



ESTUDO DO EQUILÍBRIO RADIOATIVO DAS SÉRIES DO ^{238}U E ^{232}Th EM ROCHAS VULCÂNICAS DAS ILHAS DA TRINDADE E DE MARTIN VAZ

R.N. dos Santos^{1,2}, L.S. Marques¹, F. Brenha-Ribeiro¹

¹Instituto de Astronomia, Geofísica e Ciências Atmosféricas – USP, Rua do Matão, 1226, CEP 05508-900, São Paulo, SP
²Pontifícia Universidade Católica de São Paulo – CCET/PUCSP, Rua Marquês de Paranaguá, 111, CEP 01303-050, São Paulo, SP

Recebido em 12/00; aprovado para publicação em 07/01

ABSTRACT

Specific activities of ^{238}U , ^{232}Th , ^{226}Ra , ^{228}Ra and ^{228}Th , measured by gamma-ray spectrometry and neutron activation analysis show that ^{238}U and ^{232}Th radioactive series are in secular equilibrium in volcanic rocks from the Trindade Island. The low U concentrations and the small sample masses available for analysis did not allowed to quantify the disequilibrium in the Morro Vermelho Formation rocks, which ages are lower than 0.27 Ma. The ^{238}U and ^{226}Ra in the only Martin Vaz Island analyzed sample may be caused by a ^{226}Ra preferential steady mobilization or by an episodic radium mobilization between 40 and 8,000 years ago.

RESUMO

As atividades específicas de ^{238}U , ^{232}Th , ^{226}Ra , ^{228}Ra e ^{228}Th , determinadas por espectrometria gama natural e ativação neutrônica, mostram que as séries do ^{238}U e ^{232}Th encontram-se em equilíbrio radioativo secular nas rochas vulcânicas da Ilha da Trindade. As baixas concentrações de urânio e a pequena quantidade de material disponível para análise comprometeram a quantificação do desequilíbrio radioativo nas amostras da Formação Morro Vermelho, cuja idade é inferior a 0,27 Ma. O desequilíbrio entre ^{238}U e ^{226}Ra na única amostra de Martin Vaz analisada pode ter sido provocado por um processo episódico ocorrido entre 8.000 e 40 anos atrás, ou pela lixiviação preferencial de ^{226}Ra .

INTRODUÇÃO

As séries radioativas naturais ^{238}U , ^{235}U e ^{232}Th possuem núclídeos de propriedades físicas e químicas diferentes, com uma grande variação em suas meias vidas. Quando o decaimento ocorre em um sistema fechado por períodos superiores a sete meias vidas do radioisótopo de maior meia vida da série, as atividades de todos os produtos de decaimento passam a ser iguais àquela do isótopo que dá origem à série (Ketcham, 1996). Essa condição é conhecida como equilíbrio radioativo secular.

No caso da série iniciada pelo ^{238}U , o produto de decaimento com maior meia vida é o ^{234}U ($T_{1/2} = 0,245$ Ma) e o equilíbrio radioativo secular é atingido em 1,7 Ma. No caso da série do tório (^{232}Th), o produto de decaimento com maior meia vida é o ^{228}Ra ($T_{1/2} = 5,75$ anos) e o equilíbrio radioativo secular é atingido em 40 anos.

Muitos processos geológicos provocam fracionamentos químicos, quebrando essas cadeias de decaimento e causando o desequilíbrio radioativo. Se, após o processo de separação o sistema voltar a se fechar, os núclídeos pertencentes a cada série começam novamente a restaurar a condição de equilíbrio secular. A relação entre as atividades dos vários membros da série, entre o instante em que o sistema volta a se fechar e o instante em que a série pode ser considerada em equilíbrio, depende das suas constantes de desintegração, das suas concentrações no instante em que o sistema se fechou e do tempo decorrido desde então. A determinação das atividades dos membros da série fornece informações importantes sobre os pro-

cessos que originaram o desequilíbrio, desde que o tempo decorrido seja inferior ao necessário para a restauração do equilíbrio secular.

O desequilíbrio radioativo da cadeia do ^{238}U é uma característica quase geral das rochas vulcânicas jovens (Quaternário Recente). Ele resulta do fracionamento químico entre os diferentes membros da série, durante os processos de fusão parcial e/ou cristalização fracionada (Allègre & Condomines, 1976; Condomines *et al.*, 1988). Uma vez que nos processos magmáticos não há fracionamento entre ^{238}U e ^{234}U e que o equilíbrio entre ^{234}Th e ^{238}U é rapidamente restituído, o equilíbrio entre os dois isótopos de urânio é comum nesse tipo de rocha, desde que não ocorram processos de alteração posteriores (e.g. Hémond *et al.*, 1994). Embora o intervalo de tempo necessário para que se estabeleça o equilíbrio, em toda a série, seja da ordem de 1,7 Ma, diferenças entre as atividades do ^{238}U e ^{230}Th só são observáveis em rochas mais jovens do que 300.000 anos. Portanto, esta característica pode fornecer importantes informações petrogenéticas e geocronológicas para rochas ígneas que apresentam idades nesse intervalo de tempo.

Neste trabalho são apresentados os resultados da investigação da condição de equilíbrio radioativo secular, entre os membros das séries de decaimento do ^{238}U e ^{232}Th , em rochas vulcânicas da Ilha da Trindade e em um fonólito de Martin Vaz. Para esse estudo foram utilizadas as técnicas de espectrometria gama de alta resolução e análise por ativação neutrônica, que permitiram determinar as concentrações de U e Th, bem como as atividades de

diversos membros das referidas séries radioativas.

CONTEXTO GEOLÓGICO

A Ilha da Trindade está situada no Oceano Atlântico, a uma latitude de $20^{\circ}30'18''$ S, longitude de $29^{\circ}20'48''$ W e a uma distância de 1140 km a leste da cidade de Vitória (ES). Possui uma área de cerca de 13,5 km² e juntamente com os rochedos de Martin Vaz, que se encontram localizados a 48 km a leste da ilha, representam as porções emersas da cadeia submarina Vitória-Trindade.

Almeida (1961) realizou um mapeamento detalhado da ilha (Fig. 1) distinguindo diversos episódios de atividade vulcânica de caráter fortemente alcalino, posteriormente datados por Cordani (1970), pelo método potássio-argônio.

As rochas mais antigas (3,7 - 1,1 Ma) compõem o Complexo Trindade, que consiste essencialmente de depósitos piroclásticos, domos de fonólitos e diques de rochas ultrabásicas. Após um longo período de erosão, ocorreram quatro ciclos vulcânicos sucessivos, sendo a Sequência Desejado (2,6 - 1,5 Ma) resultante de uma atividade vulcânica na qual lavas fonolíticas encontram-se intercaladas com outras de caráter ultrabásico.

Os episódios mais recentes são, em ordem cronológica, Formação Morro Vermelho, Formação Valado e Vulcão do Paredão, sendo todas as rochas originadas nesses três eventos de natureza ultrabásica. As Formações Morro Vermelho e Valado são constituídas por depósitos piroclásticos e lavas, enquanto que o Vulcão do Paredão é formado por lavas e abundantes tufos, blocos e bombas.

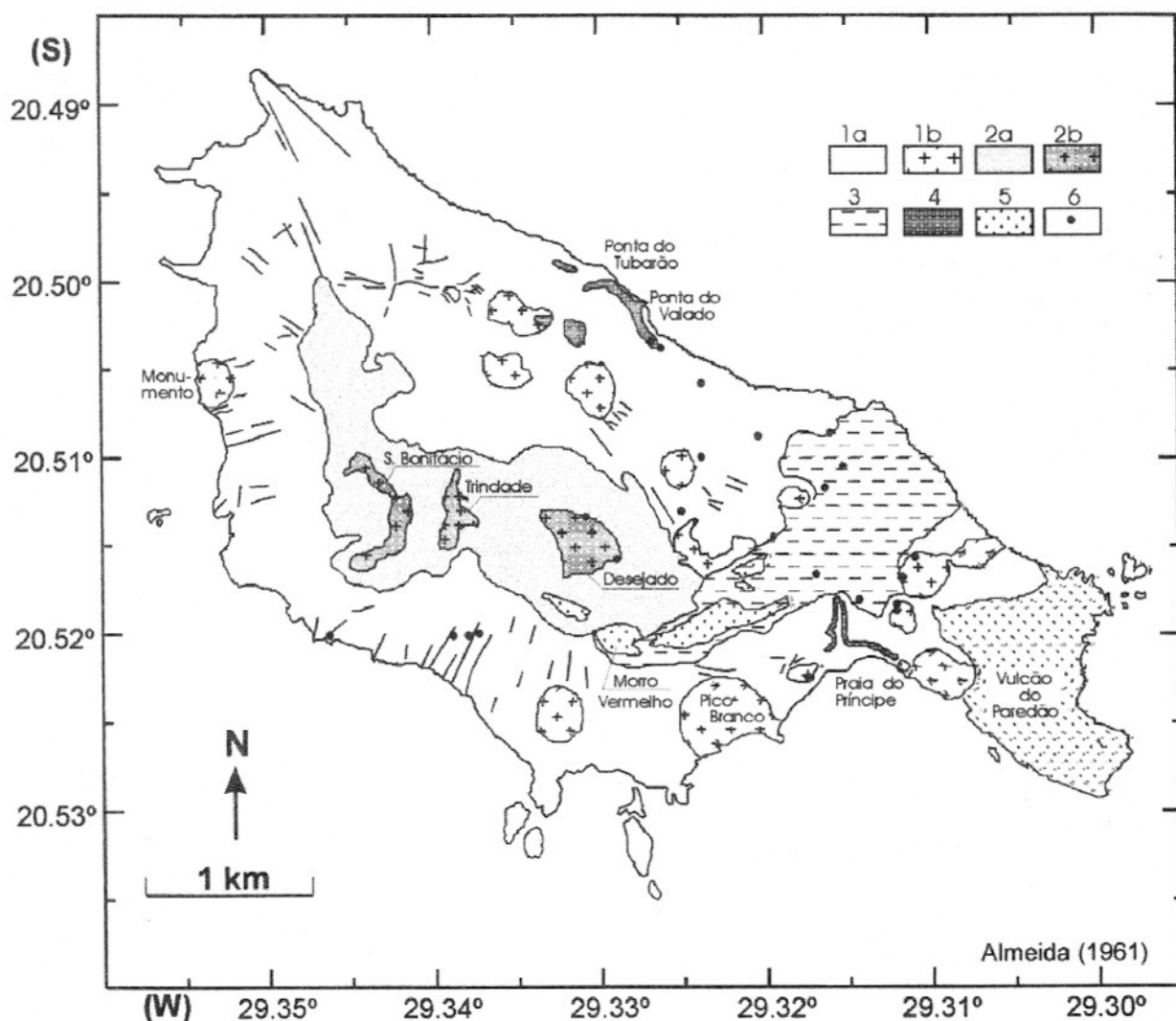


Figura 1 – Mapa geológico simplificado da Ilha da Trindade. (1a) Complexo Trindade; (1b) Necks fonolíticos e domos do Complexo Trindade; (2a) Seqüência Desejado; (2b) Domos fonolíticos da Seqüência Desejado; (3) Formação Morro Vermelho; (4) Formação Valado; (5) Vulcão do Paredão; (6) Localização das amostras analisadas por espectrometria gama e ativação neutrônica.

Dados sobre flutuações no nível do mar foram utilizados por Almeida (1961) para algumas inferências sobre a idade do vulcanismo mais jovem. Dessa forma, para a Formação Morro Vermelho foi inferida uma idade pleistocênica, enquanto que as Formações Valado e Vulcão do Paredão teriam idade menor do que 11.000 anos. Os dados K-Ar obtidos por Cordani (1970) permitiram verificar que a Formação Morro Vermelho possui idade inferior a 0,27 Ma.

Os rochedos de Martin Vaz são menos conhecidos, sendo constituídos por uma sucessão de derrames de lavas, diques e plugs fonolíticos, além de rochas piroclásticas. Análises químicas e petrográficas disponíveis, indicaram a presença de basanitos e de fonólitos (Cordani, 1970; Marques *et al.*, 1999; Siebel *et al.*, 2000). A idade obtida pelo método K-Ar em um fonólito foi inferior a 0,73 Ma (Cordani, 1970). Recentemente, uma análise em rocha total, pelo mesmo método, de

uma outra amostra de fonólito forneceu uma idade de $1,1 \pm 0,5$ Ma (Hansen *et al.*, 1998 como citado em Siebel *et al.*, 2000).

Estudos petrográficos, geoquímicos e isotópicos recentes (Ulbrich *et al.*, 1997; Marques *et al.*, 1999; Siebel *et al.*, 2000) indicaram que o magmatismo foi essencialmente de caráter bimodal. Os dados revelaram também o envolvimento de fontes mantélicas com características geoquímicas distintas na gênese das rochas vulcânicas da ilha da Trindade.

MATERIAIS E MÉTODOS

Foram selecionadas amostras de rochas vulcânicas da Ilha da Trindade abrangendo todas as Formações descritas por Almeida (1961) e um fonólito proveniente de Martin Vaz, petrograficamente semelhante ao datado por Cordani (1970). Em função da litologia, estratigrafia e da quantidade de material disponível, foram analisadas 24 amostras por ativação neutrônica e espectrometria gama natural. Cabe notar que estas amos-

tras já foram objeto de estudos geoquímicos e petrológicos anteriores (Ulbrich *et al.*, 1997; Marques *et al.*, 1999). As rochas investigadas são de natureza fortemente alcalina, sendo representadas por ankaratritos, nefelinitos, basanitos, tefritos, fonotefritos, fonólitos e fonólitos peralcalinos (Fig. 2).

Para o emprego dos métodos analíticos, as amostras foram britadas (diâmetro inferior a 0,5 cm), lavadas com água destilada e devidamente secas em estufa (50°C). Este material foi

quarteado e parte dele pulverizado em um moinho de ágata mecânico a uma granulação inferior a 100 mesh, necessária para as medidas por ativação neutrônica, sendo o restante guardado para ser utilizado na espectrometria gama.

I. Espectrometria Gama Natural

Para as análises por espectrometria gama natural foram acondicionados aproximadamente 110 g do material brita-

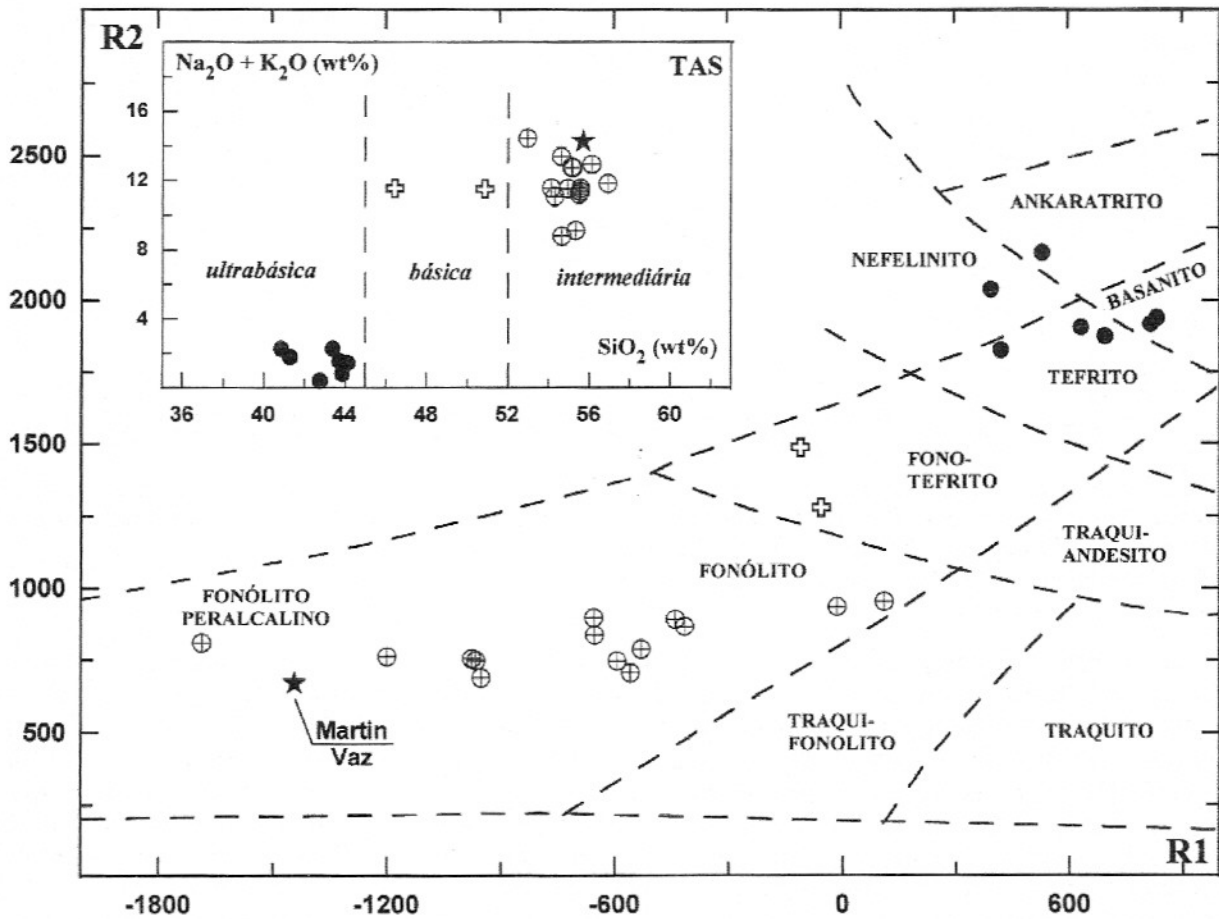


Figura 2 – Diagrama de classificação R1-R2 (De La Roche et al., 1980) das rochas alcalinas de Trindade e Martin Vaz. $R1 = 4Si - 11(Na + K) - 2(Fe + Ti)$; $R2 = 6Ca + 2Mg + Al$ (parâmetros calculados pela porcentagem de óxidos convertida em milications). Símbolos: círculo cheio = rochas ultrabásicas; cruz = rochas básicas; círculo vazio = rochas intermediárias; estrela = fonólito peralcalino de Martin Vaz. A classificação das amostras conforme o diagrama TAS (Le Bas et al., 1989) é mostrada no detalhe.

do, em caixas plásticas transparentes de poliestireno rígido, com 2,0 cm de altura e 6,5 cm de diâmetro, as quais foram hermeticamente fechadas e deixadas em repouso por um período mínimo de 45 dias, para o restabelecimento do equilíbrio radioativo secular entre ^{226}Ra , ^{222}Rn ($T_{1/2} = 3,83$ dias) e seus produtos de decaimento de meia vida curta (da ordem de minutos), ^{214}Pb e ^{214}Bi , todos pertencentes à série do ^{238}U .

As medidas da radiação gama natural foram efetuadas utilizando-se um espectrômetro gama de alta resolução equipado com um detector de germânio hiperpuro (HPGe) do tipo coaxial com volume de 252 cm³. Este sistema possui 70% de eficiência nominal relativa e resolução nominal de 2,0 keV para o pico do ^{60}Co de 1332,49 keV.

a) Preparação de padrões secundários de U e Th

Para a determinação das atividades dos diversos radionuclídeos presentes nas amostras fo-

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

Massas bem determinadas de cada um desses padrões primários foram adicionadas a quantidades, também bem determinadas, de quartzo estéril em pó e as misturas foram homogeneizadas mecanicamente por 24 horas. Os padrões diluídos foram, em seguida, hermeticamente selados em recipientes de poliestireno rígido, idênticos aos utilizados para armazenar as amostras. As atividades totais desses padrões secundários são de $(61,500 \pm$

$0,086)$ Bq de ^{238}U , o que corresponde a uma concentração de urânio de $(49,566 \pm 0,069)$ ppm, e de $(21,98 \pm 0,11)$ Bq de ^{232}Th , correspondendo a uma concentração de $(51,40 \pm 0,25)$ ppm de tório.

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

b) Seleção dos picos de interesse

Os vários picos de absorção total, para identificação e medida de atividade dos radioisótopos naturais das séries do ^{238}U e ^{232}Th , foram selecionados considerando-se a sua intensidade relativa (ou probabilidade de emissão) e a presença de interferências gama ou de raios X produzidas por outros radioisótopos. Os picos escolhidos, bem como suas energias e intensidades relativas estão representados na tabela 1.

Tabela 1 – Radionuclídeos selecionados, energias dos raios gama emitidos bem como suas probabilidades de emissão.

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

*Número de fótons gama com uma determinada energia emitidos em cada cem decaimentos sofridos por um isótopo (Weast, 1988); ** ^{235}U não pertence à série do ^{238}U . Ele foi incluído na tabela porque através dele, se calcula a atividade do ^{238}U , bem como suas probabilidades de emissão.

O ^{238}U emite raios gama com 49,6 keV e intensidade relativa de apenas 0,07%, o que normalmente não permite a sua utilização. A atividade do ^{238}U pode ser, no entanto, estimada indiretamente a partir da atividade do ^{235}U , admitindo-se que a composição isotópica do urânio natural seja constante. O isótopo ^{235}U , cuja participação na composição isotópica do urânio natural é de 0,7205%, emite radiação gama com 185,7 keV e intensidade relativa de 57,2%, que se superpõe ao decaimento gama com 186,2 keV e intensidade relativa de 3,59% do ^{226}Ra . Essa interferência, no entanto, pode ser removida seguindo-se o procedimento descrito em Ribeiro (1999) e em Ribeiro *et al.* (2001), como será discutido adiante.

O ^{234}Th é o primeiro produto de decaimento do ^{238}U . Devido à sua meia vida curta, o ^{234}Th entra em equilíbrio com o ^{238}U em um período da ordem de 5 meses, desde que o sistema permaneça fechado. Portanto, a atividade do ^{234}Th , nessas condições, fornece a estimativa mais direta da atividade do ^{238}U .

O pico de absorção total do ^{234}Th que foi selecionado é caracterizado por uma energia de 63,3 keV. Esse pico, na realidade, corresponde a uma superposição da emissão gama com 63,3 keV com a intensidade relativa de 4,8% do ^{234}Th com a emissão gama do ^{234}Pa , com 63,4 keV. Como o ^{234}Th e o ^{234}Pa estão virtualmente em equilíbrio radioativo secular (a meia vida do ^{234}Th é de 24,1 dias e a do ^{234}Pa é de 1,18 minutos), o pico formado pela superposição dos dois decaimentos pode ser utilizado na determinação da atividade do ^{234}Th . Esse pico sofre ainda uma interferência de um decaimento proveniente da

série do tório com intensidade relativa de 0,4% e com 63,6 keV de energia. Nenhuma correção dessa influência foi realizada, já que a mesma é muito pequena.

Os picos de absorção total do ^{214}Pb com 295,2 keV e 351,9 keV de energia e com intensidade relativa de 19,3% e 37,6%, respectivamente, são isolados e sem interferências. O mesmo ocorre com os do ^{214}Bi de 609,3 keV (46,1% de intensidade relativa) e 1764,5 keV (15,4% de intensidade relativa). Ambos radioisótopos são produtos de decaimento de meia vida curta do ^{222}Rn que, por sua vez, é o produto de decaimento do ^{226}Ra . Desde que o período de confinamento no porta amostras seja superior a 45 dias (tempo necessário para que o ^{222}Rn entre em equilíbrio com seus produtos de decaimento), as atividades do ^{214}Pb e do ^{214}Bi refletem a atividade do ^{226}Ra .

O ^{232}Th é um emissor gama de intensidade muito baixa. Ele emite radiação gama com 59,0 keV e 124 keV, cujas intensidades relativas são de 0,19% e 0,04%, respectivamente. Ao contrário do que acontece com o ^{238}U , não existe forma indireta de se estimar a atividade do ^{232}Th por espectrometria gama, uma vez que o seu primeiro produto de decaimento (^{228}Ra) é um emissor beta sem significativa atividade gama associada.

O ^{228}Ac é o produto direto do decaimento do ^{228}Ra com meia vida de 5,75 anos. Uma vez que a meia vida deste último radioisótopo é muito maior do que a do ^{228}Ac (6,13 horas), o equilíbrio radioativo entre eles é rapidamente atingido. A atividade do ^{228}Ac fornece a estimativa mais direta da atividade do ^{228}Ra que pode ser obtida por espectrometria gama. Entretanto, a utilização da atividade do

^{228}Ac só pode ser utilizada como estimativa da atividade do ^{232}Th se for possível identificar, por outros meios, o equilíbrio secular entre este último isótopo e o ^{228}Ra .

Os picos de absorção total do ^{228}Ac com energias de 911,2 e 968,2 keV, cujas intensidades relativas são de 26,1 e 16,5%, respectivamente, são isolados e livres de interferência. Os picos do ^{212}Pb , ^{212}Bi e ^{208}Tl (Tab. 1) são também isolados e sem interferências significativas. Todos esses isótopos são produtos do decaimento de meia vida muito curta do ^{224}Ra ($T_{1/2} = 3,64$ dias) que, por sua vez, é produzido diretamente pelo decaimento do ^{228}Th ($T_{1/2} = 1,91$ anos). Em amostras confinadas por um período mínimo de 45 dias, as atividades do ^{212}Pb , ^{212}Bi e do ^{208}Tl refletem a atividade do ^{228}Th .

c) Limites de detecção

Um dos principais problemas da aplicação da espectrometria gama no estudo de materiais com radioatividade comparável à radioatividade do ambiente é o estabelecimento do nível mínimo de contagens acumuladas no espectro que indica, com segurança, a presença de um emissor gama particular na amostra, ou seja o estabelecimento do que, em termos gerais, poderia ser chamado de nível de detecção.

Esse nível depende apenas da radiação de fundo que se sobrepõe aos espectros gama obtidos nas medidas da radiação proveniente das amostras. O espectro de fundo é composto pela integração das contagens produzidas por fontes radioativas dispersas ao redor do detector, como por exemplo, a radiação cósmica e a presença de traços de radionuclídeos no mate-

rial utilizado na construção do edifício que abriga o detetor.

Em geral, os picos devidos a radiação proveniente dos membros das séries radioativas naturais e do ^{40}K estão sempre presentes no espectro do fundo. O espectro líquido, devido exclusivamente à amostra, é obtido subtraindo-se o espectro de fundo.

O problema da determinação do limite de detecção associado a medidas de radioatividade tem sido discutido por diversos autores como por exemplo, Currie (1968), as referências nele citadas, Head (1972), Walford & Gilboy (1972) e recentemente Hurtgen *et al.* (2000).

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

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

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

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

Na determinação das atividades das amostras investigadas, adotou-se um nível de confiança de 95% e nos casos em que a estimativa foi menor do que L_D , admitiu-se que a determinação não é confiável, e portanto, o resultado foi rejeitado. Uma vez que o conhecimento desses limites é fundamental em estudos envolvendo espectrometria gama em níveis ambientais, a dedução das expressões utilizadas para os cálculos de L_C e L_D é apresentada com detalhe no apêndice A. Os limites de detecção determinados nestas condições experimentais foram de 0,3 ppm para o U e 0,8 ppm para o tório.

d) Determinação das atividades dos membros das séries do ^{238}U e ^{232}Th

As atividades dos radionuclídeos ^{234}Th , ^{214}Pb e ^{214}Bi , pertencentes à série urânio, e de ^{228}Ac , ^{212}Pb , ^{208}Tl e ^{212}Bi , pertencentes à série do tório foram determinadas comparando-se a área dos respectivos picos de absorção total observadas nos espectros das amostras, com seus correspondentes presentes nos espectros dos padrões secundários de atividade.

A relação entre a área de um pico de absorção total (P) único, isolado e caracterizado por uma energia (E), com a atividade dos núclídeos que contribuem para a sua formação é dada por Debertin & Helmer (1988). Uma vez que as amostras e padrões foram submetidos à contagem durante igual período de tempo, com a mesma geometria de detecção e com atenuações da radiação gama semelhantes, a determinação da atividade da amostra (A_p) foi obtida pela comparação com aquela do padrão secundário (A_a) por meio da expressão:

$$\frac{P_p}{P_a} = \frac{A_p}{A_a} \quad (1)$$

A atividade do ^{238}U foi determinada a partir dos picos de absorção total do ^{235}U (185,7 keV) utilizando-se a expressão B.1 e a do ^{234}Th (admitindo-se a condição de equilíbrio radioativo secular com o ^{238}U), utilizando-se diretamente a equação 1. Foi considerada como a melhor estimativa da atividade do ^{238}U , a média das duas determinações ponderadas pelo inverso de suas variâncias, conforme descrito em Ribeiro (1999) e Ribeiro *et al.* (2001).

De forma análoga, as atividades do ^{228}Ra e ^{228}Th foram estimadas a partir das médias das atividades dos seus produtos de decaimento de meia vida curta (^{228}Ac ; ^{212}Pb , ^{212}Bi e ^{208}Tl) respectivamente), ponderadas pelo inverso de suas variâncias.

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

e) Precisão do método

A precisão dos dados foi determinada através de uma série de medidas realizadas em dez alíquotas britadas de uma amostra de um dique de tefritobasanito da Ilha de São Sebas-

tião, situada no estado de São Paulo (Silva, 1997). As atividades específicas encontradas são de $0,0283 \pm 0,0006$ Bq/g para ^{238}U , $0,0289 \pm 0,0009$ Bq/g para ^{226}Ra , $0,0134 \pm 0,0010$ Bq/g para ^{232}Th e $0,0143 \pm 0,0011$ Bq/g para ^{228}Th (Tab.

2). Estes erros, comumente designados de erros externos, correspondem a um desvio padrão, que englobam tanto as incertezas associadas à metodologia adotada, como também possíveis heterogeneidades das amostras.

Tabela 2 – Atividades específicas e respectivos erros (1σ) de ^{238}U , ^{226}Ra , ^{232}Th e ^{228}Th determinados por espectrometria gama natural para a amostra SSG-3.

Código da alíquota	Massa ($\pm 0,005$ g)	^{238}U (Bq/g)	^{226}Ra (Bq/g)	$^{232}\text{Th}^*$ (Bq/g)	^{228}Th (Bq/g)
R1	110,140	$0,0285 \pm 0,0025$	$0,0285 \pm 0,0004$	$0,0129 \pm 0,0013$	$0,0129 \pm 0,0005$
R2	108,000	$0,0282 \pm 0,0021$	$0,0275 \pm 0,0004$	$0,0117 \pm 0,0012$	$0,0129 \pm 0,0005$
R3	116,710	$0,0278 \pm 0,0023$	$0,0286 \pm 0,0004$	$0,0133 \pm 0,0011$	$0,0132 \pm 0,0004$
R4	113,740	$0,0290 \pm 0,0023$	$0,0282 \pm 0,0006$	$0,0127 \pm 0,0012$	$0,0144 \pm 0,0005$
R5	121,080	$0,0285 \pm 0,0020$	$0,0293 \pm 0,0006$	$0,0125 \pm 0,0012$	$0,0148 \pm 0,0005$
R6	118,350	$0,0295 \pm 0,0024$	$0,0287 \pm 0,0004$	$0,0134 \pm 0,0011$	$0,0139 \pm 0,0005$
R7	121,780	$0,0284 \pm 0,0024$	$0,0284 \pm 0,0004$	$0,0136 \pm 0,0011$	$0,0141 \pm 0,0005$
R8	120,580	$0,0276 \pm 0,0023$	$0,0294 \pm 0,0004$	$0,0136 \pm 0,0012$	$0,0151 \pm 0,0005$
R9	115,060	$0,0279 \pm 0,0023$	$0,0308 \pm 0,0004$	$0,0152 \pm 0,0011$	$0,0157 \pm 0,0005$
R10	113,060	$0,0275 \pm 0,0023$	$0,0297 \pm 0,0004$	$0,0147 \pm 0,0011$	$0,0162 \pm 0,0005$
Média \pm desvio padrão		$0,0283 \pm 0,0006$	$0,0289 \pm 0,0009$	$0,0134 \pm 0,0010$	$0,0143 \pm 0,0011$
Variação		$0,0275 - 0,0295$	$0,0275 - 0,0308$	$0,0117 - 0,0152$	$0,0129 - 0,0162$
Precisão relativa		2%	3%	8%	8%

*Atividade específica do ^{232}Th admitindo o equilíbrio radioativo com ^{228}Ac .

II. ESPECTROMETRIA GAMA INDUZIDA

A espectrometria gama induzida foi utilizada como técnica complementar, para a determinação das atividades do ^{238}U e ^{232}Th , já que por espectrometria gama natural não é possível determinar diretamente esses dois radionuclídeos. Cabe ressaltar que o método de análise por ativação neutrônica, associado à espectrometria gama de alta resolução, é reconhecido por fornecer resultados com alta exatidão e precisão na determi-

nação de diversos elementos traços, incluindo U e Th (Figueiredo & Marques, 1989; Figueiredo & Ticianelli, 1999).

A determinação das concentrações de U e Th por essa técnica analítica obedece a uma rotina que envolve a preparação das amostras para ativação, irradiação com nêutrons em reator nuclear e contagem da atividade gama induzida.

Para essas medidas, foram preparadas alíquotas de aproximadamente 100 mg de material pulverizado juntamente com padrões geológicos internacio-

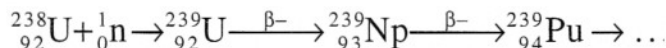
nais GS-N (granito), BE-N, JB-1 e BCR-1 (basaltos) com valores certificados (Govindaraju, 1995). Cada alíquota foi acondicionada em envelopes de alumínio, os quais foram colocados em invólucros de cádmio e irradiados por um período de 24 horas. Esta irradiação ocorreu sob um fluxo total de 10^{12} n.cm⁻².s⁻¹, utilizando-se o reator IEA-R1 do Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares (CNEN/SP). Foram utilizados nêutrons epitérmicos, pelo fato dos elementos em estudo, U e Th, apresentarem

maior secção de choque nesta faixa de energia, obtendo-se assim menores interferências nos espectros gama resultantes.

Para as medidas de atividade gama induzida, foram utilizados detectores de Ge hiperpuro com resolução nominal de 2,0 keV, para o pico do ^{60}Co com

energia de 1332,49 keV e eficiência nominal relativa de 20%. As concentrações de U e Th foram determinadas pelo método comparativo, já que amostras e padrões foram irradiados simultaneamente (Figueiredo & Marques, 1989). Foram efetuadas duas séries de medidas e a

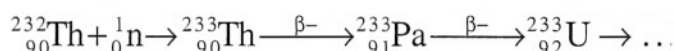
duração de cada contagem foi em média de 2 horas. As medidas para a obtenção da concentração de U foram realizadas cerca de 6 dias após o término da irradiação, sendo utilizado o pico de 277 keV do ^{239}Np , com meia-vida de 2,35 dias, o qual é produzido na reação:



As concentrações de Th foram obtidas nas contagens realiza-

das aproximadamente 20 dias após a irradiação através do ra-

dioisótopo ^{233}Pa (produzido na reação:



com meia vida de 27 dias, cujo pico possui energia de 312 keV.

Os erros dessas determinações foram calculados pela reprodutibilidade de 10 medidas do padrão GS-N, sendo de 7,9% para o urânio e 2,4% para o tório. A exatidão referente à metodologia empregada forneceu valores de 4% para o urânio e 7% para o tório (Marques, 1988). Os limites de detecção determinados nas mesmas condições experimentais são de 0,2 ppm para U e 0,1 ppm para tório (A.M.G. Figueiredo, comunicação pessoal). Para a comparação com os dados obtidos por espectrometria gama natural, as concentrações foram transformadas em atividades, de modo que 1 ppm de U e Th correspondem a 0,0124 Bq/g e 0,00407 Bq/g, respectivamente.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

As atividades específicas obtidas na análise do ^{238}U (através dos radioisótopos ^{235}U e ^{234}Th) e ^{232}Th (através do ^{228}Ac), por espectrometria gama natu-

ral, mostram uma ótima concordância com as atividades do ^{238}U e ^{232}Th determinadas por ativação neutrônica, como pode ser observado na tabela 3. Do ponto de vista estatístico, os resultados obtidos pelas duas técnicas analíticas são idênticos, conforme indicado pelos ajustes das retas de correlação (Williamson, 1968), as quais se encontram representadas nas figuras 3 e 4. Considerando-se as incertezas envolvidas, os coeficientes angulares são iguais a 1 e os lineares são iguais a zero. Uma vez que não foram observadas diferenças sistemáticas entre as duas metodologias e considerando-se que a técnica de ativação fornece, comprovadamente, resultados com elevada exatidão, isso indica que os dados obtidos por espectrometria gama também possuem essa mesma característica.

Além disso, com o procedimento adotado, essa metodologia forneceu resultados com ótimos níveis de reprodutibilidade, com precisão relativa de 2% para ^{238}U , 3% para ^{226}Ra e 8% para ^{228}Ra e ^{228}Th (Tab. 2), especialmente por serem medidas puramente instrumentais, reali-

zadas sem separações químicas.

Para a investigação da condição de equilíbrio radioativo secular é necessário comparar as atividades de diferentes membros pertencentes a uma mesma série de decaimento. Diferenças entre as atividades, calculadas por qualquer um dos membros de cada série, fornecem informações sobre o seu desequilíbrio. No caso das amostras de Trindade e Martin Vaz foram utilizadas para essa comparação as atividades específicas de ^{238}U , ^{226}Ra , ^{228}Ra e ^{228}Th determinadas apenas pelo método de espectrometria gama natural (Tab. 3).

Levando-se em conta os erros associados às determinações, verifica-se que as atividades específicas do ^{226}Ra são iguais às do ^{238}U , indicando que o equilíbrio nessa série foi atingido, em todas as rochas vulcânicas de Trindade investigadas, conforme ilustrado na figura 5. Uma vez que ^{238}U e ^{234}U estão geralmente em equilíbrio radioativo secular em rochas ígneas frescas (Condomines *et al.*, 1988; Hémond *et al.*, 1994), a condição de equilíbrio radioativo seria esperada para os 14

fonólitos analisados. Estas rochas, por pertencerem ao Complexo Trindade e Seqüência Desejado, possuem idades muito maiores (entre 3,7 e 1,1 Ma; Cordani, 1970) do que o tempo necessário, da ordem de 300.000 anos, para que o equilíbrio seja estabelecido.

Entretanto, não foi possível observar o desequilíbrio em três amostras pertencentes à Formação Morro Vermelho (91TR05, 91TR10 e TD5), cujas idades K-Ar seriam inferiores a 270.000 anos (Cordani, 1970). Resultados de medidas realizadas por espectrometria alfa

(Santos, 2001) mostram que os valores das razões de atividade ($^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$) para essas amostras são muito próximos de 1, indicando que os membros ^{238}U , ^{234}Th , ^{234}Pa e ^{234}U encontram-se em equilíbrio radioativo secular. Por outro lado, observa-se desequilíbrio nas razões de ati-

Tabela 3 – Atividades específicas de ^{238}U , ^{226}Ra , ^{232}Th e ^{228}Th das amostras da Ilha da Trindade e de Martin Vaz investigadas neste estudo.

Amostra	Litologia	$^{238}\text{U}^{(1)}$ (Bq/g)	$^{238}\text{U}^{(2)}$ (Bq/g)	$^{226}\text{Ra}^{(2)}$ (Bq/g)	$^{232}\text{Th}^{(1)}$ (Bq/g)	$^{232}\text{Th}^{(2)}$ (Bq/g)	$^{228}\text{Th}^{(2)}$ (Bq/g)
91TR05	Basanito	0,0132(10)	0,0130(35)	0,0102(4)	0,0226(6)	0,0218(5)	0,0211(5)
91TR10	Basanito	0,0158(12)	0,0137(34)	0,0133(2)	0,0226(6)	0,0212(5)	0,0211(5)
91TR11	Fonólito	0,0759(60)	0,0729(97)	0,0701(3)	0,1152(30)	0,1170(29)	0,1167(28)
91TR20	Fonólito	0,0841(66)	0,0857(52)	0,0837(3)	0,0928(23)	0,0917(22)	0,0916(22)
91TR21	Fonólito*	0,0742(51)	0,0764(87)	0,0716(3)	0,0755(18)	0,0750(18)	0,0749(18)
91TR21A	Fonólito	0,0945(75)	0,102(12)	0,1014(4)	0,0910(22)	0,0899(22)	0,0917(22)
91TR24	Fonólito*	0,1009(80)	0,105(11)	0,1048(4)	0,0996(24)	0,0968(24)	0,0972(24)
91TR26	Fono-tefrito	0,0363(29)	0,044(10)	0,0395(3)	0,0485(12)	0,0494(12)	0,0486(12)
91TR30A	Fonólito*	0,0790(62)	0,0719(23)	0,0678(3)	0,0977(24)	0,0955(23)	0,0937(23)
91TR31BB	Ankaratríto	0,0312(25)	0,0312(71)	0,0321(5)	0,0401(10)	0,0392(10)	0,0375(9)
91TR47	Fonólito	0,0154(12)	0,0135(61)	0,0098(5)	0,0798(19)	0,0786(19)	0,0801(20)
91TR58	Fonólito	0,0195(23)	0,0157(67)	0,0189(5)	0,0830(20)	0,0838(20)	0,0832(20)
91TR67	Fonólito	0,0442(35)	0,047(11)	0,0431(7)	0,0881(21)	0,0902(22)	0,0906(22)
91TR89	Fonólito	0,0689(55)	0,0663(87)	0,0646(5)	0,0638(16)	0,0656(16)	0,0650(16)
91TR91	Fono-tefrito	0,0709(56)	0,0679(53)	0,0655(6)	0,0533(13)	0,0557(14)	0,0554(14)
91TR93	Tefrito	0,0235(19)	0,0228(36)	0,0188(2)	0,0221(5)	0,0212(5)	0,0208(5)
91TR97	Fonólito	0,0741(58)	0,0650(49)	0,0631(5)	0,0652(16)	0,0653(16)	0,0655(16)
91TR97A	Tefrito	0,0605(40)	0,0579(86)	0,0594(6)	0,0439(10)	0,0427(10)	0,0413(10)
91TR98	Fonólito	0,1186(94)	0,121(12)	0,1160(5)	0,1139(26)	0,1129(28)	0,1119(27)
91TR101A	Fonólito	0,0321(25)	0,0352(82)	0,0331(4)	0,0399(10)	0,0381(9)	0,0407(10)
7A	Fonólito	0,0609(48)	0,066(11)	0,0595(6)	0,1112(27)	0,1118(27)	0,1120(27)
TD5	Nefelinito	0,0195(15)	0,0182(41)	0,0167(3)	0,0240(6)	0,0230(6)	0,0225(5)
91MV2	Fonólito*	0,136(11)	0,1399(69)	0,1046(4)	0,1379(34)	0,1354(33)	0,1366(33)

*Fonólito peralcalino; (1) atividade específica calculada por ativação neutrônica; (2) atividade específica calculada por espectrometria gama natural (no caso do ^{232}Th admitiu-se o equilíbrio radioativo com o ^{228}Ac). As incertezas 1σ estão representadas entre parênteses e correspondem aos últimos algarismos significativos, no caso das medidas por ativação neutrônica esse erro corresponde à reprodutibilidade do método (por exemplo 0,0132(10) equivale a $0,0132 \pm 0,0010$).

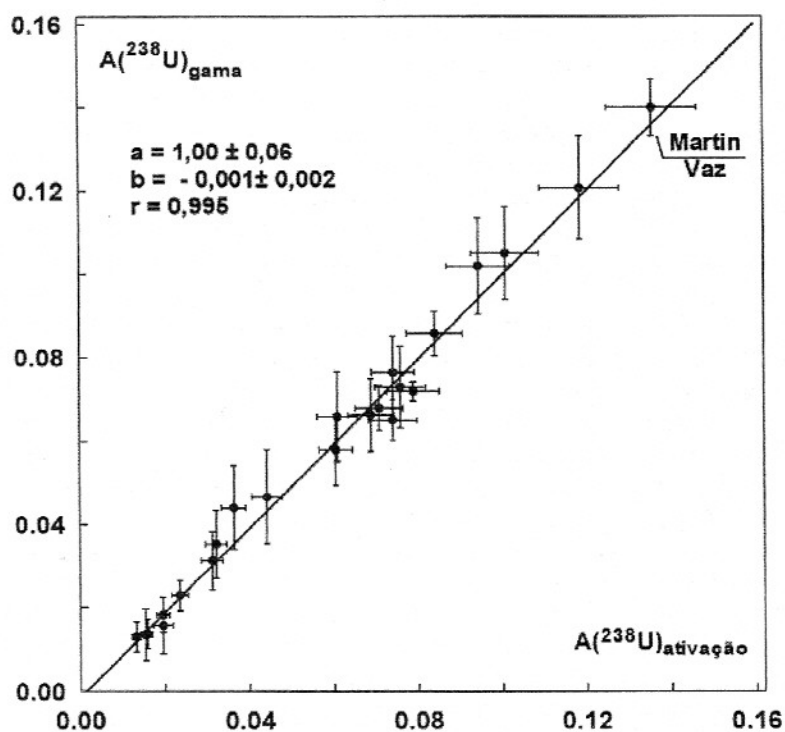


Figura 3 – Atividades específicas de ^{238}U (Bq/g) e seus respectivos erros (1σ) obtidas por espectrometria gama (através dos picos de ^{234}Th - ^{235}U) e ativação neutrônica. Os parâmetros a, b e r são os coeficientes angular, linear e de correlação da reta ajustada seguindo o método de Williamson (1968), que considera as variâncias de ambas as variáveis.

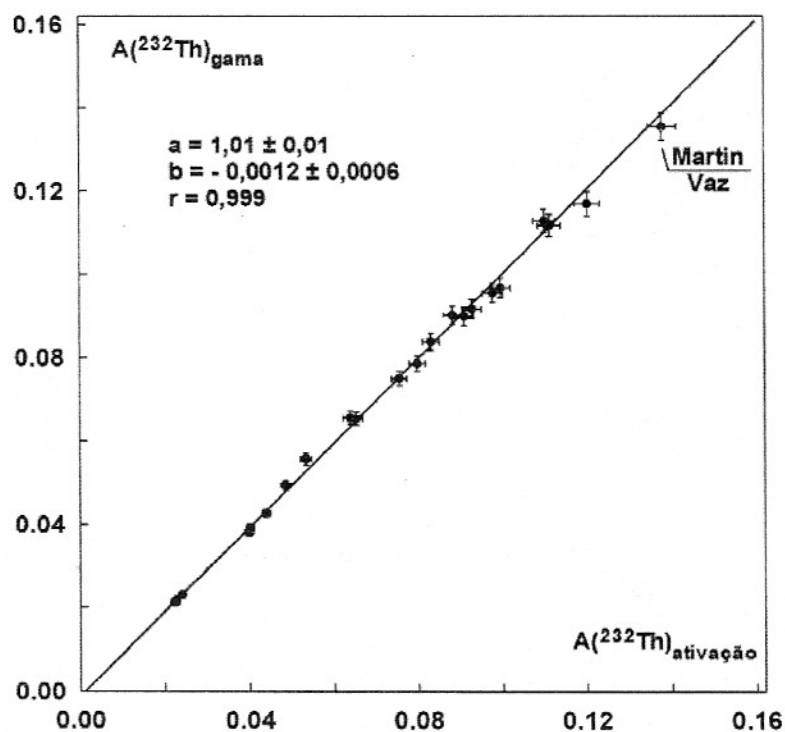


Figura 4 – Atividades específicas de ^{232}Th (Bq/g) e seus respectivos erros (1σ) obtidas por espectrometria gama (através do pico de ^{228}Ac) e ativação neutrônica. Os parâmetros a, b e r são os coeficientes angular, linear e de correlação da reta ajustada conforme Williamson (1968), que considera as variâncias de ambas as variáveis.

vidade ($^{238}\text{U}/^{230}\text{Th}$), cujos valores situam-se entre $0,76 \pm 0,04$ e $0,87 \pm 0,04$, o que seria esperado para essas rochas. Os resultados obtidos por espectrometria gama, que indicam equilíbrio, devem-se provavelmente aos erros relativamente elevados nas determinações da atividade do ^{238}U , os quais foram causados tanto pelas baixas concentrações desse elemento (em torno de 1 ppm), como também pela pouca quantidade de material disponível para análise (aproximadamente 100 gramas).

No caso do fonólito de Martin Vaz, a condição de desequilíbrio radioativo é fortemente evidenciada (Fig.5), já que a atividade do ^{226}Ra é muito distinta daquela calculada para ^{238}U . Por outro lado, as razões de atividade ($^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$) e ($^{230}\text{Th}/^{238}\text{U}$), medidas por es-

pectrometria alfa, são de $0,98 \pm 0,03$ e $0,99 \pm 0,06$, respectivamente, indicando que a condição de equilíbrio radioativo secular foi atingida entre ^{238}U e ^{230}Th (Santos, 2001). Uma vez que o ^{226}Ra é o produto imediato do decaimento do ^{230}Th , poderia se considerar, a princípio, que houve uma perda acentuada de rádio nessa amostra. No entanto, no caso da série do ^{232}Th , todos os radionuclídeos das amostras analisadas estão em equilíbrio radioativo secular (Fig. 6).

Considerando que todos os isótopos do rádio têm o mesmo comportamento geoquímico, a perda do ^{226}Ra no fonólito de Martin Vaz tem que ser interpretada por processos que afetam principalmente este isótopo.

O ^{226}Ra é o sexto produto de decaimento da série do ^{238}U ,

gerado por três decaimentos alfa com energias de 4,20 MeV, 4,78 MeV e 4,68 MeV, respectivamente, e dois decaimentos beta. O ^{228}Ra , por sua vez, é o primeiro descendente da série do tório, produzido por um decaimento alfa com 4,01 MeV de energia. Isto significa que, pelo menos parte dos indivíduos desse tipo de nuclídeo se encontra em regiões do retículo cristalino mais perturbadas pelo processo de recuo do núcleo residual, após o decaimento alfa. O ^{226}Ra localizado nessas regiões é, muito provavelmente, mais susceptível à lixiviação (Fleisher & Raabe, 1978). Este processo pode ocorrer continuamente mesmo em amostras que não apresentem sinais macroscópicos ou petrográficos de alteração, como é o caso do fonólito de Martin Vaz (Marques *et al.*, 1999).

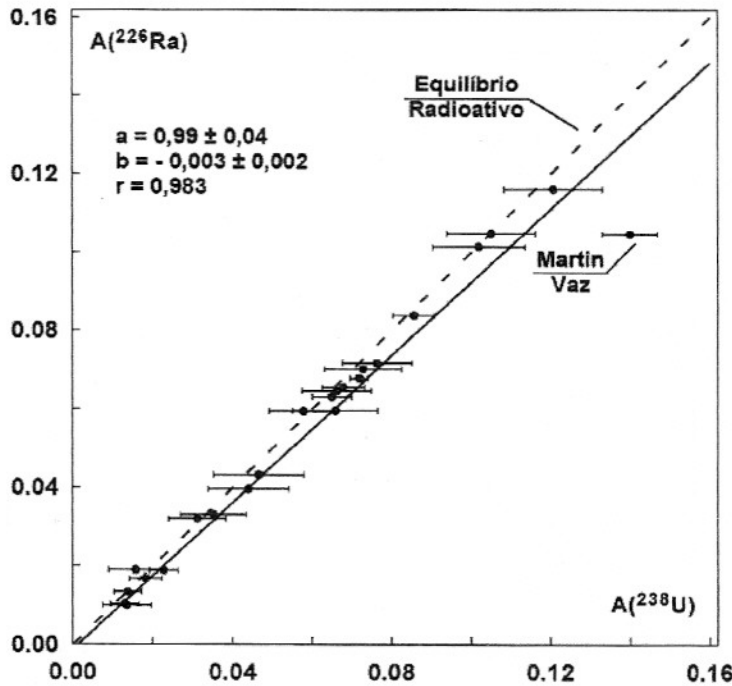


Figura 5 – Atividades específicas de ^{238}U (Bq/g) e ^{226}Ra (Bq/g), calculadas por espectrometria gama, através dos radioisótopos ^{234}Th - ^{235}U e ^{214}Pb - ^{214}Bi , respectivamente, acompanhadas de seus erros (1σ). Os parâmetros a, b e r são os coeficientes angular, linear e de correlação da reta ajustada (excluindo a amostra de Martin Vaz) conforme Williamson (1968), que considera as variâncias de ambas as variáveis. Nesse tipo de ajuste os dados de menor variância condicionam o resultado. A reta pontilhada representa o equilíbrio radioativo secular.

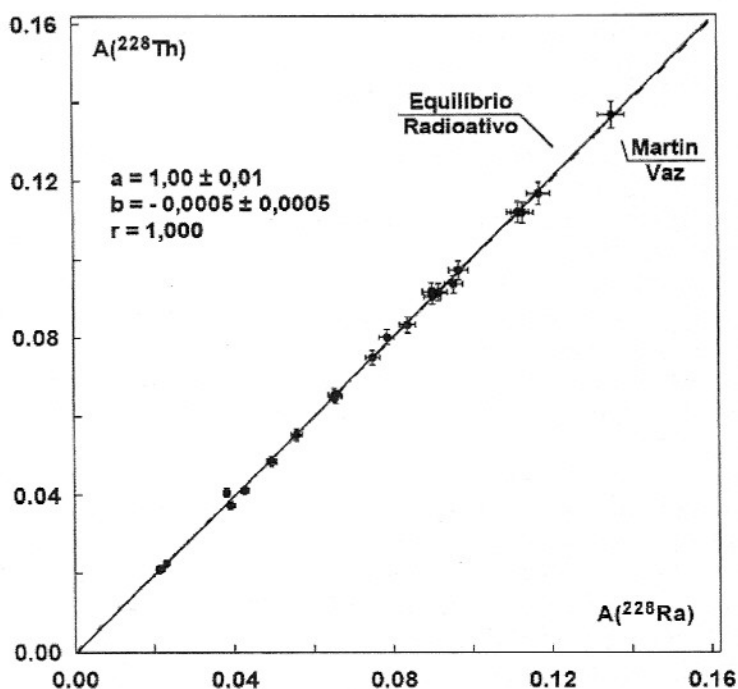


Figura 6 – Atividades específicas de ^{228}Ra (Bq/g) e ^{228}Th (Bq/g), calculadas por espectrometria gama, através dos radioisótopos ^{228}Ac e ^{212}Pb - ^{208}Tl - ^{212}Bi , respectivamente, acompanhadas de seus erros (1σ). Os parâmetros a, b e r são os coeficientes angular, linear e de correlação da reta ajustada que, neste caso, coincide com aquela que representa a condição de equilíbrio radioativo secular.

O processo de lixiviação do ^{226}Ra , associado à sua maior mobilidade geoquímica, quando comparada com a do tório, pode ter induzido um desequilíbrio radioativo entre o ^{230}Th e ^{226}Ra , sem que tenha sido produzido um desequilíbrio significativo entre ^{238}U , ^{234}U e ^{230}Th .

A lixiviação do ^{226}Ra é, em princípio, contínua no tempo. Por outro lado, processos episódicos de perda de rádio, se ocorreram, geraram desequilíbrio em ambas as séries, removendo ambos os isótopos. Nes-

se caso, o processo teria ocorrido no intervalo de tempo entre 40 e 8.000 anos atrás, cujos limites correspondem ao tempo requerido para o restabelecimento do equilíbrio nas séries do ^{232}Th e ^{238}U , respectivamente. O processo de remoção preferencial do ^{226}Ra está ainda sendo investigado.

AGRADECIMENTOS

Aos Profs. M.N.C. Ulbrich e E. Ruberti do Instituto de Geo-

ciências da USP por fornecerem as amostras analisadas neste estudo. Agradecemos também à Prof^a. A.M.G. Figueiredo (IPEN-CNEN/SP) pelas sugestões e informações referentes às medidas por ativação neutrônica, e aos colegas S.H.A. Nicolai e H.P. Sampaio pela colaboração nas diversas etapas analíticas deste trabalho. Dois revisores anônimos contribuíram com sugestões que aprimoraram este trabalho. Esta pesquisa foi financiada pelo CNPq, PADCT-FINEP e FAPESP.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- ALLÈGRE, C.J & CONDOMINES, M. (1976) Fine chronology of volcanic processes using ^{238}U - ^{230}Th systematics. *Earth Planet. Sci. Lett.*, **4**:395-406.
- ALMEIDA, F.F.M. (1961) Geologia e petrologia da Ilha da Trindade. Div. Geol. Mineral.. Dep. Nac. Prod. Miner., Rio de Janeiro, 197p.
- BEVINGTON, P.R. (1969) Data reduction and error analysis for the physical sciences. McGraw-Hill Inc., 336p.

- CONDOMINES, M.; HEMOND, CH; ALLÈGRE, C.J. (1988) U-Th-Ra radioactive disequilibria and magmatic processes. *Earth Planet. Sci. Lett.*, **90**:243-262.
- CORDANI, U.G. (1970) Idade do vulcanismo no Oceano Atlântico Sul. *B. Inst. Geol. Astron., São Paulo*, **1**:9-76.
- CURRIE, L.A. (1968) Limits for qualitative detection and quantitative determination – Application to radiochemistry. *Anal. Chem.*, **40**:586-593.
- DEBERTIN, K. & HELMER, R.G. (1988) Gamma and X-ray spectrometry with semiconductor detectors. North Holland. 400 p.
- DE LA ROCHE, H.; LETERRIER, P.; GRANDCLAUDE, P.; MARCHAL, M. (1980) A classification of volcanic and plutonic rocks using R1-R2 diagram and major-element analyses. Its relationships with current nomenclature. *Chem. Geol.*, **29**:183-210.
- FIGUEIREDO A.M.G. & MARQUES, L.S. (1989) Determination of rare earths and other trace elements in the Brazilian geological standards BB-1 and GB-1 by neutron activation analysis. *Geochim. Bras.*, **3**(1):1-8.
- FIGUEIREDO A.M.G. & TICIANELLI, R.B. (1999) Controle de qualidade analítico dos elementos terras raras e outros elementos traços em rochas por ativação neutrônica. *Anais do VII Congresso Brasileiro de Geoquímica, Porto Seguro*, 213-215.
- FLEISHER, R.L. & RAABE, O.G. (1978) Recoiling alpha emitting nuclei. Mechanisms for uranium series disequilibrium. *Geochim. Cosmochim. Acta*, **42**:973-978.
- GOVINDARAJU, K. (1995) 1995 Working Values with Confidence Limits for Twenty-Six CRPG, ANRT and IWG-GIT Geostandards. *Geostand. Newsl., Special Issue*, **19**:1-32.
- HANSEN, M.A.F.; VIRAMONTE, J.G.; TROIAN, F.L.; MIZUSAKI, A.M.P.; BECCHIO, R.; FENSTERSEIFER, H.C. (1998) Nuevas edades para el volcanismo de las islas Trindade y Martin Vaz, Brasil. Sixty international Meeting: Colima Volcano, Mexico, **26.1-28.1**:125.
- HEAD, J.H. (1972) Minimum detectable photopeak area in Ge(Li) spectra. *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res.*, **98**:419-428.
- HÉMOND, C.; HOFMANN, A.W.; HEUSSER, G.; CONDOMINES, M.; RACZEK, I.; RHODES, J.M. (1994) U-Th-Ra systematics in Kilauea and Mauna Loa basalts, Hawaii. *Chem. Geol.*, **116**:163-180.
- HURTGEN, C.; JEROME, S.; WOODS, M. (2000) Revisiting Currie – how low can you go?. *Appl. Radiat. Isot.*, **53**(1-2):45-50.
- KETCHAM, R.A. (1996) An improved method for determination of heat production with gamma-ray scintillation spectrometry. *Chem. Geol.*, **130**:175-194.
- LE BAS, M.J.; LE MAITRE, R.W.; STRECKEISEN, A.; ZANETTIN, B. (1989) A Chemical classification of Volcanic Rocks Based on the Total Alkali-Silica Diagram. *J. Petrol.* **27**:745-750.
- MARQUES, L.S. (1988) Caracterização geoquímica das rochas vulcânicas da bacia do Paraná: implicações petrogenéticas. Tese de doutoramento, IAG-USP, 175p.
- MARQUES, L.S.; ULBRICH, M.N.C.; RUBERTI, E.; TASSINARI, C.G. (1999) Petrology, geochemistry and Sr-Nd isotopes of the Trindade and Martin Vaz volcanic rocks (Southern Atlantic Ocean). *J. Volcanol. Geoth. Res.*, **93**:191-216.
- RIBEIRO, F.B. (1999) Um exemplo da aplicação da espectrometria gama na observação do desequilíbrio das séries radioativas do urânio e do tório. Tese de livre docência, IAG-USP, 73p.
- RIBEIRO, F.B.; ROQUE, A.; BOGGIANI, P.C.; FLEXOR, J.M. (2001) Uranium and thorium series disequilibrium in quaternary carbonate deposits from the Serra da Bodoquena and Pantanal do Miranda, Mato Grosso do Sul State, Central Brazil. *Appl. Radiat. Isot.*, **54**(1):153-173.
- SANTOS, R. N. (2001) Implantação da metodologia de espectrometria alfa para a determinação de isótopos de U e Th em rochas ígneas: aplicação ao estudo do desequilíbrio radioativo na Ilha da Trindade. Tese de doutoramento, IAG-USP, 129p.
- SIEBEL, W.; BECCHIO, R.; VOLKER, F.; HANSEN, M.A.F.; VIRAMONTE, J.; TRUMBULL, R.B.; HAASE, G.; ZIMMER, M. (2000) Trindade and Martin Vaz, South Atlantic: Isotopic (Sr, Nd, Pb) and trace element constraints on the plume related magmatism. *J. South Am. Earth Sci.*, **13**:79-103.
- SILVA, M.O. (1997) Distribuição dos elementos radioativos U, Th e K nas rochas intrusivas cretáceas da Ilha de São Sebastião (SP). Dissertação de mestrado, IAG-USP, 72p.

- ULBRICH, M.N.C.; MARQUES, L.S.; RUBERTI, E.; ALVES, F.R. (1997) Petrografia e geoquímica de rochas vulcânicas da Ilha da Trindade e do fonólito de Martin Vaz, 4º Congr. Geoquim. Países de Língua Portuguesa, Anais, Coimbra (Portugal)157-160.
- WALFORD, G.V.& GILBOY, W.B. (1972) Fundamentals of sensitivity limits in low level counting. In: Adams, J.A.S.; Lowder, W.M.; Gesell, T.F., editors, The natural radiation environment II, **1**:135-154.
- WEAST, R.C. (1988) CRC Handbook of chemistry and physics. CRC Press, Flórida, 1st edition.
- WILLIAMSON, J.H. (1968) Least-Squares Fitting of a Straight Line. Canadian Jour. Phys., **44**:1079-1086.

APÊNDICE A

A área de um pico de absorção total de interesse, presente no espectro de radiação de fundo, que pode decorrer de uma ou de muitas observações independentes, é caracterizada por um valor observado (F), ou pela média de n observações (\bar{F}), por uma variância (σ_F^2/n) e por um valor médio esperado (μ_F). Por outro lado, a área do mesmo pico de absorção total presente no espectro da amostra, sobreposto ao espectro de fundo, é caracterizada por um valor médio esperado (μ_B), por um valor observado (B) e por uma variância (σ_B^2).

Em princípio, as variâncias da distribuição das contagens de fundo e das contagens brutas (amostra e fundo) são os próprios valores médios esperados, uma vez que se trata de distribuições de Poisson. No entanto, se o número de contagens acumuladas for alto, na realidade superior a cinquenta contagens, as distribuições de contagens podem ser consideradas como sendo normais com variância igual ao valor das contagens acumuladas (Bevington, 1969).

A área do pico de absorção total devida exclusivamente à amostra (área líquida) é:

$$A = B - F \quad (\text{A.1})$$

com uma variância:

$$\sigma_A^2 = \sigma_B^2 + \frac{\sigma_F^2}{n} \quad (\text{A.2})$$

Em uma amostra que não contenha um gama-emissor particular, o valor médio esperado para a área líquida do pico de absorção total correspondente é:

$$\mu_A = 0 \quad (\text{A.3})$$

o que não significa, no entanto, que A seja necessariamente nulo.

Ao se observar, em um espectro formado pela acumulação de contagens devidas a uma fonte radioativa, um pico de absorção total com área líquida A , a pergunta que deve ser feita é: Esse valor pode ou não ter sido extraído ao acaso da distribuição de radiações de fundo?

Para responder essa pergunta, seguindo o método proposto por Currie (1968), considera-se, inicialmente que as contagens líquidas da radiação de fundo se distribuem normalmente ($N_{0, \sigma_0^2}(A)$) em torno do valor médio esperado μ_A igual a zero, com uma variância:

$$\sigma_0^2 = \sigma_F^2 + \frac{\sigma_F^2}{n} \quad (\text{A.4})$$

Em seguida, para um valor A observado, verifica-se a hipótese de que esse valor possa ter sido extraído da distribuição normal considerada. Formalmente, trata-se da aplicação de um teste de rejeição onde:

$$\text{hipótese nula } H_0 : \mu_A = 0$$

$$\text{hipótese alternativa } H_1 : \mu_A > 0$$

com o estabelecimento de um nível de significância (erro do tipo I) α .

Currie (1968) definiu o nível crítico de decisão (L_c) para a rejeição da hipótese nula, impondo

$$\int_{L_C}^{\infty} N_{0, \sigma_0^2}(A) dA = \alpha \quad (\text{A.5})$$

Se uma contagem A supera o nível crítico de decisão (L_C) a hipótese nula é rejeitada, com um nível de significância α . Isso quer dizer que se pode considerar que μ_A não é nulo, mas que essa decisão está sujeita a uma probabilidade máxima de erro igual a α . Se por outro lado A for inferior a L_C , a única conclusão possível é que não há evidência de que o valor esperado seja diferente de zero.

O nível crítico de decisão (L_C) pode ser expresso como um múltiplo do desvio padrão da distribuição, na forma:

$$L_C = k_\alpha \sigma_0 \quad (\text{A.6})$$

onde k_α é a variável normal padronizada correspondente ao nível de variância α .

O raciocínio desenvolvido, no entanto, não está completo. Quando se diz que não há evidência de que uma contagem líquida tenha sido extraída da distribuição da radiação de fundo com μ_A igual a zero, não fica estabelecida a probabilidade de erro ao se aceitar a hipótese nula (erro do tipo II). O erro, nesse caso, seria considerar uma contagem A como sendo pertencente à radiação de fundo, quando na realidade ela é devida a uma fonte radioativa. Currie (1968) definiu limite de detecção (L_D) como sendo o valor médio esperado mínimo da distribuição das contagens produzidas por uma fonte, para a qual a probabilidade de se obter uma contagem A abaixo de L_C seja, no máximo, um valor β pré-determinado.

O limite L_D , para um erro do tipo II igual a β , é estabelecido impondo-se:

$$\int_{-\infty}^{L_C} N_{L_D, \sigma_D^2}(A) dA = \beta \quad (\text{A.7})$$

onde σ_D^2 é a variância da distribuição normal $N_{L_D, \sigma_D^2}(A)$ com as características desejadas.

Uma vez que L_D é o valor esperado de uma distribuição normal com variância L_D , que se soma ao fundo, a variância do sinal líquido com $\mu_A = L_D$ é:

$$\sigma_D^2 = L_D + \sigma_F^2 + \frac{\sigma_0^2}{n} = L_D + \sigma_0^2 \quad (\text{A.8})$$

O limite de detecção L_D pode ser expresso como:

$$L_D = L_C + k_\beta \sigma_P \quad (\text{A.9})$$

onde k_β é a variável normal padronizada correspondente ao valor de β .

Das equações (A.6), (A.8) e (A.9) tem-se que:

$$L_D = L_C + k_\beta \sqrt{L_D + \frac{L_C^2}{k_\alpha^2}} \quad (\text{A.10})$$

de onde:

$$L_D = L_C + \frac{k_\beta^2}{2} \left[1 + \sqrt{1 + \frac{4L_C}{k_\beta^2} + \frac{4L_C^2}{k_\alpha^2 k_\beta^2}} \right] \quad (\text{A.11})$$

Para o caso particular em que k_a e k_b são fixados no mesmo valor de k ,

$$L_D = 2L_C + k^2 \quad (\text{A.12})$$

Nas aplicações práticas da metodologia proposta por Currie (1968), σ_F^2 é substituída pela estimativa da variância da área do pico de interesse no espectro da radiação de fundo. Se houverem vários espectros da radiação de fundo acumulados e valores médios forem utilizados, a variância é substituída pelo desvio padrão da média desses valores σ_F^2 / n . Para estimativas isoladas do espectro da radiação de fundo, σ_0^2 é simplesmente o dobro da variância do pico de absorção total de interesse no espectro de fundo.

Nas estimativas de L_C e L_D feitas neste trabalho, os erros tipo I (α) e do tipo II (β) foram fixados em 5%, o que significa que k_α e k_β foram fixados em 1,645.

APÊNDICE B

A atividade do ^{238}U pode ser estimada, de forma indireta, a partir do pico de absorção total formado pela superposição dos decaimentos dos isótopos ^{235}U (185,7 keV) e ^{226}Ra (186,2 keV) através da relação (Ribeiro, 1999; Ribeiro et al., 2001):

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

onde: $A(^{238}\text{U})_a$ é a atividade de ^{238}U ; $A(^{226}\text{Ra})_a$ e $A(^{226}\text{Ra})_p$ são as atividades de ^{226}Ra ; P_a e P_p são as áreas líquidas do ^{226}Ra ; T_a e T_p são os tempos de contagem. Os subscritos a e p referem-se à amostra e ao padrão, respectivamente. A constante $(1,332 \pm 0,026)$ corresponde ao produto da razão entre a probabilidade de emissão gama do ^{226}Ra (186,2 keV) e a probabilidade de emissão gama do ^{235}U (185,7 keV), com a razão entre as abundâncias relativas do ^{238}U e ^{235}U , considerada fixa na natureza, e expressa em termos de atividade. A constante $(2,332 \pm 0,026)$ corresponde a esse valor acrescido de uma unidade (ver desenvolvimento em detalhe em Ribeiro, 1999).

Para se evitar grandes incertezas na estimativa da atividade do ^{238}U , é necessário que a estimativa da atividade do ^{226}Ra na amostra seja conhecida com boa precisão. Essa atividade é obtida a partir dos cinco picos de absorção total do ^{214}Pb e ^{214}Bi , relacionados na tabela 1. Uma vez que a aplicação da equação 1 do texto a cada um desses picos fornece uma estimativa independente da atividade do ^{226}Ra , a melhor determinação possível e sua respectiva variância, são dadas por:

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

e

$$\sigma_{A(^{226}\text{Ra})}^2 = \frac{1}{\frac{1}{\sigma_{A(^{214}\text{Pb})_1}^2} + \frac{1}{\sigma_{A(^{214}\text{Pb})_2}^2} + \frac{1}{\sigma_{A(^{214}\text{Bi})_1}^2} + \frac{1}{\sigma_{A(^{214}\text{Bi})_2}^2} + \frac{1}{\sigma_{A(^{214}\text{Bi})_3}^2}}} \quad (\text{B.3})$$

onde $\sigma_{A(^{214}\text{Pb})_i}^2$ e $\sigma_{A(^{214}\text{Bi})_j}^2$ são as variâncias das estimativas individuais do ^{214}Pb e ^{214}Bi , respectivamente.