de HCl 0,5 N, que deve ser recolhido em um terceiro béquer Savillex®. O passo seguinte consiste em levar à secura os volumes coletados de U e Th, em chapa quente a c. $100^\circ C$.

Os resíduos pós-secura são dissolvidos separadamente acrescentando-se 0,1 mL de HNO_3 e, a seguir, 0,1 mL de H_2O Mili-Q a cada um deles. Garantida a completa dissolução, as três alíquotas devem ser juntadas em um único béquer totalizando 0,6 mL de solução-amostra U+Th em HNO_3 7 N. Novamente, antes do depósito da solução-amostra é necessário ambientar a resina com a eluição de 2,4 mL de H_2O Milli-Q seguidos de 1,2 mL de HNO_3 7 N.

4.2.2 Procedimento para coluna secundária (volume de empacotamento 1,2 mL)

Depositar a solução-amostra na coluna e, após completo escoamento, adicionar 2,4 mL de HNO_3 7 N. Como feito na coluna primária, todo o volume deve ser descartado antes da coleta das alíquotas de interesse. Em seguida, o Th é coletado após adição de duas medidas de 4,8 mL de HCl 8 N, que podem ser recolhidas no mesmo béquer Savillex®. Para a coleta do U adicionar 4,8 mL de HCl 0,5 N e recolher em um segundo béquer. Por fim, levar à secura as alíquotas de U e Th, em chapa quente a c. 100°C.

4.3 RESULTADOS DOS TESTES DE CALIBRAÇÃO NO CPGeo SEGUNDO O PROCEDIMENTO BGC

4.3.1 Primeira Etapa de Teste

Seguindo esse procedimento foram pesadas quatro frações de c. 200 mg de cada um dos padrões JCp-1 e JLS-1 (tabela 03). Apesar de garantida a dissolução completa do JCp-1 (mas não exatamente do JLS-1) com HNO_3 ou com HCl, duas das frações foram atacadas com HNO_3 7 N e HF para avaliar se o precipitado branco invariavelmente formado quando adicionado o ácido fluorídrico reteve U e/ou Th, prejudicando a recuperação pós-cromatografia. Assim, duas frações do JCp-1 e JLS-1 ([1] e [2]) foram atacadas com mix HNO_3 :HF em 1:1, antes adicionando 2 mL de água Milli-Q³; as outras duas frações ([3] e [4]) de ambos os padrões foram dissolvidas somente com HNO_3 7 N (cf. sub-item 3.3.1), sendo que a fração JLS-1[4] foi centrifugada para descarte da matéria orgânica não-dissolvida.

Todas as frações foram colocadas na coluna primária seguindo o procedimento descrito em 4.2.1 e, a seguir, na coluna secundária conforme descrito em 4.2.2. Das sete frações (excluindo JCp-1 [2]), apenas JCp-1 [3] e [4] e JLS-1 [4] foram completamente dissolvidas no volume proposto para o depósito na coluna primária 1,5 mL HNO_3 7 N. Para as demais JCp-1 [1], e JLS-1 [1], [2] e [3] não foi possível garantir dissolução completa dada a presença de pequenos resíduos aderidos fortemente ao fundo do béquer, mesmo após atrito com a ponteira. Já para a coluna secundária todas as coletas foram idealmente dissolvidas com adição de 0,6 mL de HNO_3 7 N.

As percentagens de recuperação de U e Th foram calculadas a partir das concentrações recomendadas para o padrão JLS-1 ($U = 1,75$ ppm e $Th = 0,0287$ ppm; Imai et al., 1996) e a média dos valores estimados das concentrações de U e Th para o padrão JCp-1 ($U_{\text{média}} = 2,7$ ppm e $Th_{\text{média}} = 0,055$ ppm; Ohde, 2002; Inoue et al., 2004; Watanabe e Nakai,

³ O precipitado branco da fração JCp-1 [2] foi levado para análise de sua composição em MEV, resultando em insucesso por ser muito higroscópico.

2006a, b; Aizawa, 2008). A partir do peso inicial foram calculadas as concentrações de U e Th em cada fração, e estas comparadas com as concentrações determinadas pela análise por ICP-MS. Os resultados são apresentados na tabela 03.

Os dados de recuperação para U foram satisfatórios, acima de 90%. O mesmo não foi observado para Th, onde as recuperações não ultrapassaram 72% permanecendo, na maioria das amostras analisadas, entre 40 e 60%. Considerando que a quantidade de Th medida nas alíquotas de U é desprezível (< 0,1%), é provável que a baixa recuperação esteja associada às dificuldades na dissolução da fração de Th coletada na coluna secundária com ácido fraco, antes da análise no ICP-MS. Esse procedimento foi feito inicialmente com adição direta de 5 mL (volume solicitado para a leitura) de HNO₃ 0,1 N. Nenhuma das coletas de U ou Th foram dissolvidas motivo pelo qual foram levadas a ultra-som por 1 hora para potencializar a solubilidade. Com esse procedimento todas as coletas de U, bem como a coleta de Th do JCp-1 [4], foram dissolvidas. As demais coletas de Th não tiveram o mesmo sucesso sendo que optou-se, num segundo momento, por adicionar 50 µL de HNO₃ concentrado diretamente no béquer Saville® e completar com água Milli-Q para o volume total requerido de 5 mL. Mesmo tendo sido observado que esse último procedimento de transferência foi efetivo, entendemos que o manuseio excessivo pode ter alterado a quantidade real do material a ser recuperado.

Tabela 03. Dados de peso e percentagem de recuperação para as frações de JCp-1 e JLS-1 analisadas na primeira etapa de teste (procedimento BGC).

Frações	Peso (gramas)	Peso U calculado ⁴ (ng)	Peso U medido ⁵ (ng)	Peso Th calculado ⁶ (ng)	Peso Th medido ⁷ (ng)	% rec. U	% rec. Th
JCp-1 [1]	0,19722	532,494	515,00	10,847	3,95	96,71	36,41
JCp-1 [2]	0,19867	-	-	-	-	-	-
JCp-1 [3]	0,19856	536,112	495,50	10,920	6,10	92,42	55,86
JCp-1 [4]	0,19902	537,354	525,00	10,946	7,85	97,70	71,71
JLS-1 [1]	0,19670	344,225	311,00	5,645	2,30	90,35	40,74
JLS-1 [2]	0,19851	347,392	361,50	5,697	2,20	104,06	38,62
JLS-1 [3]	0,19996	349,930	330,00	5,738	2,75	94,30	47,92
JLS-1 [4]	0,19774	346,045	314,00	5,675	2,75	90,74	48,46

A partir dos resultados parcialmente satisfatórios, especialmente para Th, foi idealizada uma segunda etapa de testes para calibração das colunas pelo método BGC, agora adotando um procedimento de co-precipitação de U e Th pré-cromatografia. Os detalhes são apresentados a seguir.

⁴ Quantidade de U (peso em ng) calculada na amostra, a partir do peso inicial considerado.

⁵ Quantidade determinada de U (em ng) na amostra por medida direta em ICP-MS.

⁶ Quantidade de Th (peso em ng) calculada na amostra, a partir do peso inicial considerado.

⁷ Quantidade determinada de Th (em ng) na amostra por medida direta em ICP-MS.

4.3.2 Segunda Etapa de Teste

Com objetivo de melhorar a recuperação para Th foi adotado o uso de soluções de cloreto de Fe e hidróxido de amônia, com as quais U e Th têm afinidade química (Chen et al., 1986). O procedimento consiste em dissolver o resíduo que resta após a dissolução ácida com HNO_3 7 N adicionando-se 2 mL de HCl 2 N, em seguida transferindo esta solução para um tubo de centrifuga. A ela são adicionadas 3 gotas (c. 150 μL) de solução de FeCl_3 1 N (obtida a partir de $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ P.A. e água Milli-Q) e 60 gotas (c. 3 mL) de NH_4OH 0,2 N (preparada através da ebulição de $\text{NH}_{3(g)}$ em água Milli-Q). Há formação de um precipitado de cor castanha – o $\text{Fe}(\text{OH})_3$, que tem forte potencial para co-precipitar U e Th. A seguir, a amostra (precipitado+sobrenadante) é centrifugada por 4 vezes (15 minutos a 1500 rpm, cada) sendo que, após cada etapa, o sobrenadante é descartado e adicionado novo volume de água (c. 3 mL).

O precipitado de $\text{Fe}(\text{OH})_3$ contendo U+Th é dissolvido com 4 gotas (c. 200 μL) de HNO_3 7 N, ainda no tubo, e a solução incolor resultante é transferida para um béquer Savillex® (previamente limpo⁸) e colocada para evaporar. Após evaporação, adiciona-se 4 gotas de HClO_4 P.A. para dissolução do novo precipitado amarelado à temperatura de c. 150°C (com béquer aberto). Finalmente, após evaporação e resfriamento, foram adicionadas 2 gotas (c. 100 μL) de HNO_3 concentrado e o béquer então recolocado para evaporar a c. 100°C. Todo esse procedimento foi adotado como preparação das amostras a serem manipuladas nessa segunda etapa de testes.

Dois conjuntos de quatro frações do padrão JCp-1 foram preparados para a co-precipitação, sendo preferido com respeito ao JLS-1⁹ por ser de mais rápida dissolução. Para o primeiro conjunto de JCp-1 (frações [5], [6], [7] e [8]) o objetivo foi avaliar se Th estava sendo eliminado antes ou depois do intervalo pré-determinado na rotina, o que explicaria a baixa recuperação observada no primeiro teste. Sendo assim, após dissolução, essas quatro frações foram submetidas às etapas normais de eluição da rotina sendo que duas delas foram eluídas apenas na coluna primária, e coletadas alíquotas fracionadas de 2 ou 3 mL durante todo o processo (tabela 04). Nas duas outras frações U e Th foram coletados normalmente na coluna primária e então re-depositados na coluna secundária, seguindo exatamente os procedimentos descritos nos itens 4.2.1 e 4.2.2. Após o depósito, foram também coletadas alíquotas a cada 2 ou 3 mL (tabela 05).

⁸ O procedimento de limpeza consiste em: (i) enxágüe com água Milli-Q, (ii) adição de água Milli-Q e HNO_3 7N na proporção de 3:1, (iii) aquecimento dos béqueres fechados por 20 minutos em chapa quente e (iv) descarte da mistura água:ácido.

⁹ Nessa época ainda não havia sido testado a calcinação prévia do JLS-1, antes da dissolução ácida; por esse motivo optou-se por utilizar apenas o JCp-1 nessa nova fase de testes.

Tabela 04. Procedimento para coluna primária adotado pelo BGC com a definição das diferentes alíquotas coletadas para U e Th na segunda etapa de testes.

COLUNA PRIMÁRIA	Depósito 1,5 mL HNO₃ 7N	Descarte 6 mL HNO₃ 7N	Coleta Th 24 mL HCl 8N	Coleta U 12 mL HCl 0,5N
Alíquota A1	1,5 mL			
Alíquota B1		2 mL		
Alíquota B2		2 mL		
Alíquota B3		2 mL		
Alíquota C1			3 mL	
Alíquota C2			3 mL	
Alíquota C3			3 mL	
Alíquota C4			3 mL	
Alíquota D1			3 mL	
Alíquota D2			3 mL	
Alíquota D3			3 mL	
Alíquota D4			3 mL	
Alíquota E1				2 mL
Alíquota E2				2 mL
Alíquota E3				2 mL
Alíquota E4				2 mL
Alíquota E5				2 mL
Alíquota E6				2 mL

Tabela 05. Procedimento para coluna secundária adotado pelo BGC com a definição das diferentes alíquotas coletadas para U e Th na segunda etapa de testes.

COLUNA SECUNDÁRIA	Depósito 0,6 mL HNO₃ 7N	Descarte 2,4 mL HNO₃ 7N	Coleta Th 9,6 mL HCl 8N	Coleta U 4,8 mL HCl 0,5N
Alíquota A1	0,6 mL			
Alíquota B1		1,2 mL		
Alíquota B2		1,2 mL		
Alíquota C1			2,4 mL	
Alíquota C2			2,4 mL	
Alíquota C3			2,4 mL	
Alíquota C4			2,4 mL	
Alíquota D1				1,2 mL
Alíquota D2				1,2 mL
Alíquota D3				1,2 mL
Alíquota D4				1,2 mL

O segundo conjunto de quatro frações do JCp-1 ([9], [10], [11] e [12]) foi submetido a exatamente o mesmo procedimento descrito para as frações anteriores, todavia antes foram preparadas com cloreto de Fe e hidróxido de amônia. O objetivo foi promover a co-precipitação

de U e Th antes do depósito em coluna e avaliar possíveis diferenças nas percentagens de recuperação quando comparadas com a cromatografia sem co-precipitação.

A figura 04A-D representa a coleta fracionada de Th e U no procedimento sem a co-precipitação com Fe (frações [5] a [8]) e com a co-precipitação (frações [9] a [12]). Para o primeiro conjunto de amostras, tanto Th quanto U tiveram picos bem definidos no intervalo pré-definido para sua maior recuperação na coluna primária, muito embora pequenas quantidades de Th tenham sido eliminadas nas coletas seguintes (a aproximadamente 20, 32 e 40 mL; Fig. 04A). A recuperação foi francamente satisfatória para U, com valores acima de 90%, mas para Th as contagens permitiram calcular recuperações em torno de 16%. Na coluna secundária, as duas frações de JCp-1 ([7] e [8]) também tiveram comportamento semelhante para ambos os elementos, com recuperação ideal de U acima de 90%. O Th foi eluído principalmente nos primeiros 2 mL da coleta, mas também em proporções significativas na etapa de descarte, pós a deposição da amostra (Fig. 04C). Os valores de recuperações estão listados na tabela 06.

Figura 04. Gráficos a calibração das colunas primária e secundária sem co-precipitação com $\text{Fe}(\text{OH})_3$. **A.** Calibração de Th na coluna primária; **B.** Calibração de U na coluna primária; **C.** Calibração de Th na coluna secundária; **D.** Calibração de U na coluna secundária. As frações JCp-1 [5] e [6] foram tratadas apenas na coluna primária, enquanto as frações [7] e [8] foram inicialmente tratadas na coluna primária e as coletas de Th e U foram, em seguida, passadas na coluna secundária.

O procedimento com Fe adotado para o segundo conjunto de amostras mostrou resultados diferentes (Fig. 05A-D). O intervalo de eluição do Th foi mais restrito na coluna primária (entre 8 - 22 mL) em comparação com o conjunto que não foi tratado com $\text{Fe}(\text{OH})_3$. De forma geral, notou-se que a boa recuperação para U obtida sem a co-precipitação não foi reproduzida. Aqui, os valores variaram entre 58-63% na coluna primária e 68-75% na coluna secundária, sendo que nas duas colunas houve perda em proporções distintas nas etapas de descarte e de início da coleta de Th (Figs. 05B e 05D), sendo bem mais acentuada na coluna secundária. Para Th as recuperações foram maiores nesse teste (entre 20-25% na coluna primária e 50-65% na coluna secundária), mas ainda assim abaixo do ideal. Os valores precisos de recuperação para cada fração estão também listados na tabela 06.

Figura 05. Gráficos ilustrando a calibração das colunas primária e secundária do procedimento BGC, com co-precipitação com $\text{Fe}(\text{OH})_3$. **A.** Calibração de Th na coluna primária; **B.** Calibração de U na coluna primária; **C.** Calibração de Th na coluna secundária; **D.** Calibração de U na coluna secundária. As frações JCp-1 [9] e [10] foram tratadas apenas na coluna primária, enquanto as frações [11] e [12] foram inicialmente tratadas na coluna primária e as alíquotas de Th e U coletadas foram, em seguida, passadas na coluna secundária.

Tabela 06. Dados de peso e percentagem de recuperação para as frações de JCp-1 analisadas na segunda etapa de teste (procedimento BGC).

Frações	Peso (gramas)	Peso U calculado (ng)	Peso U medido (ng)	Peso Th calculado (ng)	Peso Th medido (ng)	% rec. U	% rec. Th
JCp-1 [5]	0,1965	569,850	531,71	10,8075	1,72	93,30	15,91
JCp-1 [6]	0,19374	561,846	515,48	10,6557	1,69	91,91	15,86
JCp-1 [7]	0,19646	578,434	551,44	10,9703	0,85	95,33	7,75
JCp-1 [8]	0,19616	568,864	534,66	10,7888	1,19	93,98	11,03
JCp-1 [9]	0,20175	585,075	339,62	11,0962	2,77	58,04	24,92
JCp-1 [10]	0,19928	577,912	366,275	10,9604	2,36	63,37	21,48
JCp-1 [11]	0,19700	571,300	390,775	10,8350	5,40	68,40	49,84
JCp-1 [12]	0,19740	572,460	426,210	10,8570	7,00	74,45	64,47

4.3.3 Terceira Etapa de Teste

A segunda etapa de teste para reprodução do procedimento do BGC mostrou resultados conflitantes quando utilizada ou não a co-precipitação de Th e U com $\text{Fe}(\text{OH})_3$. Os resultados mostraram-se muito variáveis quando adotada a co-precipitação; contrariamente, no procedimento sem co-precipitação vimos uma excelente recuperação para U a despeito dos percentuais bem inferiores obtidos para Th. Desta forma, a co-precipitação foi temporariamente desconsiderada e procurou-se manter o foco em entender em qual etapa do procedimento Th estava sendo perdido. Iniciou-se, então, uma terceira etapa de testes para verificar exclusivamente se Th estava sendo parcialmente hidrolisado durante a dissolução com $\text{HNO}_3 + \text{H}_2\text{O}$ 1:2 ou ainda durante o "tempo de espera" para a leitura no ICP-MS, uma vez que a coleta foi diluída para uma solução ácida de HNO_3 0,1 N (ver item 4.3.1). Qualquer uma dessas possibilidades poderia, presumivelmente, afetar a quantidade inicial depositada na coluna. Para isso foram preparadas:

- Quatro amostras do padrão JCp-1, sendo que duas passaram pelas colunas primária ([13] e [14]) e secundária (somente a [14]), e duas foram dissolvidas e levadas para leitura direta de Th e U no ICP-MS, sem separação cromatográfica ([15] e [16]);
- Duas amostras de padrão sintético (Fluka [1] e Fluka [2]) preparadas a partir de uma solução para absorção atômica de Th (986 $\mu\text{g}/\text{mL}$, em HNO_3 a 5% em massa), e que foram depositadas nas colunas seguindo o mesmo procedimento adotado para as frações JCp-1 [13] e [14];
- Uma amostra de padrão sintético (Fluka [3]) foi preparada apenas para leitura direta de Th no ICP-MS;
- Duas amostras do padrão JLs-1 ([5] e [6]) previamente calcinadas a 900°C por 1 hora para eliminar a matéria orgânica, foram preparadas diretamente para análise por ICP-

MS sem passar por colunas, também para verificar se as quantidades de U e Th são reprodutíveis para esse padrão. A dissolução das amostras de JLS-1 após a calcinação foi realizada com 1 mL de água Milli-Q e 1,5 mL de HNO₃ concentrado.

Para essa terceira etapa as coletas foram fracionadas conforme demonstrado nas tabelas 07 e 08, abaixo.

Tabela 07. Procedimento para coluna primária adotado pelo BGC com a definição das diferentes alíquotas coletadas para U e Th na terceira etapa de testes.

COLUNA PRIMÁRIA	Depósito 1,5 mL HNO₃ 7N	Descarte 6 mL HNO₃ 7N	Coleta Th 24 mL HCl 8N	Coleta U 12 mL HCl 0,5N
Alíquota A	1,5 mL			
Alíquota B		6 mL		
Alíquota C1			12 mL	
Alíquota C2			12 mL	
Alíquota D				12 mL

Tabela 08. Procedimento para coluna secundária adotado pelo BGC com a definição das diferentes alíquotas coletadas para U e Th na terceira etapa de testes.

COLUNA SECUNDÁRIA	Depósito 0,6 mL HNO₃ 7N	Descarte 2,4 mL HNO₃ 7N	Coleta Th 9,6 mL HCl 8N	Coleta U 4,8 mL HCl 0,5N
Alíquota A	0,6 mL			
Alíquota B		2,4 mL		
Alíquota C			9,6 mL	
Alíquota D				4,8 mL

As curvas de calibração das amostras tratadas nas colunas são mostradas na figura 06. Como resultados temos que os dois padrões JCp-1 [13] e [14] tiveram comportamentos semelhantes a aqueles obtidos na segunda etapa de testes, ou seja, recuperação satisfatória de U (80% na coluna primária, 83% na coluna secundária), mas também com baixa e variável recuperação para Th (48% na coluna primária, 18% na coluna secundária) (tabela 09). Comportamento errático foi também observado para as duas frações JCp-1 [15] e [16] que não passaram por colunas: alta recuperação para U (89-99%) e razoável recuperação de Th (65-110%). A recuperação de Th superior a 100% pode ser reflexo de sua inhomogeneidade nesse padrão (Watanabe e Nakai, 2006b). Entretanto, valores semelhantes de recuperação também foram obtidos para o padrão JLS-1 ([5] e [6]) entre 103-134% calculados com o valor recomendado de 28,7 ng/g (Aizawa, 2008). Essas frações que não foram eluídas em colunas

foram diluídas antes da análise em ICP-MS tomando-se uma alíquota de 0,250 mL da solução de 0,1 N e avolumada para 5 mL, portanto, com fator de diluição de 20 vezes.

Para as soluções de padrão sintético Fluka, tratadas em coluna (Fluka [1] e [2]) os resultados foram superiores à quantidade prevista de Th (22-26 ng) a partir do volume considerado de 20 μ L. Os valores de recuperação foram estranhamente mais elevados que o intervalo de valores estimado existir na solução, o que pode significar alguma "contaminação" ou problemas na leitura instrumental.

Figura 06. Gráficos ilustrando a calibração das colunas primária e secundária do procedimento BGC, na terceira etapa de testes, com os padrões JCp-1 e Fluka. **A.** Calibração de Th na coluna primária; **B.** Calibração de U na coluna primária; **C.** Calibração de Th na coluna secundária; **D.** Calibração de U na coluna secundária. A fração JCp-1 [13] foi tratada apenas na coluna primária, enquanto a fração [14] foi inicialmente tratada na coluna primária e as alíquotas de Th e U coletadas foram, em seguida, passadas na coluna secundária.

Tabela 09. Dados de peso e percentagem de recuperação para as frações de JCp-1 analisadas na terceira etapa de teste (procedimento BGC).

Frações	Peso (gramas)	Peso U calculado (ng)	Peso U medido (ng)	Peso Th calculado (ng)	Peso Th medido (ng)	% rec. U	% rec. Th
JCp-1 [13]	0,19708	532,116	423,85	10,839	5,150	79,65	47,51
JCp-1 [14]	0,20560	555,120	461,75	11,308	2,020	83,18	17,86
JCp-1 [15]	0,19755	533,380	499,00	10,870	12,000	93,55	110,4
JCp-1 [16]	0,19520	527,040	490,00	10,740	7,000	92,97	65,18
Fluka [1]	20 µL	-	-	22-26*	36,035	-	-
Fluka [2]	20 µL	-	-	22-26*	32,600	-	-
Fluka [3]	20 µL	-	-	22-26*	31,670	-	-
JLs-1 [5]	0,19629	343,507	330,20	5,633	7,58	96,12	134,5
JLs-1 [6]	0,19416	339,780	329,35	5,572	5,75	96,93	103,2

* estimativa obtida a partir da concentração nominal da solução original, considerando um erro de $\pm 5\%$.

4.3.4 Quarta Etapa de Teste

Com os resultados obtidos na terceira etapa parece que a baixa recuperação de Th na reprodução do procedimento do BGC não está associada à hidrólise de Th durante a dissolução ou ainda quando a alíquota coletada de Th é avolumada em ácido fraco para leitura no ICP-MS. A recorrência na obtenção de resultados insatisfatórios levou-nos considerar a possibilidade de condicionamento inadequado da resina Bio Rad® AG 1-X8 impedindo a eluição total de Th, mesmo usando ácido forte. É importante reafirmar que a resina utilizada nos testes anteriores foi tomada de um volume maior, previamente "descontaminada" de acordo com o procedimento rotineiramente usado no CPGeo para recuperação de U e Pb, envolvendo lavagem com H₂O e HCl 6N (cf. explicitado no item 3.2.5).

Buscando entender e reverter o problema de recuperação para Th, uma fração de cerca de 250 gramas de resina Bio Rad® AG 1-X8 foi pesada e submetida a nova lavagem. O procedimento envolveu sucessivas etapas com H₂O Milli-Q e com etanol P.A. para, em seguida, ser submetida a uma etapa de c. 4 horas em que a resina foi mantida em solução 1:1 de água régia e H₂O. Ao fim, a resina permaneceu em aquecimento por 12 horas em HCl concentrado, sob temperatura de c. 60°C.

Os testes de recuperação foram feitos com duas novas frações do padrão JCp-1 ([17] e [18]) e duas frações do JLs-1 ([7] e [8]), sendo que JCp-1 [17] e JLs-1 [7] foram tratadas apenas na coluna primária, enquanto JCp-1 [18] e JLs-1 [8] foram tratadas primeiro na coluna primária e suas coletas de Th e U avolumadas em uma única solução para nova separação na coluna secundária. As etapas de eluição em ambas as colunas, primária e secundária, foram

as mesmas descritas nas tabelas 07 e 08, respectivamente. A figura 07 ilustra as curvas de calibração e a tabela 10 apresenta os cálculos de recuperação.

Figura 07. Gráficos ilustrando a calibração das colunas primária e secundária do procedimento BGC, na quarta etapa de testes, com os padrões JCp-1 e JLS-1. **A.** Calibração de Th na coluna primária; **B.** Calibração de U na coluna primária; **C.** Calibração de Th na coluna secundária; **D.** Calibração de U na coluna secundária. As frações JCp-1 [17] e JLS-1 [7] foram tratadas apenas na coluna primária, enquanto as frações JCp-1 [18] e JLS-1 [8] foram inicialmente tratadas na coluna primária e as alíquotas de Th e U coletadas foram, em seguida, passadas na coluna secundária.

Tabela 10. Dados de peso e percentagem de recuperação para as frações de JCp-1 e JLS-1 analisadas na quarta etapa de teste (procedimento BGC).

Frações	Peso (gramas)	Peso U calculado (ng)	Peso U medido (ng)	Peso Th calculado (ng)	Peso Th medido (ng)	% rec. U	% rec. Th
JCp-1 [17]	0,19619	529,71	304,5	10,79	3,65	57,48	33,83
JCp-1 [18]	0,19217	518,85	317,0	10,57	2,05	61,10	19,39
JLS-1 [7]	0,19696	344,68	209,5	5,65	8,60	60,78	152,21
JLS-1 [8]	0,19749	345,61	203,0	5,67	4,65	58,74	82,01

Com a nova lavagem da resina observa-se que as recuperações para U foram semelhantes para os dois padrões, tanto na coluna primária quanto na secundária, em torno de 60%. No entanto, foram significativamente inferiores aos valores que estavam sendo obtidos em torno de 80-95% nos testes anteriores. Nota-se que uma fração menor de U está sendo perdido na coluna primária, no intervalo de coleta de Th, mas que não justifica a baixa recuperação. Para Th novamente têm-se resultados erráticos, difíceis de serem correlacionados com algum parâmetro isoladamente.

4.4 O MÉTODO DE CALIBRAÇÃO DA COLUNA CROMATOGRÁFICA NA UMN

Ao contrário do procedimento cromatográfico no BGC, a rotina U-Th na UMN consiste na separação de U e Th em alíquotas independentes utilizando-se apenas uma coluna de troca iônica, empacotada com a resina Spectra/Gel® IE 1-X8. Essa constitui-se em resina aniônica seletiva, fortemente básica, comercializada pela *Spectrum Chromatography* na forma iônica de cloreto, com granulometria 100-200 mesh, grupo funcional trimetilbenzilamonio ($R-C_{10}H_{16}-N$) e matriz estireno-divinil-benzeno. A ordem de seletividade é dada por $I^- > NO_3^- > Br^- > Cl^- > acetato > F^- > OH^-$. A preparação das amostras pré-cromatografia seguiu o procedimento descrito no item 4.3.2 que envolve tratamento com cloreto de ferro e hidróxido de amônio, tendo como objetivo co-precipitar U e Th com $Fe(OH)_3$. Como nos testes do procedimento BGC, todos os ácidos utilizados foram igualmente purificados por destilação fracionada em destilador de quartzo e o peso inicial para todas as frações dos padrões JCp-1 e JLs-1 foi de aproximadamente 200 mg.

4.4.1 Coluna de Troca Aniônica

As colunas utilizadas nesse procedimento foram modeladas manualmente em teflon retrátil para um diâmetro interno de aproximadamente 0,5 cm, altura em torno de 4 cm e reservatório avolumado para c. 1,2 mL. Toda a altura da coluna é empacotada com resina, pré-condicionada com duas vezes o volume total do reservatório de água Milli-Q, sendo que na segunda vez é acrescida uma gota (c. 50 μ L) de HNO_3 concentrado. Após as duas lavagens com água, adiciona-se HNO_3 7N em 2/3 do volume do reservatório. O tempo médio de escoamento do volume referente a um reservatório cheio é de 20 minutos.

Às amostras já dissolvidas (cf. item 4.3.2) e secas são adicionadas 4 gotas (c. 200 μ L) de HNO_3 7 N. Essa solução-amostra é depositada na coluna, descartada, e sucedida por um volume de aproximadamente 2/3 do reservatório de HNO_3 7 N e, logo em seguida, mais 1/3 de HNO_3 7 N. A coleta de Th é feita em duas etapas de eluição, cada uma com 2/3 do reservatório

de HCl 6 N para, na sequência, efetuar a coleta de U também com duas vezes o volume total do reservatório de água Milli-Q. As alíquotas de U e Th são coletadas em béqueres Savillex® individuais e levadas para evaporação lenta. Os precipitados são dissolvidos em 50 µL de HNO₃ concentrado colocado diretamente no béquer Savillex®, e o volume final de 5 mL é completado com água Milli-Q para subsequente análise no ICP-MS.

4.5 RESULTADOS DOS TESTES DE CALIBRAÇÃO NO CPGeo SEGUNDO A UMN

4.5.1 Primeira Etapa de Teste

Seguindo o procedimento da UMN foram pesadas duas frações com c. 200 mg do padrão JCp-1 ([19] e [20]), dissolvidas conforme o item 3.3.1 e tratadas com FeCl₃ e NH₄OH (ver item 4.3.2). Na tabela 11, abaixo, estão os primeiros resultados obtidos para esse procedimento que, de forma geral, mostra razoável recuperação para U (em torno de 62-63%) e boa a excelente recuperação para Th, em 82% e 94%. Uma vez que notamos Th sendo eluído no intervalo de coleta de U, e vice-versa, partiu-se para nova etapa de testes para verificar a calibração analisando-se individualmente as alíquotas de depósito+descarte e de coletas de Th e U.

Tabela 11. Dados de peso e percentagem de recuperação para as frações de JCp-1 analisadas na primeira etapa de teste (procedimento UMN).

Frações	Peso (gramas)	Peso U calculado (ng)	Peso U medido (ng)	Peso Th calculado (ng)	Peso Th medido (ng)	% rec. U	% rec. Th
JCp-1 [19]	0,19790	534,330	332,10	10,884	8,935	62,15	82,11
JCp-1 [20]	0,19764	533,628	340,85	10,870	10,26	63,87	94,39

4.5.2 Segunda Etapa de Teste

Nessa segunda etapa de teste optou-se por retirar do procedimento a etapa com ácido perclórico (após as centrifugações) por ele não ser um ácido normalmente utilizado no CPGeo e também por estar disponível apenas na forma P.A. A co-precipitação foi mantida. O objetivo nessa etapa foi testar a possibilidade de que a percentagem de recuperação de U aumentaria se a coleta fosse duplicada; assim, adequamos a coleta para o volume de quatro reservatórios cheios, em vez de dois. Além disso, para comparar a eficiência das resinas Bio Rad® e Spectra/Gel® nesse procedimento, foram empacotadas duas colunas com a primeira e três

com a segunda. Assim, uma fração de JCp-1 ([21]) e duas de JLS-1 ([9] e [10]) foram tratadas com resina Spectra/Gel®, e duas frações de JLS-1 ([11] e [12]) foram tratadas com resina Bio Rad®. As coletas totais de cada uma das etapas foram analisadas individualmente, sendo que a coleta de U foi fracionada em duas alíquotas de 2,4 mL (tabela 12). Os dados de pesagem e recuperação estão listados na tabela 13 e os gráficos ilustrando as curvas de calibração são apresentados na figura 08.

Tabela 12. Procedimento para coluna adotado pelo UMN com a definição das diferentes alíquotas coletadas para U e Th na segunda etapa de testes.

COLUNA	Depósito 0,2 mL HNO ₃ 7N	Descarte 1,2 mL HNO ₃ 7N	Coleta Th 1,6 mL HCl 6N	Coleta U 4,8 mL H ₂ O Milli-Q
Alíquota A	0,2 mL	1,2 mL		
Alíquota B			1,6 mL	
Alíquota C1				2,4 mL
Alíquota C2				2,4 mL

Tabela 13. Dados de peso e percentagem de recuperação para as frações de JCp-1 e JLS-1 analisadas na segunda etapa de teste (procedimento UMN).

Frações	Peso (gramas)	Peso U calculado (ng)	Peso U medido (ng)	Peso Th calculado (ng)	Peso Th medido (ng)	% rec. U	% rec. Th
JCp-1 [21]	0,19854	536,058	357,85	10,91	1,00	66,75	9,16*
JLS-1 [9]	0,19628	343,49	505,4	5,63	3,45	147,1	61,28
JLS-1 [10]	0,19479	340,88	249,7	5,59	2,25	73,25	40,25
JLS-1 [11]	0,19521	341,61	276,5	5,60	2,00	80,94	35,71
JLS-1 [12]	0,19315	338,01	290	5,54	9,00	85,80	162,4

De forma geral, as recuperações para U foi reproduzida (e até otimizada) com relação à primeira etapa, com valores que atingiram 86%, sendo que os melhores resultados foram obtidos para a resina Bio Rad® (JLS-1 [11] e [12]). Para as amostras tratadas nessa resina nota-se que aproximadamente 6 a 8% do U está sendo eliminado na etapa de depósito+descarte e coleta de Th, e que 2 a 5% está sendo eliminado na etapa de depósito+descarte e coleta de U. Th, no entanto, está sendo preferencialmente eliminado em seu intervalo de coleta. Já para as amostras tratadas com resina Spectra/Gel®, 19 a 24% do U está sendo eliminado na etapa de depósito+descarte e coleta de Th, enquanto uma quantidade desprezível é eliminada nos últimos 2,4 mL de seu volume total de coleta. Da mesma forma, a calibração para Th não é ideal visto que 8 a 17% do que é recuperado está sendo eliminado no depósito+descarte e coleta de U.

Em particular para a fração JCp-1 [21](*) observa-se que Th teve baixíssima recuperação. Antes da análise por ICP-MS notou-se que essa amostra apresentava um pouco

de "sólido alaranjado" que foi filtrado antes da análise, o que pode ter afetado a recuperação final.

Como informação adicional deste teste viu-se que o tempo de escoamento na coluna empacotada com resina Spectra/Gel® é de aproximadamente 20 minutos, bem inferior quando comparado com a coluna empacotada com a resina Bio Rad® cuja velocidade de escoamento foi estimada em torno de 1mL/hora.

Figura 08. Gráficos ilustrando a calibração da coluna do procedimento UMN, na segunda etapa de testes, com os padrões JCp-1 [21] e JLS-1[9 a 12]. **A.** Calibração de Th; **B.** Calibração de U.

4.5.3 Terceira Etapa de Teste

O maior ajuste a ser feito após o teste da segunda etapa é calibrar bem o intervalo de eluição de U e Th, principalmente U que está sendo eliminado nas etapas anteriores à sua coleta. Algumas modificações foram estabelecidas buscando aumentar a acidez do meio (resina) antes do depósito da amostra na tentativa de garantir maior retenção de U na resina durante o depósito e descarte. Para isso a resina foi previamente condicionada com volume três vezes maior de HNO_3 (de 50 μL para 150 μL) + H_2O . A coleta de Th foi aumentada para 2,4 mL (ao invés dos 1,6 mL originalmente pré-definido) buscando melhorar a recuperação. Da mesma forma o intervalo de coleta de U foi expandido para 3,6 mL.

Para esse teste foram preparadas três frações de JCp-1 ([22], [23] e [24]) e duas frações de JLS-1 ([13] e [14]). A coleta foi fracionada apenas para os intervalos de eluição de U e Th (tabela 14). Os dados de pesagem e recuperação para cada fração analisada estão listados na tabela 15 e as curvas de calibração apresentadas na figura 9. Nota-se que a eliminação do Th está concentrada entre 1,5 e 3 mL sem quaisquer perdas nas demais alíquotas analisadas. No entanto, U se sobrepõe significativamente neste mesmo intervalo em proporções que se aproximam (ou mesmo ultrapassam) a recuperação obtida para o intervalo

pré-definido (entre 3,5 e 6 mL). Percebe-se que 38 a 61% do U está sendo eliminado nas etapas de depósito+descarte e em todas as coletas de Th, entretanto a quantidade de U é desprezível nos últimos 1,2 mL da coleta de U.

Tabela 14. Procedimento para coluna adotado pelo UMN, com modificações, com a definição das diferentes alíquotas coletadas para U e Th na segunda etapa de testes.

COLUNA	Depósito 0,2 mL HNO ₃ 7N	Descarte 1,2 mL HNO ₃ 7N	Coleta Th 2,4 mL HCl 6N	Coleta U 3,2 mL H ₂ O Milli-Q
Alíquota A	0,2 mL	1,2 mL		
Alíquota B1			0,8 mL	
Alíquota B2			0,8 mL	
Alíquota B3			0,8 mL	
Alíquota C1				1,2 mL
Alíquota C2				1,2 mL
Alíquota C3				1,2 mL

Tabela 15. Dados de peso e percentagem de recuperação para as frações de JCp-1 [22 a 24] e JLS-1 [13 e 14] analisadas na terceira etapa de teste (procedimento UMN).

Frações	Peso (gramas)	Peso U calculado (ng)	Peso U medido (ng)	Peso Th calculado (ng)	Peso Th medido (ng)	% rec. U	% rec. Th
JCp-1 [22]	0,19508	526,716	249,5	10,729	2,10	47,37	19,57
JCp-1 [23]	0,19728	532,656	253,4	10,850	2,05	47,57	18,89
JCp-1 [24]	0,19620	529,740	242,4	10,791	1,90	45,76	17,60
JLS-1 [13]	0,20270	354,725	242,4	5,817	4,25	68,35	73,06
JLS-1 [14]	0,19842	347,235	130,7	5,694	3,90	37,64	68,49

Figura 09. Gráficos ilustrando a calibração da coluna do procedimento UMN com os padrões JCp-1 [22 a 24] e JLS-1 [13 e 14]. **A.** Calibração de Th; **B.** Calibração de U.

Embora não ideais, as recuperações calculadas para Th e U nos intervalos pré-definidos são equivalentes nas frações JCp-1 (em torno de 45% e 20%, respectivamente) e variável para o JLS-1, sendo que para a fração JLS-1 [13] os valores calculados foram de 68% para Th e 73% para U.

Capítulo V - PROCEDIMENTOS PARA PREPARAÇÃO DE SPIKES Th E U

5.1 INTRODUÇÃO

Nesse trabalho foram preparados três *spikes* (traçadores) a partir de soluções (fontes) ácidas enriquecidas nos isótopos ^{229}Th , ^{233}U e ^{236}U , todos manipulados pelo Instituto de Radioproteção e Dosimetria (IRD) da Comissão Nacional de Energia Nuclear (CNEN). As informações referentes a essas soluções-*spikes* são dadas integralmente na tabela 16.

Tabela 16. Informações sobre as fontes usadas para preparação dos spikes ^{229}Th , ^{233}U e ^{236}U .

	^{229}Th	^{233}U	^{236}U
Atividade/massa	1,224 Bq/g	2,480 Bq/g	1,027 Bq/g
Atividade total	3,285 Bq	6,831 Bq	1,498 Bq
Concentração Calculada	155,5 pg/g	6,94 ng/g	429 ng/g
Data referência	31/10/2005	31/10/2005	31/10/2005
$T_{1/2}^*$ (anos)	7340 (± 160)	$1,592(\pm 0,002)*10^5$	$2,342(\pm 0,003)*10^7$
Origem da solução-mãe	IPL	LMRI	IPL
Tipo da fonte	Líquida, em ampola	Líquida, em ampola	Líquida, em ampola
Massa	2,684484 gramas	2,754402 gramas	1,458574 gramas
Meio	HNO_3 2%	HNO_3 1 mol/L	HNO_3 2%
Impurezas	-	-	-
Descendentes	^{225}Ra , ^{225}Ac , ^{221}Fr , ^{217}At , ^{213}Bi , ^{213}Po , ^{209}Tl , ^{209}Pb , ^{209}Bi	-	^{232}Th
Incerteza**	Tipo A: 1,3% Tipo B: 0,58% Incerteza total: 2,9 % k=2	Tipo A: 0,22% Tipo B: 0,20% Incerteza total: 2,0% k=2	Tipo A: 0,15% Tipo B: 1,0% Incerteza total: 0,6% k=2
Sistema de medição	Cintilação líquida com método do Padrão Interno	Cintilação líquida com método do Padrão Interno	Cintilação líquida com método do Padrão Interno
Rastreabilidade***	Vide notas	Vide notas	Vide notas

* ref. LNHB 2005.

** Tipo A: são aquelas estimadas aplicando-se métodos estatísticos em uma série de n medições (u_i); logo, $u_A = \sqrt{\sum(u_i^2)}$ sendo ($i = 1, n$). Tipo B: são aquelas estimadas de m valores obtidos por outros métodos, não estatísticos, associados ao sistema de medição (u_j); logo, $u_B = \sqrt{\sum(u_j^2)}$ sendo ($j = 1, m$). Na determinação de u_j deve-se levar em conta o divisor cf. a distribuição adotada; na determinação de u_i e u_j deve-se levar em conta os fatores de propagação de incerteza. A incerteza combinada (u_c) é obtida utilizando-se a raiz quadrada da soma das variâncias das incertezas do Tipo A e do Tipo B. O valor da incerteza total expandida é obtido por $U = k u_c$ ($k = 2$, intervalo de confiança 2σ).

...(continuação da legenda da tabela 11)...

*** Os Sistemas de Medição utilizados no SEMRA/LNMRI estão calibrados com padrões rastreados, implicitamente, ao Sistema Internacional de Referência ou a Laboratórios Primários, por meio de programas interlaboratoriais de comparação de atividade de radionuclídeos. A saber: SEMRA/LNMRI refere-se a Serviço de Metrologia de Radionuclídeos/Laboratório Nacional de Metrologia das Radiações Ionizantes.

Em negrito estão especificadas as concentrações calculadas a partir dos dados de atividade total.

5.2 PROCEDIMENTO PARA CALIBRAÇÃO DOS SPIKES ²³³U E ²³⁶U

O primeiro passo consistiu em preparar uma solução de calibração de U com concentração precisamente determinada, a partir do sal U₃O₈ (99,99% de pureza) gentilmente cedido pelo Dr. Koji Kawashita. Para isso, um cadinho de porcelana foi lavado com água destilada e detergente, e calcinado gradualmente em uma mufla, até atingir 900°C. Nessa temperatura foi mantido por 1 hora, e depois resfriado até 200°C ainda na mufla para, em seguida, ser transferido para um dessecador. O mesmo procedimento foi adotado para o sal, após ter sido pesada sua massa inicial. A calcinação foi feita dentro do cadinho de porcelana. Como a quantidade disponível do sal U₃O₈ era relativamente pequena, todo o material foi utilizado na preparação da solução-padrão.

Após a calcinação, o sal foi transferido para um béquer Savillex® e a ele foram adicionados aproximadamente 35 mL de ácido nítrico 1 N para dissolver a quantidade final pesada do sal. Não foi observada dissolução completa, motivo pelo qual a solução foi evaporada em chapa quente, e o resíduo foi tomado em 3 mL de HCl 6 N quando, então, observou-se dissolução total do resíduo. A solução de HCl foi evaporada e ao resíduo final foram adicionados 50 mL de água Milli-Q, e mantido em estoque. Os dados de pesagem do sal e do cadinho, pré- e pós-calcinação, bem como os dados de pesagem finais constam na tabela 17.

A concentração final da solução-padrão de calibração foi calculada em 588,5 µg/g de U. No entanto, não é possível calcular a incerteza desse dado uma vez que foi realizada apenas uma pesagem do material devido a pouca quantidade disponível. Ademais, a incerteza do valor de concentração da solução de calibração deve ser propagada para a incerteza final na concentração do *spike*. Sendo assim, optou-se por utilizar uma outra solução de U, comercial, que constitui um Material de Referência Certificado (CRM 135) da New Brunswick Laboratory, enriquecida em ²³⁵U para calibrar os dois *spikes* ²³³U e ²³⁶U. Essa solução contém aproximadamente 100 mg de U dissolvidos em HNO₃ 0,8 N, cuja concentração é de 28,270 ± 0,051 µmoles de U/grama.

Para a calibração foram preparadas 5 alíquotas iguais para cada um dos *spikes*, as quais terão suas concentrações finais medidas por MC-ICP-MS. Para ambos ²³³U e ²³⁶U, foram efetuadas misturas com a solução enriquecida de ²³⁵U na proporção 1:2 (²³³U:²³⁵U e ²³⁶U:²³⁵U). Essas estimativas foram baseadas na informação de que a quantidade mínima de U a ser

medida com precisão ideal para diluição isotópica (por TIMS ou MC-ICP-MS) deve ser de 50 picogramas. Dessa forma as quantidades das alíquotas de ^{235}U estão em torno de 40 picogramas e as quantidades dos *spikes* ^{233}U e ^{236}U estão em torno de 20 picogramas.

Tabela 17. Dados de pesagem obtidos no procedimento de uma solução-padrão de calibração para os *spikes* ^{233}U e ^{236}U .

	Pré-calcinação		Pós-calcinação		
	Cadinho	U ₃ O ₈	Cadinho +U ₃ O ₈	U ₃ O ₈	
Peso (gramas)	26,46446	0,03818	26,49993	0,03547	
	Dados de Transferência		Solução-padrão de U		
	Papel	U ₃ O ₈	béquer	béquer + H ₂ O-U ₃ O ₈	H ₂ O-U ₃ O ₈
Peso (gramas)	0,11467	0,03488	94,71820	144,97374	50,25554

Obs: o peso do sal diminuiu aproximadamente 7% em relação ao inicial, após calcinação a 900°C.

Obs: o peso do sal diminuiu aproximadamente 1,7% em relação a valor pós-calcinação, após a transferência para o béquer Savillex®.

As alíquotas de ^{233}U , ^{235}U e ^{236}U foram preparadas da seguinte maneira: inicialmente a solução enriquecida ^{235}U foi diluída duas vezes. Na primeira diluição pesou-se 0,250 g dessa solução (com concentração de ^{235}U calculada em 6,629 $\mu\text{g/g}$) e avolumou-se para 80 mL (c. 80 g) com HNO_3 1 N; a concentração dessa primeira diluição é $^{235}\text{U} = 20,71$ ng/g. Na segunda diluição pesou-se 0,5 g dessa primeira solução diluída e avolumou-se novamente para 80 mL (c. 80 g) com HNO_3 1 N; a concentração dessa segunda solução diluída foi de 129,4 pg/g.

O *spike* ^{233}U (concentração original de 6,94 ng/g) foi diluído apenas uma vez. Pesou-se 0,250 g e avolumou-se para 17,35 mL (ou c. 17,35 g) com HNO_3 1 N; a concentração dessa solução diluída de ^{233}U é 100 pg/g. Por ser mais concentrado, o *spike* ^{236}U (concentração 429 ng/g) foi diluído duas vezes. Pesou-se 0,5 g e avolumou-se para 6 mL (c. 6 g) com HNO_3 1 N; a concentração dessa primeira solução diluída de ^{236}U é 35,75 ng/g. Na segunda diluição pesou-se 0,1 g da primeira solução e avolumou-se para 17,9 mL (c. 17,9 g) com HNO_3 1 N; a concentração dessa solução final diluída de ^{236}U é 200 pg/g.

As alíquotas de ^{233}U , ^{235}U foram preparadas em béqueres Savillex® adicionando-se 310 μL da solução diluída final de ^{235}U e 200 μL da solução diluída de ^{233}U , para cada uma das cinco alíquotas preparadas. O mesmo procedimento foi feito para preparação das cinco alíquotas de ^{236}U , ^{235}U , sendo que os volumes tomados foram 310 μL da solução diluída final de

^{235}U e 100 μL da solução diluída final de ^{236}U . Após homogeneização, as 10 alíquotas foram colocadas para evaporação, até completa secura. O volume final para análise por espectrometria de massa será de 2 mL de HNO_3 0,1 N.

Considerando que existe pequena fração de ^{236}U na solução enriquecida de ^{235}U , esse valor deverá ser corrigido da concentração calculada do spike ^{236}U (abundâncias de outros isótopos de U na solução enriquecida de ^{235}U (CRM 135) com $99,8195 \pm 0,0013$: ^{234}U - 0,0442 $\pm 0,0004$; ^{236}U - 0,0574 $\pm 0,0004$; ^{238}U - 0,0789 $\pm 0,0004$).

5.3 PROCEDIMENTO PARA CALIBRAÇÃO DO SPIKE ^{229}Th

O procedimento para calibração do spike ^{229}Th seguiu as mesmas etapas descritas no item anterior. Para preparar a solução de calibração foi, de início, utilizado o sal ThO_2 (99,99% de pureza), da Johnson Matthey Chemicals Ltd, gentilmente cedido pelo Dr. Jorge Sarkis (IPEN/CNEN/USP). Um cadinho de porcelana foi previamente limpo com água destilada e detergente e, a seguir, calcinado. Após resfriamento, o cadinho foi pesado de 2 a 3 vezes/dia, por 2 dias consecutivos, para se obter a massa exata do mesmo. O sal foi pesado no cadinho, e levado à mufla para calcinação a 900°C, durante 1 hora. Foi resfriado ainda na mufla, até aproximadamente 200°C quando, então, foi levado à estufa e finalmente colocado em dessecador antes da pesagem da massa final, pós-calcinação. Após resfriamento, sal + cadinho foram pesados 2 vezes/dia, por 2 dias consecutivos. Os dados de pesagem do sal e do cadinho, pré- e pós-calcinação constam na tabela 18, abaixo.

Tabela 18. Dados de pesagem obtidos no procedimento de uma solução-padrão de calibração para o spike ^{229}Th .

Peso (gramas)	Pré-calcinação		Pós-calcinação	
	Cadinho	ThO_2	Cadinho + ThO_2	ThO_2
	26,46404	0,06337	26,52710	0,06308
	26,46424		26,52714	0,06312
	26,46435		26,52714	0,06312
	26,46395		26,52706	0,06304
	26,46416		-	-
	26,46406		-	-
Média (gramas)	26,46402		Média (gramas)	0,06309

Após a calcinação o sal ThO_2 foi transferido para uma bomba Parr® e a ele foram adicionados 3 mL de HF e 1 mL de HNO_3 concentrado, e deixado em estufa a 200°C, por um

período de 5 dias. Ao fim notou-se que a dissolução não se completou, restando um resíduo branco.

Após pesquisas na literatura descobriu-se que o óxido de tório é um composto de difícil dissolução em ácido nítrico, uma vez que a taxa de dissolução é muito lenta (Filgueiras, 1984). A presença de pequena quantidade de ácido fluorídrico acelera em até 10 mil vezes a taxa de dissolução, já que o ácido fluorídrico atua como catalisador nessa reação. Todavia, o procedimento deve ser feito com aparelhagem adequada que consiste em um balão de três bocas de fundo redondo (125 mL) acoplado a um condensador de reflujo, sendo que a dissolução pode levar horas ou até dias, dependendo da densidade do óxido utilizado (Lopes e Filgueiras, 1985). Por falta dessa instrumentação não foi possível reproduzir esse teste e, assim, a possibilidade de preparar uma solução de calibração a partir de ThO_2 .

A literatura traz ainda a possibilidade de dissolução de óxidos de tório utilizando-se ácido sulfúrico, comumente usado em digestão de areias monazíticas (que contêm ThO_2 e óxidos de urânio e terras raras; Zini, 2010). O inconveniente desse procedimento diz respeito à limitação de trabalhar com ácido sulfúrico de alta pureza, uma exigência para a técnica de espectrometria de massa com diluição isotópica.

Novos testes foram realizados com outro sal - $\text{Th}(\text{NO}_3)_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, de pureza nuclear, gentilmente cedido pela Dr^a. Fátima Maria Sequeira de Carvalho (IPEN/CNEN/USP). O procedimento incluiu o aquecimento em estufa (c. de 80°C) e várias pesagens sequenciais, duas vezes/dia, sendo que nos intervalos o sal era mantido em dessecador. O aquecimento objetivou a retirada do excesso de umidade para determinação, o mais precisamente possível, da massa antes da dissolução com HNO_3 1 N. Após sucessivas tentativas observou-se que o nitrato de tório tem caráter fortemente higroscópico sendo impossível determinar sua massa com precisão. Ainda utilizou-se uma bomba à vácuo na tentativa de precisar a pesagem, mas com insucesso.

Finalmente, foi feito um contato com a Dr^a. Maria Luiza Godoy (LEM/IRD/CNEN) que cedeu uma solução padrão de referência Th NIST (SRM 3159). Esse padrão apresenta concentração original de $9,98 \text{ mg/g} \pm 0,04 \text{ mg/g}$. A solução de trabalho foi diluída a partir dessa solução original, para uma concentração final de $99,99 \text{ ng/g} \pm 0,01 \text{ ng/g}$, em HNO_3 2%.

Assim como foi feito para os *spikes* de U, para a calibração do *spike* ^{229}Th foram preparadas cinco alíquotas iguais. Cada alíquota contém ^{229}Th : ^{232}Th na proporção de 1:2, sendo preparadas da seguinte maneira: adição de 0,1 mL do *spike* ^{229}Th e 1,1 mL de solução de Th na concentração de 31,25 pg/g. Os cálculos foram baseados na informação de que a quantidade mínima de Th a ser medida com precisão ideal para diluição isotópica (por TIMS ou MC-ICP-MS) deve ser de 50 picogramas. Dessa forma a quantidade das alíquotas de ^{229}Th está em torno de 15,5 picogramas e a quantidade das alíquotas de ^{232}Th está em torno de 34,5 picogramas.

A solução final de Th que foi usada para calibrar o spike ^{229}Th teve concentração de 31,25 pg/g, tendo sido preparada a partir de duas diluições da solução de trabalho com 99,99 ng/g de Th. Assim, foram pesados 0,250 g dessa solução e avolumada para 80 mL com HNO_3 2%, atingindo assim uma concentração de 312,5 pg/g. Um grama dessa primeira solução diluída foi, por sua vez, pesado e avolumado para 10 mL com HNO_3 2%, obtendo-se, ao fim, uma solução de trabalho diluída de concentração 31,25 pg/g, a qual foi utilizada para calibrar o spike ^{229}Th .

Após homogeneização, cada uma das cinco alíquotas iguais foram colocadas para evaporação até completa secura. O volume final para análise por espectrometria de massa será de 2 mL de HNO_3 0,1 N.

Capítulo VI - CONSIDERAÇÕES FINAIS

O término do prazo para conclusão dessa dissertação de mestrado não necessariamente coincide com o término deste projeto, uma vez que não foi possível obter resultados consistentemente satisfatórios para os procedimentos de cromatografia testados. Algumas dificuldades podem ser comentadas, mas consideramos que o fator tempo foi decisivo em não permitir atingir os objetivos almejados. Nesse aspecto, citamos a prolongada demora em adquirir os padrões JCp-1 e JLs-1 do *Geological Survey of Japan*, somente disponível após 7 meses do início do mestrado, e da inesperada quebra do equipamento ICP-MS do IGc/USP, em abril/2011 coincidindo com o início dos testes de cromatografia. A situação fez-nos recorrer a outros laboratórios, muitos sem instrumentação adequada a medir concentrações muito baixas de U e Th (ppb, ppt), até conseguir a parceria com a UNICAMP. Esse período acarretou em um atraso adicional de 3 meses ao projeto, sem considerar o cronograma apertado do equipamento devido o atendimento a outros projetos acadêmicos.

Apesar das dificuldades, o projeto de implementação do método U-Th para carbonatos recentes foi iniciado, seus primeiros resultados estão apresentados no corpo dessa dissertação e comentados neste último capítulo. Certamente novas etapas de testes até o ajuste ideal dos procedimentos deverão ser desenvolvidas *a posteriori*.

6.1 SOBRE A INFRA-ESTRUTURA PARA IMPLEMENTAÇÃO DA CROMATOGRAFIA DE TROCA IÔNICA

Consideramos que nossa pretensão tenha sido atingida uma vez que o método está sendo desenvolvido em uma capela de fluxo laminar própria (classe ISO5), com béqueres Savillex®, colunas, resinas e demais acessórios de uso exclusivo, e reagentes com a qualidade analítica requerida para a técnica de diluição isotópica. Todos esses materiais são rotineiramente descontaminados, com procedimentos bem estabelecidos, garantindo níveis ideais de branco laboratorial.

Considerando que o método U-Th está sendo implementado para carbonatos recentes, todos os testes realizados foram conduzidos com padrões internacionais de carbonatos, usando-se uma quantidade inicial de massa (c. 200 mg) que aproxima-se às quantidades de material normalmente utilizadas em laboratórios internacionais que trabalham com esse tipo de matriz geológica (espeleotemas e corais). Nossa intenção foi reproduzir o mais fielmente as condições que deverão ser estabelecidas quando da rotineirização do método, já antecipando as dificuldades em manusear quantidades reduzidas de amostra e, em adição, que têm

concentrações de U (na ordem de ng/g) e Th (na ordem de pg/g) muito baixas. Os testes de dissolução foram realizados com ambos padrões JCp-1 (coral) e JLS-1 (calcário com matéria orgânica) e, apesar de garantida a dissolução com ácidos nítrico e clorídico (forte ou fraco), optamos por estabelecer o uso rotineiro da dissolução com HNO_3 7 N, que é rápida e completa em temperatura ambiente. Além do que, torna-se desnecessário "ambientar" a amostra antes da cromatografia com HNO_3 , como seria o caso se a dissolução fosse feita com HCl, assim otimizando o tempo total do procedimento. Para as amostras que porventura contenham matéria orgânica, os testes de dissolução com o padrão JLS-1 mostraram ser necessária e efetiva a calcinação prévia em temperatura de c. 900°C , com posterior dissolução com HNO_3 7 N.

6.2 SOBRE A ESCOLHA E PREPARAÇÃO DAS RESINAS DE TROCA IÔNICA USADAS NOS TESTES

Como comentado nos capítulos anteriores, nosso projeto visou testar dois procedimentos de cromatografia de troca iônica já em rotina em outros laboratórios (BGC e UMN), de forma que as resinas usadas foram aquelas indicadas por cada laboratório - Bio Rad® AG 1-X8 e Spectra/Gel® IE 1-X8, ambas aniônicas, comercializadas na forma de cloreto. Resinas específicas U/TEVA®, TEVA® e TRU®, comercializadas pela Eichrom, têm sido aplicadas à cromatografia de U e Th em várias matrizes geológicas (p.ex., Yokoyama et al., 1999; Watanabe e Nakai, 2006a), combinadas ou não com a resina aniônica da Bio Rad®. Todavia, dadas as dificuldades já mencionadas acima testes com essas resinas não puderam ser executados nesta primeira etapa do projeto, os quais serão certamente realizados e considerados quando da escolha de uma rotina cromatográfica ideal a ser implementada no CPGeo.

A preparação das resinas Bio Rad® e Spectra/Gel® diz respeito à lavagem e condicionamento que precedem a separação cromatográfica. Os fluxogramas da figura 10 ilustram as etapas em detalhe. Neste trabalho os testes iniciais de ambos os procedimentos foram desenvolvidos com resinas lavadas e condicionadas conforme o fluxograma 1 utilizando-se essencialmente rinsagens alternadas de água e HCl (procedimento semelhante também é descrito por Watanabe e Nakai, 2006a). Dados alguns resultados insatisfatórios de recuperação para Th e U, nos testes seguintes foram considerados os procedimentos originais do BGC e UMN (fluxogramas 2 e 3), que incluem uma etapa de rinsagem/repouso em HNO_3 7N ou água régia. Não há informação clara na literatura sobre a eficiência dessa etapa 'oxidante'. Acreditamos ser um cuidado adicional (desnecessário ?) acrescido para eliminar quaisquer traços mínimos de impurezas (p.ex., Th) contido nessas resinas. De qualquer forma, não foram observadas melhoras que viessem justificar a mudança na rotina já estabelecida no CPGeo.

**Procedimentos de lavagem das resinas
Bio Rad AG 1-X8 e Spectra/Gel IE 1-X8 adotados
neste trabalho**

**1. Procedimento tradicional realizado no CPGeo
(adotado nas etapas 'Primeira', 'Segunda' e 'Terceira' do BGC e nas etapas 'Primeira', 'Segunda' e 'Terceira' da UMN)**

2. Procedimento modificado para a resina Bio Rad AG 1-X8 ('Quarta' etapa do BGC)

3. Procedimento modificado para a resina Spectra/Gel (vide comentários na terceira etapa da UMN)

Figura 10. Fluxogramas ilustrando as etapas de lavagem das resinas Bio Rad® e Spectra/Gel® adotadas neste trabalho. O fluxograma 1 foi adotado para ambas as resinas, constituindo o esquema tradicionalmente realizado para resinas aniônicas utilizadas em outros métodos, no CPGeo. Os fluxogramas 2 e 3 representam os esquemas adotados no BGC e UMN, respectivamente.

6.3 SOBRE O PROCEDIMENTO DE CROMATOGRAFIA ADOTADO NO BGC

A conclusão final é que, após quatro etapas de testes realizados conforme o procedimento descrito na figura 11, os resultados ainda não foram integralmente satisfatórios. Partindo de uma primeira etapa onde foram coletados apenas os intervalos pré-definidos para coleta de Th e U, tivemos excelente recuperação para U (> 90%) e valores erráticos para Th. A partir de então fracionamos toda a eluição de ambas as colunas, primária e secundária, para avaliar possível perda de Th em outras etapas (depósito, descarte ou ainda coleta de U). Ao mesmo tempo, trabalhamos em paralelo com um conjunto de amostras preparadas com hidróxido de Fe cuja função foi co-precipitar Th e U, talvez melhorando sua recuperação final.

Dos resultados da segunda etapa vimos que a excelente recuperação para U no conjunto que não foi tratado com hidróxido de Fe foi reproduzida, mas notamos significativa redução nos valores do conjunto co-precipitado com Fe. Para Th, novamente, os valores de recuperação continuaram erráticos, flutuando entre 8-16% (sem co-precipitação) e 21-65% (com co-precipitação). Esse comportamento levou-nos a não considerar a etapa de co-precipitação (ao menos no momento) para reproduzir o procedimento BGC. Assim, a avaliação dos picos de eluição para o conjunto sem tratamento com hidróxido de Fe permitiu determinar o melhor intervalo de coleta entre 8-22 mL para Th e 34-38 mL para U, na coluna primária, muito embora Th esteja sendo eliminado em pequenas frações durante a coleta de U. Na coluna secundária, Th está sendo significativamente eliminado também na etapa de descarte, além do intervalo pré-definido, enquanto U tem um pico ótimo entre 13-17 mL. Ou seja, os intervalos de coleta de Th ainda precisam ser melhor calibrados.

Quando avaliados os resultados de recuperação, nota-se persistentemente valores baixos de Th comparativamente à primeira etapa, os quais poderiam ser justificados por problemas externos à cromatografia. A quebra do espectrômetro do IGc/USP, ocorrida durante a leitura das amostras, implicou em um tempo de espera de aproximadamente 3 meses até que outro equipamento pudesse ser utilizado para apoiar o projeto (IGc/UNICAMP). Devido a isso, foi aventada a hipótese de hidrólise do Th^{4+} uma vez ser este um cátion fortemente ácido, cuja precipitação poderia ser facilitada em presença de meio ácido fraco (p.ex., HCl 0,1 N).

A terceira etapa foi realizada para eliminar a probabilidade de hidrólise, repetindo-se as mesmas condições da primeira etapa (sem co-precipitação com Fe) e com leitura imediata das alíquotas no ICP-MS. Foram feitas coletas totais para depósito, descarte, coleta de Th (duas frações, na coluna primária) e coleta de U. A hipótese de hidrólise do Th^{4+} foi descartada visto que as amostras apresentaram recuperação com valores mais elevados, semelhantes aos obtidos na primeira etapa de testes. Alguns resultados com recuperação acima de 100% foram obtidos em amostra que não foram tratadas em coluna (analisadas para verificar possível

hidrólise durante a dissolução, cf. item 3.3.1), podendo ser atribuídos a problemas instrumentais no ICP-MS. O mesmo padrão foi observado para a solução Fluka.

A última etapa de teste representou a tentativa de melhor recuperar e ajustar o pico de Th adequando-se a lavagem da resina Bio Rad® conforme descrito no fluxograma 3 da figura 10. Os resultados mostraram total descalibração da coluna, agora com forte superposição dos picos de Th e U tanto na coluna primária quanto na secundária.

6.4 SOBRE O PROCEDIMENTO DE CROMATOGRAFIA ADOTADO NA UMN

Após três etapas de testes os resultados são ainda inconclusivos. Num primeiro momento conseguimos recuperar razoavelmente bem Th e U usando a resina Spectra/Gel®, conforme ditado no procedimento original. Devido às limitações de uso de HClO_4 no CPGeo, optamos por excluir a etapa de evaporação com esse ácido assumindo não existir matéria orgânica no padrão JCp-1; para o padrão JLS-1 consideramos que a matéria orgânica seria totalmente eliminada por calcinação pré-dissolução, como adotado neste trabalho. Aparentemente, essa atitude pode ter induzido às baixas recuperações obtidas para Th em ambos os padrões pois, na primeira etapa de teste, quando se usou o ácido perclórico, as recuperações de Th para as frações JCp-1 ([19] e [20]) foram de 82 e 94%.

A recuperação persistentemente baixa de Th, especialmente para as frações JCp-1 (ver terceira etapa) em detrimento aos valores mais elevados para as frações JLS-1 nos levou a considerar que a exclusão de HClO_4 do procedimento pode ter influenciado esses resultados. Ácido perclórico foi introduzido no procedimento para decompor possíveis traços de matéria orgânica que, se estiver presente na amostra, pode provocar "entupimento" na resina ou complexar Th (e/ou U?) impedindo a eluição mesmo em pH adequado. Para as frações JLS-1, onde sabidamente há matéria orgânica, temos estabelecido uma etapa de calcinação pré-dissolução com HNO_3 7N. Coincidentemente, os resultados de recuperação foram maiores sugerindo que talvez a calcinação já elimine toda, ou ao menos grande parte da matéria orgânica minimizando a importância do HClO_4 . Se consideradas as perdas em função da ainda deficiente calibração dos picos de coleta, o valor de recuperação final poderia ser aumentado satisfatoriamente.

Para U, o problema está essencialmente relacionado à ajuste no intervalo de coleta, pois nota-se frequente eluição de partes significativas nas etapas anteriores à sua coleta. Para um ajuste ideal será novamente tentado a acidificação da resina imediatamente antes e depois do depósito da amostra buscando aumentar a retenção do U na resina.

Procedimento de cromatografia líquida de troca iônica para U e Th usando resina Bio Rad AG 1-X8

- modificado do Berkeley Geochronological Center

1. abertura da amostra

2. cromatografia na coluna primária

- condicionamento -

- rotina para coleta de Th e U -

3. preparação para coluna secundária

4. cromatografia na coluna secundária

- condicionamento -

- rotina para coleta de Th e U -

LEGENDA

Figura 11. Fluxograma das etapas de cromatografia de troca iônica com a resina Bio Rad® AG 1-X8.

Procedimento de cromatografia líquida
de troca iônica para U e Th usando
resina Spectra/Gel
- modificado da University of Minnesota

1. abertura da amostra

C
O
-
P
R
E
C
I
P
I
T
A
Ç
Ã
O

etapas de centrifugação com H₂O Milli-Q

2. cromatografia na coluna - condicionamento -

2. cromatografia na coluna (cont.) - rotina para coleta de Th e U -

LEGENDA

↓ adicionar

↓ evaporar e tomar com...

↓ encher com/deixar eluir...

Figura 12. Fluxograma das etapas de cromatografia de troca iônica com a resina Spectra/Gel® IE 1-X8.

6.5 SOBRE A PREPARAÇÃO DE SPIKES DE TH E U

Consideramos que esta etapa está bem adiantada, faltando a determinação das concentrações por espectrometria de massa, o que esperamos seja possível até a apresentação dessa dissertação. As leituras serão feitas na Universidade de Brasília, em um espectrômetro MC-ICP-MS, por via úmida, por intermédio do Prof. Koji Kawashita.

6.6 ETAPAS FUTURAS

Como novas etapas idealizadas para avançar na implementação do método U-Th em carbonatos podemos enumerar:

1. Ajuste na calibração de Th no procedimento BGC, mantendo-se dois conjuntos cromatográficos sem co-precipitação com Fe. Para isso é necessário entender qual o exato comportamento de Th na resina Bio Rad para, se necessário, efetuar modificações em seu condicionamento que possam garantir melhor recuperação.
2. Ajuste na calibração de Th e U (especialmente U) na calibração da coluna Spectra/Gel. Uma tentativa seria aumentar ligeiramente o pH na resina com adição controlada de HNO_3 concentrado (50 $\mu\text{L}/1$ gota) imediatamente antes e depois do depósito da amostra e observar se U permanece retido até a etapa de eluição com H_2O .
3. Preparação prévia da amostra com HClO_4 para garantir nenhum traço de matéria orgânica que, caso presente mesmo em quantidades mínimas, pode “encapsular” Th e U ou ainda impedir o fluxo na resina influenciando a recuperação. Apesar de sugerido originalmente no procedimento UMN essa condição pode ser estendida para o procedimento BGC.
4. Testes com as resinas U/TEVA® e TRU® deverão ser planejados, combinados ou não com as resinas aniônicas Bio Rad® ou Spectra/Gel®, visando comparar rapidez, custos, grau de recuperação e outros parâmetros com os procedimentos aqui discutidos.
5. Leitura das concentrações e composições isotópicas dos spikes ^{229}Th , ^{233}U e ^{236}U .
6. Testes de branco laboratorial a serem conduzidos quando da calibração dos spikes.
7. Elaboração das planilhas de correção de dados brutos, incluindo parâmetros intrínsecos às técnicas tais como: variação estatística das razões isotópicas medidas, fracionamento de massa, erros de pesagem de *spikes* e amostras, estimativas de brancos, constantes de decaimento, etc.).
8. Rotineirização do método com sucessivas análises de padrões de referência com espectrometria de massa combinada à diluição isotópica.

REFERÊNCIAS

- Aizawa, S. 2008. Determination of trace elements in carbonate reference samples by instrumental neutron activation analysis. *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry*, 278: 349-352.
- Allègre, C.J. 2008. *Isotope Geology*. Cambridge Ed., 512 pp.
- Chai, J., Oura, Y., Ebihara, M. 2003. Comparison of RNAA and ICP-MS for the determination of ultra-traces of Th and U in geological and cosmochemical samples. *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry*, 255(3): 471-475.
- Chen, J.H., Edwards, L., Wasserburg, G.J. 1986. ^{238}U , ^{234}U and ^{232}Th in seawater. *Earth and Planetary Science Letters*, 80: 241-251.
- Collins, C.H., Braga, G.L., Bonato, P.S. 1995. Introdução a Métodos Cromatográficos. 6ª edição, Campinas: Editora Unicamp, 279 p.
- Dickin, A.P. 1995. *Radiogenic Isotope Geology*. Cambridge Ed., 490 pp.
- Edwards, L., Chen, J.H., Wasserburg, G.J. 1986/87. ^{238}U - ^{234}U - ^{230}Th - ^{232}Th systematics and the precise measurement of time over the past 500,000 years. *Earth and Planetary Science Letters*, 81: 175-192.
- Faure, G. Mensing, T.M. 2005. *Isotopes - Principles and Applications*. 3ª Ed., John Willey & Sons, 897 pp.
- Filgueiras, S.A.C. 1984. Dissolução de óxido misto de tório e urânio em solução de ácido nítrico – ácido fluorídrico. Dissertação de Mestrado, Centro de Desenvolvimento da Tecnologia Nuclear da NUCLEBRÁS/CDTN nº 473, Belo Horizonte, 132 pp.
- Hellstrom, J. 2003. Rapid and accurate U/Th dating using parallel ion-counting multi-collector ICP-MS. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, 18: 1346-1351.
- Hoffman, P.F., Schrag, D.P., 2002. The Snow Ball hypothesis: testing the limits of global change. *Terra Nova*, 14: 129-155.
- Imai, N., Terashima, S., Itoh, S., Ando, A. 1996. Sedimentary rock series. *Geostandards Newsletter*, 20: 165-216.
- Inoue, M., Nohara, M., Okai, T., Suzuki, A., Kawahata, H. 2004. Concentrations of trace elements in carbonate reference materials coral JCp-1 and giant clam JCt-1 by Inductively Coupled Plasma-Mass Spectrometry. *Geostandards and Geoanalytical Research*, 28: 411-416.
- Kemp, A.J., Brown, C.J. 1990. Microwave digestion of carbonate rock samples for chemical analysis. *Analyst*, 115: 1197-1199.
- Ketcham, R.A. 1996. An improved method for determination of heat production with gamma-ray scintillation spectrometry. *Geochemical Geology*, 130: 175-194.

- Lopes, M.J.O., Filgueiras, S.A.C. 1985. Dissolução de ThO_2 e $(\text{Th,U})\text{O}_2$ em solução de ácido nítrico e ácido fluorídrico. VI Congresso Brasileiro de Engenharia Química, Campinas, 14 pp.
- Ohde, T. 2002. <http://riodb02.ibase.aist.go.jp/geostand/welcomej.html>.
- Ohno, T., Takafuni, H. 2007. Simultaneous determination of mass-dependent isotopic fractionation and radiogenic isotope variation of strontium in geochemical samples by multiple-collector-ICP-mass spectrometry. *Analytical Sciences*, 23:
- Potts, P.J. 1987. Handbook of Silicate Analysis. Blackie (Chapman Hall) Ed. 830 pp.
- Richards, D.A., Bottrell, S.H., Cliff, R.A., Ströhle, K., Rowe, P. 1998. U-Pb dating of speleothem of Quaternary age. *Geochimica and Cosmochimica Acta*, 62: 3683-3688.
- Sharp, W.D., Ludwig, K.R., Chadwick, O.A., Amundson, R., Glaser, L.L. 2003. Dating fluvial terraces by $^{230}\text{Th}/^{234}\text{U}$ on pedogenic carbonate, Wind River Basin, Wyoming. *Quaternary Research*, 59: 139-150.
- Watanabe, Y., Nakai, S. 2006a. Accurate U-Th radioactive disequilibrium analyses of carbonate rock samples using commercially available U and Th reagents and multi-collector ICP-MS. *Microchimica Acta*, 156: 289-295.
- Watanabe, Y., Nakai, S. 2006b. U-Th radioactive disequilibrium analyses for JCp-1, coral reference distributed by the Geological Survey of Japan. *Geochemical Journal*, 40: 537-541.
- Yokoyama, T., Makishima, A., Nakamura, E. 1999. Separation of thorium and uranium from silicate rock samples using two commercial extraction chromatographic resins. *Analytical Chemistry*, 71: 135-141.
- Zini, J. 2010. Uso das cromatografias de extração e de troca iônica na separação de tório e terras raras de um resíduo gerado na unidade de purificação de tório. Aplicação das terras raras como catalisadores na geração de hidrogênio. Dissertação de Mestrado, IPEN/USP, São Paulo, 172 pp.

Anexo I - Dados de leitura no ICP-MS das diversas alíquotas analisadas durante os testes de calibração das colunas cromatográficas do BGC e da UMN.

Primeira etapa de teste BGC (medidos no IGc-USP)

Amostra/Alíquota	Th (ppb)	U (ppb)	Th (cps)	U (cps)
JCp-1 [1]	0.79	103	12716	1614235
JCp-1 [3]	1.22	99.1	19607	1549970
JCp-1 [4]	1.57	105	25339	1637565
JLs-1 [1]	0.46	62.2	7462	972280
JLs-1 [2]	0.44	72.3	7051	1130644
JLs-1 [3]	0.55	66	8902	1033014
JLs-1 [4]	0.55	62.8	8912	982640

Curva de calibração

Branco	0	0	-8	13
Padrão 1	0.1	0.5	1610	7821
Padrão 2	0.25	5	4027	78213
Padrão 3	0.5	10	8054	156427
Padrão 4	1	20	16108	312854
Padrão 5	1.5	35	24162	547494

Segunda etapa de teste BGC (medidos no IGc-USP)

Amostra/Alíquota	Th (ppb)	U (ppb)	Th (cps)	U (cps)
JCp-1 [5] / A1	0.008	0.001	141	17
JCp-1 [5] / B1	0.005	0.001	88	17
JCp-1 [5] / B2	0.005	0.029	88	484
JCp-1 [5] / B3	0.002	1.663	35	27754
JCp-1 [5] / C1	0.06	4.548	1056	75907
JCp-1 [5] / C2	0.235	0.198	4147	3302
JCp-1 [5] / C3	0.013	0.125	223	2083
JCp-1 [6] / A1	0.005	0.001	88	17
JCp-1 [6] / B1	0.002	0	35	10
JCp-1 [6] / B2	0.005	0.013	88	217
JCp-1 [6] / B3	0.001	1.191	18	19877
JCp-1 [6] / C1	0.097	4.077	1706	68041
JCp-1 [6] / C2	0.203	0.163	3577	2717
JCp-1 [6] / C3	0.007	0.093	122	1549
JCp-1 [7] / A1	0	0	10	11
JCp-1 [7] / B1	0.128	0.012	2254	200
JCp-1 [7] / B2	0.002	0.27	35	4506
JCp-1 [7] / C1	0.144	1.032	2541	17231
JCp-1 [7] / C2	0.015	0.034	270	564

Segunda etapa de teste BGC (medidos no IGc-USP) cont.

Amostra/Alíquota	Th (ppb)	U (ppb)	Th (cps)	U (cps)
JCp-1 [8] / A1	0.002	0.002	35	33
JCp-1 [8] / B1	0.046	0	810	10
JCp-1 [8] / B2	0.002	0.08	35	1335
JCp-1 [8] / C1	0.21	0.45	3692	7507
JCp-1 [8] / C2	0.028	0.018	489	296
JCp-1 [9] / A1	0.006	0.005	105	83
JCp-1 [9] / B1	0.002	0	35	11
JCp-1 [9] / B2	0.006	0.645	105	10765
JCp-1 [9] / B3	0.003	4.087	53	68210
JCp-1 [9] / C1	0.089	3.664	1576	61146
JCp-1 [9] / C2	0.324	0.14	5703	2343
JCp-1 [9] / C3	0.06	0.094	1057	1561
JCp-1 [10] / A1	0.004	0	70	11
JCp-1 [10] / B1	0.001	0	18	11
JCp-1 [10] / B2	0.002	0.399	35	6659
JCp-1 [10] / B3	0.001	2.822	18	47098
JCp-1 [10] / C1	0.06	2.795	1051	46646
JCp-1 [10] / C2	0.26	0.102	4585	1703
JCp-1 [10] / C3	0.059	0.073	1032	1220
JCp-1 [11] / A1	0.002	0	35	11
JCp-1 [11] / B1	0.004	2.61	70	43560
JCp-1 [11] / B2	0.006	13.23	105	220802
JCp-1 [11] / C1	0.976	7.245	17195	120911
JCp-1 [11] / C2	0.099	0.223	1739	3730
JCp-1 [11] / C3	0.005	0.142	92	2370
JCp-1 [12] / A1	0.002	0	35	11
JCp-1 [12] / B1	0.003	1.605	53	26787
JCp-1 [12] / B2	0.008	13.9	141	231984
JCp-1 [12] / C1	1.318	7.453	23208	124390
JCp-1 [12] / C2	0.068	0.1192	1194	3211

Curva de calibração

Branco	0	0	31	7
Padrão 1	0.1	0.5	1702	8516
Padrão 2	0.25	5	4267	81297
Padrão 3	0.5	10	8816	169765
Padrão 4	1	20	16712	323457
Padrão 5	1.5	35	27109	589536

Segunda etapa de teste BGC (medidos no IGc-UNICAMP)

Amostra/Alíquota	Th (ppb)	U (ppb)	Th (cps)	U (cps)
JCp-1 [5] / C4	0.025	0.118	1309	8681
JCp-1 [5] / D1	0	0.094	378	6354
JCp-1 [5] / D2	0	0.088	315	6235
JCp-1 [5] / D3	0	0.099	141	6626

Segunda etapa de teste BGC (medidos no IGc-UNICAMP) cont.

Amostra/Alíquota	Th (ppb)	U (ppb)	Th (cps)	U (cps)
JCp-1 [5] / D4	0.011	0.086	663	5886
JCp-1 [5] / E1	0.029	4.253	1468	315323
JCp-1 [5] / E2	0	85.3	900	6108210
JCp-1 [5] / E3	0	7.709	521	544035
JCp-1 [5] / E4	0.016	0.387	854	26885
JCp-1 [5] / E5	0	0.084	258	5628
JCp-1 [5] / E6	0	0.042	137	2837
JCp-1 [6] / C4	0.031	0.109	1499	7865
JCp-1 [6] / D1	0	0.082	316	5310
JCp-1 [6] / D2	0	0.085	287	5640
JCp-1 [6] / D3	0	0.089	325	5992
JCp-1 [6] / D4	0	0.076	264	5069
JCp-1 [6] / E1	0	1.092	539	141281
JCp-1 [6] / E2	0	89.3	480	5898160
JCp-1 [6] / E3	0	3.266	286	233579
JCp-1 [6] / E4	0	0.371	331	24714
JCp-1 [6] / E5	0	0.088	542	6101
JCp-1 [6] / E6	0	0.047	442	3114
JCp-1 [7] / C3	0	0.03	214	1946
JCp-1 [7] / C4	0.011	0.029	585	1824
JCp-1 [7] / D1	0	97.2	980	6546590
JCp-1 [7] / D2	0	2.923	222	200508
JCp-1 [7] / D3	0	0.233	430	16066
JCp-1 [7] / D4	0	0.372	328	5602
JCp-1 [8] / C3	0	0.014	188	926
JCp-1 [8] / C4	0	0.013	494	878
JCp-1 [8] / D1	0	94.005	581	5446185
JCp-1 [8] / D2	0	12.38	175	828636
JCp-1 [8] / D3	0	0.372	190	24098
JCp-1 [8] / D4	0	0.081	117	5490
JCp-1 [9] / C4	0.067	0.083	3200	6294
JCp-1 [9] / D1	0.013	0.073	728	5063
JCp-1 [9] / D2	0	0.069	512	4759
JCp-1 [9] / D3	0	0.069	409	4652
JCp-1 [9] / D4	0	0.065	216	4262
JCp-1 [9] / E1	0.017	1.193	936	85583
JCp-1 [9] / E2	0	35.1	480	2349820
JCp-1 [9] / E3	0	22.3	440	1491380
JCp-1 [9] / E4	0	2.819	319	184659
JCp-1 [9] / E5	0	0.518	331	35919
JCp-1 [9] / E6	0	0.154	264	10072
JCp-1 [10] / C4	0.077	0.065	3627	4968
JCp-1 [10] / D1	0.015	0.061	781	4042
JCp-1 [10] / D2	0	0.056	401	3852
JCp-1 [10] / D3	0	0.056	363	3702
JCp-1 [10] / D4	0	0.054	290	3514
JCp-1 [10] / E1	0.011	1.197	675	84962

Segunda etapa de teste BGC (medidos no IGc-UNICAMP) cont.

Amostra/Alíquota	Th (ppb)	U (ppb)	Th (cps)	U (cps)
JCp-1 [10] / E2	0	42.6	430	2907910
JCp-1 [10] / E3	0	20.3	420	1387650
JCp-1 [10] / E4	0	2.183	444	147655
JCp-1 [10] / E5	0	0.45	192	28425
JCp-1 [10] / E6	0	0.127	195	8371
JCp-1 [11] / C4	0	0.152	211	10329
JCp-1 [11] / D1	0	68.1	510	4732330
JCp-1 [11] / D2	0	2.836	142	196199
JCp-1 [11] / D3	0	0.136	177	9370
JCp-1 [11] / D4	0	0.044	154	2904
JCp-1 [12] / C3	0	0.166	342	11515
JCp-1 [12] / C4	0.023	0.155	1075	10282
JCp-1 [12] / D1	0	74.1	1180	5256640
JCp-1 [12] / D2	0	2.776	175	183877
JCp-1 [12] / D3	0	0.138	246	9018
JCp-1 [12] / D4	0	0.047	187	3019

Curva de calibração

Branco	0	0	213	12
Padrão 1	0.042	0.992	1898	68750
Padrão 2	0.087	1.887	3716	130734
Padrão 3	0.225	4.817	9270	333741
Padrão 4	0.484	9.716	19725	673154
Padrão 5	1.039	17.575	42072	1217653

Terceira etapa de teste BGC (medidos no IGc-UNICAMP)

Amostra/Alíquota	Th (ppb)	U (ppb)	Th (cps)	U (cps)
JCp-1 [13] / A	0.02	0.056	341	1428
JCp-1 [13] / B	0.02	0.915	268	17452
JCp-1 [13] / C1	0.94	3.18	40932	230160
JCp-1 [13] / C2	0.09	0.271	4329	20811
JCp-1 [13] / D	0.01	84.77	694	6354085
Fluka [1] / A	0.02	0.024	727	1624
Fluka [1] / B	0.01	0.007	678	502
Fluka [1] / C1	6.7	0.003	265884	214
Fluka [1] / C2	0.5	0.002	20192	164
Fluka [1] / D	0.12	0.003	4745	175
JCp-1 [14] / A	0.04	0.066	1682	4934
JCp-1 [14] / B	0.06	0.283	2552	19784
JCp-1 [14] / C	0.4	1.31	19099	101912
JCp-1 [14] / D	0.02	92.35	889	6884496
Fluka [2] / A	0.1	0.002	4141	105
Fluka [2] / B	0.07	0.001	2839	99
Fluka [2] / C	6.52	0.001	255581	92

Terceira etapa de teste BGC (medidos no IGc-UNICAMP) cont.

Amostra/Alíquota	Th (ppb)	U (ppb)	Th (cps)	U (cps)
Fluka [2] / D	0.44	0.002	17366	107
JCp-1 [15]	2.4	99.8	105980	7301820
JCp-1 [16]	1.4	98	62640	7385500
JLs-1 [5]	1.52	66.04	8227	594285
JLs-1 [6]	1.15	65.87	6814	646163

Curva de calibração

Branco	0	0	99	4
Padrão 1	0.043	1.024	1985	74472
Padrão 2	0.09	2.008	4040	145956
Padrão 3	0.236	5.072	10420	368710
Padrão 4	0.482	10.04	21209	729871
Padrão 5	0.981	20.393	43041	1482512
Padrão 6	5.605	99.309	245555	7219538

Quarta etapa de testes BGC (medidos no IGc-UNICAMP)

Amostra/Alíquota	Th (ppb)	U (ppb)	Th (cps)	U (cps)
JCp-1 [17] / A	0.13	0.001	2787	33
JCp-1 [17] / B	0.03	5.3	379	153898
JCp-1 [17] / C1	0.52	5.39	25051	390697
JCp-1 [17] / C2	0.21	0.38	9269	26273
JCp-1 [17] / D	0.1	60.9	3943	4078395
JLs-1 [7] / A	0.43	0.001	10262	33
JLs-1 [7] / B	0.04	0.72	476	18920
JLs-1 [7] / C1	1.16	1.31	53767	90491
JLs-1 [7] / C2	0.56	0.1	26512	6849
JLs-1 [7] / D	0.23	41.9	10522	2926082
JCp-1 [18] / A	0.02	0.001	184	46
JCp-1 [18] / B	0.02	0.73	620	50745
JCp-1 [18] / C	0.41	1.83	20734	139874
JCp-1 [18] / D	0.15	63.4	6623	4321783
JLs-1 [8] / A	0.02	0	475	42
JLs-1 [8] / B	0.03	0.85	970	57605
JLs-1 [8] / C	0.93	1.37	47996	104437
JLs-1 [8] / D	0.21	40.6	9215	2753048

Curva de calibração

Branco	0	0	43	12
Padrão 1	0.047	0.971	2018	80389
Padrão 2	0.085	1.99	4155	164789
Padrão 3	0.208	4.996	11072	413619
Padrão 4	0.428	9.913	23476	820700
Padrão 5	0.886	19.934	49287	1650306

Primeira etapa de testes UMN (medidos no IGc-UNICAMP)

Amostra/Alíquota	Th (ppb)	U (ppb)	Th (cps)	U (cps)
JCp-1 [19] /coleta Th	1.79	6.4	75933	450820
JCp-1 [19] /coleta U	0.03	66.42	1150	4565054
JCp-1 [20] /coleta Th	2.05	6.49	82685	433681
JCp-1 [20] /coleta U	0.02	68.17	767	4600238

Curva de calibração

Branco	0	0	99	4
Padrão 1	0.043	1.024	1985	74472
Padrão 2	0.09	2.008	4040	145956
Padrão 3	0.236	5.072	10420	368710
Padrão 4	0.482	10.04	21209	729871
Padrão 5	0.981	20.393	43041	1482512
Padrão 6	5.605	99.309	245555	7219538

Segunda etapa de testes UMN (medidos no IGc-UNICAMP)

Amostra/Alíquota	Th (ppb)	U (ppb)	Th (cps)	U (cps)
JCp-1 [21] / A	0.04	14.4	2346	556467
JCp-1 [21] / B	0.2	7.58	11500	332938
JCp-1 [21] / C	0	71.5	408	3109305
JCp-1 [21] / D	0	0.07	200	3047
JLs-1 [9] / A	0.02	21.3	1297	846167
JLs-1 [9] / B	0.69	11.3	37794	480291
JLs-1 [9] / C	0.04	101	2201	4373940
JLs-1 [9] / D	0	0.08	716	3643
JLs-1 [10] / A	0.03	7.42	1625	289370
JLs-1 [10] / B	0.45	4.94	24331	206065
JLs-1 [10] / C	0.02	49.9	1158	2082043
JLs-1 [10] / D	0	0.04	319	1799
JLs-1 [11] / A	0.02	1.28	1166	49778
JLs-1 [11] / B	0.4	3.71	22018	158457
JLs-1 [11] / C	0	55.3	434	2353398
JLs-1 [12] / A	0.01	1.67	708	65541
JLs-1 [12] / B	1.8	2.09	96566	86780
JLs-1 [12] / C	0.03	58	1663	2396421

Curva de calibração

Branco	0	0	200	6
Padrão 1	0.323	1.006	17854	42540
Padrão 2	0.628	1.969	34490	83268
Padrão 3	1.053	3.306	57673	139780
Padrão 4	1.627	5.035	88997	212903

Terceira etapa de teste UMN (medidos no IGc-UNICAMP)

Amostra/Alíquota	Th (ppb)	U (ppb)	Th (cps)	U (cps)
JCp-1 [22] / A	0.03	21.4	764	870515
JCp-1 [22] / B1	0.34	8.74	11383	392321
JCp-1 [22] / B2	0.08	0.36	2877	16662
JCp-1 [22] / B3	0	0.3	260	13739
JCp-1 [22] / C1	0	49.6	144	2257949
JCp-1 [22] / C2	0	0.28	60	13044
JCp-1 [22] / C3	0	0.02	115	721
JCp-1 [23] / A	0	23.1	234	947616
JCp-1 [23] / B1	0.29	7.15	10011	327147
JCp-1 [23] / B2	0.1	0.35	3569	16179
JCp-1 [23] / B3	0.02	0.31	598	14328
JCp-1 [23] / C1	0	50.3	221	2314831
JCp-1 [23] / C2	0	0.36	95	16462
JCp-1 [23] / C3	0	0.02	113	750
JCp-1 [24] / A	0	28	173	1193876
JCp-1 [24] / B1	0.33	7.77	11388	359516
JCp-1 [22] / B2	0.05	0.34	1613	15412
JCp-1 [24] / B3	0	0.33	195	14929
JCp-1 [24] / C1	0	48.2	114	2193602
JCp-1 [24] / C2	0	0.26	72	11472
JCp-1 [24] / C3	0	0.02	79	668
JLs-1 [13] / A	0	24	144	1023373
JLs-1 [13] / B1	0.8	8.23	29068	393143
JLs-1 [13] / B2	0.05	0.35	1770	15893
JLs-1 [13] / B3	0	0.33	212	14807
JLs-1 [13] / C1	0	47.7	235	2186600
JLs-1 [13] / C2	0	0.76	113	34750
JLs-1 [13] / C3	0	0.03	125	1484
JLs-1 [14] / A	0	36.4	178	1568767
JLs-1 [14] / B1	0.74	4.33	26362	203102
JLs-1 [14] / B2	0.04	0.23	1296	10600
JLs-1 [14] / B3	0	0.16	195	7577
JLs-1 [14] / C1	0	26	138	1209998
JLs-1 [14] / C2	0	0.13	81	5879
JLs-1 [14] / C3	0	0.01	68	505

Curva de calibração

Branco	0.048	0	4	0.4
Padrão 1	0.077	1.013	1011	46805
Padrão 2	0.106	2.006	2052	92728
Padrão 3	0.2	5.02	5360	232011
Padrão 4	0.346	9.637	10502	445411
Padrão 5	0.68	19.878	22324	918751
Padrão 6	4.391	-	153348	-