MINISTÉRIO DA CIÊNCIA E TECNOLOGIA
INSTITUTO DE PESQUISAS ESPACIAIS

AUTORIZAÇÃO PARA PUBLICAÇÃO
AUTHORIZATION FOR PUBLICATION

PALAVRAS CHAVES/KEY WORDS
AUTORES/AUTHORS
IRÍDIO
IMPACTO METEORÍTICO
CRETÁCEO-TERCIÁRIO

AUTORIZADA POR/AUTHORIZED BY
MARCO ANTÔNIO RAUPP
Diretor Geral

AUTOR RESPONSAVEL
RESPONSIBLE AUTHOR

DISTRIBUIÇÃO/DISTRIBUTION
☐ INTERNA / INTERNAL
☒ EXTERNA / EXTERNAL
☐ RESTRITA / RESTRICTED

REVISADA POR / REVISED BY
Enio Bueno Pereira

CDU/UDC
523.68:552.6

DATA / DATE
Dez. 1.986

PUBLICAÇÃO Nº
PUBLICATION NO
INPE-4070-TDL/248

ORIGEM
ORIGIN
DRH-DGA

PROJETO
PROJECT
FRH/CEA

Nº DE PAG.
NO OF PAGES
122

ULTIMA PAG.
LAST PAGE
C.4

VERSÃO
VERSION

Nº DE MAPAS
NO OF MAPS

TÍTULO/TITLE

MEDIDAS DE IRÍDIO E A HIPÓTESE DO IMPACTO METEORÍTICO DO FIM DO CRETÁCEO

AUTORES/AUTHORSHIP

Francisco Sircilli Neto

RESUMO-NOTAS/ABSTRACT-NOTES

Aplicam-se métodos de análise por ativação neutrônica instrumental e radioquímica para determinação de elementos-traço, irídio e ouro, a serem utilizados em Cosmoquímica. As concentrações analisadas estão na faixa de partes por bilhão. Na análise por ativação neutrônica instrumental, determina-se a concentração de irídio irradiando 1,5 gramas de amostra durante 32 horas em fluxo térmico de 10^{13} nêutrons.cm^{-2}.s^{-1}. Efetua-se a espectrometria gama na amostra durante 10 a 12 horas após 40 dias de decaimento. Na análise por ativação neutrônica radioquímica, aplica-se o método de separação química dos metais nobres pela coprecipitação com telúrio (Stockman, 1983) para determinação de ouro e irídio. Como aplicação do método de análise por ativação neutrônica instrumental, obtém-se os primeiros dados preliminares de concentração de irídio em rochas sedimentares coletadas no território nacional. Estas determinações de irídio são importantes para checar, em trabalhos vindouros, a hipótese do impacto de asteróide como causa da grande extinção em massa observada na transição Cretáceo/Terciário (Alvarez et alii, 1980), empregando amostras coletadas no Hemisfério Sul.

OBSERVAÇÕES/REMARKS

Dissertação de Mestrado em Ciência Espacial, aprovada em 30 de abril de 1986.

Aprovada pela Banca Examinadora
em cumprimento a requisito exigido
para a obtenção do Título de Mestre
em Ciência Espacial

Dr. Ivan Jelinek Kantor

Presidente

Dr. Enio Bueno Pereira

Orientador

Dr. Daniel J.R.Nordemann

Co-orientador

Dra. Marina B.A.Vasconcellos

Membro da Banca
-convidada-

Dr. José Marques da Costa

Membro da Banca

Candidato: Francisco Sircilli Neto

São José dos Campos, 30 de abril de 1986

Pedaço de osso no caminho
Um pássaro, talvez.
Ao lado lá do morro
Uma árvore sem frutos,
E um arbusto olhando-a
De baixo para cima
Sem olhos
E sem enxergar;
De apenas sentir
De apenas cheirar
De apenas criar.
Sol na estrada.

À Sílvia

AGRADECIMENTOS

O autor agradece:

- ao Dr. Enio Bueno Pereira, ao Dr. Daniel Jean Roger Nordemann e à Drª Marina Beatriz Agostini Vasconcellos toda a orientação e o apoio para concretização desta pesquisa;

- ao Dr. José Marques da Costa e ao Dr. Ivan Jelinek Kantor a participação na Banca Examinadora e as sugestões ao presente trabalho;

- ao CNPq, à CAPES e à FAPESP o auxílio financeiro na forma de Bolsas de Estudo;

- ao Instituto de Pesquisas Energéticas Nucleares a cessão de seus laboratórios;

- ao Instituto de Estudos Avançados o apoio necessário para o término deste trabalho;

- ao geólogo Paulo Meneses a análise petrográfica visual das amostras de sedimentos;

- à Maria do Carmo de Castro Nogueira Loureiro a revisão da bibliografia;

- à Glória Cardoso Berthi a revisão gramatical;

- à Marina Kiyoko Uêda e Elizabeth Fátima Hiromi Tokuda a datilografia do texto final;

- ao Odim Mendes Júnior e à Yasmara Conceição De Polli Migliano a colaboração e o companheirismo;

- à Sílvia Bernadette Silveira a colaboração, o incentivo, o apoio e a paciência durante os últimos três anos;

- a todos os colegas e amigos que direta ou indiretamente colaboraram para a execução deste trabalho.

ABSTRACT

Both instrumental and radiochemical neutron activation analysis methods were developed for trace-element determination, such as iridium and gold, for application in Cosmochemistry. The magnitude of the determined concentrations is in the range of parts per billion. In the instrumental method 1.5 grams of sample were submitted to irradiation by $10^{13} cm^{-2}.s^{-1}$ thermal neutron flux during 32 hours. The gamma spectrometry is carried out with 10 to 12 hours counting time after 40 days of decay. In the radiochemical analysis a method of radiochemical separation of noble metals based on tellurium coprecipitation is implanted for iridium and gold determinations. As an application of the instrumental neutron activation analysis, preliminary iridium concentrations are measured for the first time in sedimentary rocks collected in the Brazilian territory. These techniques for determinations of iridium will be useful to check the asteroid impact hypothesis, which is supposed to be the cause of the great Cretaceous/Tertiary mass extinction, using samples collected in the South Hemisphere.

SUMÁRIO

Pág.

LISTA DE FIGURAS ..... *xiii*

LISTA DE TABELAS ..... *xv*

LISTA DE SÍMBOLOS ..... *xvii*

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS ..... *xxi*

CAPÍTULO 1 - INTRODUÇÃO 1

CAPÍTULO 2 - A ANÁLISE POR ATIVAÇÃO NEUTRÔNICA 5

2.1 - A técnica de análise por ativação neutrônica 5
2.2 - A teoria da análise por ativação neutrônica 9
2.2.1 - O nêutron 9
2.2.2 - O reator nuclear como fonte de nêutrons 11
2.2.3 - Teoria da espectrometria gama 12
2.3 - Fontes de erros 15

CAPÍTULO 3 - PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL 19

3.1 - Tratamento das amostras anterior à irradiação 19
3.1.1 - Pulverização 19
3.1.2 - Preparação para irradiação 19
3.2 - Tratamento das amostras posterior à irradiação 20
3.2.1 - Separação química 20
3.2.2 - Cálculo de rendimento da separação química 23
3.3 - Obtenção e tratamento de espectros gama 23
3.4 - Preparação de padrões sintéticos 25

CAPÍTULO 4 - RESULTADOS OBTIDOS NO DESENVOLVIMENTO DOS MÉTODOS .. 27

4.1 - Análise por ativação neutrônica radioquímica 27
4.1.1 - Desenvolvimento do método 27
4.1.2 - Conclusões 40
4.2 - Análise por ativação neutrônica instrumental 42

Pág.

4.2.1 - Desenvolvimento do método 42
4.2.2 - Conclusões 46

CAPÍTULO 5 - HIPÓTESE DO IMPACTO DE ASTERÓIDE 47

5.1 - Introdução ao problema 47
5.2 - A hipótese 52
5.3 - Análise de outras hipóteses 56
5.4 - Argumentos pró e contra a hipótese 60
5.5 - Periodicidade de impactos 62

CAPÍTULO 6 - ANÁLISE PRELIMINAR DE SEDIMENTOS 65

6.1 - Coleta das amostras de sedimentos 65
6.2 - Análise geológica visual das amostras 66
6.3 - Dados obtidos e conclusões 68

CAPÍTULO 7 - SUGESTÕES PARA FUTUROS TRABALHOS 77

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS 79

APÊNDICE A - DETERMINAÇÃO DA ATIVIDADE DE AMOSTRA IRRADIADA

APÊNDICE B - CÁLCULO DE CONCENTRAÇÃO

APÊNDICE C - MÉTODO DO LIMITE SUPERIOR DA ÁREA DO PICO

LISTA DE FIGURAS

Pág.

2.1 - Esquema diagramático das etapas de análise por ativação neutrônica 6

2.2 - Diagrama de bloco do equipamento eletrônico 14

3.1 - Diagrama de bloco da separação química 22

4.1 - Gráfico do logaritmo da atividade específica de padrões sintéticos em função dos logaritmos das massas respectivas, para diversos fotopicos do irídio 34

4.2 - Gráfico de atividade em função da massa de irídio para 5 padrões sintéticos 37

4.3 - Gráfico da atividade específica em função da massa de irídio para os 5 padrões sintéticos da Figura 4.2 38

5.1 - Taxa de extinção total (número de famílias extintas por milhões de anos) em função do tempo geológico, para famílias de vertebrados e invertebrados marinhos 49

5.2 - Exemplo de perfil de irídio anômalo encontrado em torno da interface C/T 55

5.3 - Ocorrências de anomalia de irídio na interface C/T 58

5.4 - Ciclo de 26 milhões de anos proposto por Raup e Sepkoski (1984) 63

6.1 - Exemplo típico de espectro na região do fotopico de 468 keV (canal 2616) do isótopo 192 do Ir obtido em padrão sintético 69

6.2 - Dados preliminares de concentração de irídio, obtidos por A.A.N.I. em rochas sedimentares 74

LISTA DE TABELAS

Pág.

2.1 - Classificação dos nêutrons segundo sua energia 10

2.2 - Causas de erros sistemáticos 16

3.1 - Características básicas dos sistemas eletrônicos utilizados 24

4.1 - Concentrações de ouro e irídio obtidos por A.A.N.R. efetuada em padrão geológico PCC-1 31

4.2 - Concentrações de ouro e irídio obtidos por A.A.N.R. efetuada em padrão geológico W-1, para os dois sistemas eletrônicos do IPEN 32

4.3 - Concentrações de ouro e irídio obtidas por A.A.N.R. efetuada em padrão geológico W-1 33

4.4 - Método dos mínimos quadrados para verificação de melhor ajuste de curva 39

4.5 - Quadro comparativo de concentrações de ouro e irídio para PCC-1 e W-1 41

4.6 - Dados para o fotopico de 468 keV do ^{192}Ir 45

5.1 - Divisão da história geológica da Terra 48

5.2 - Número de espécies de organismos fósseis antes e após a extinção Cretáceo/Terciário 50

5.3 - Alguns elementos do grupo da platina em meteoritos e no manto superior terrestre 54

5.4 - Localização das diversas amostras relativas à Figura 5.3 nas quais se analisou o irídio 59

6.1 - Análise petrográfica com lupa binocular e ácido clorídrico, dados de referência da Petrobrás e a nossa designação das amostras 67

6.2 - Dados obtidos para as 9 amostras de rochas sedimentares e respectivos padrões sintéticos, analisados por A.A.N.I. ... 71

6.3 - Dados preliminares de concentração de irídio, obtidos por A.A.N.I. em rochas sedimentares 72

6.4 - Elementos de meia-vida longa, medidos por A.A.N.I., existentes em uma das rochas sedimentares analisadas 75

C.1 - Cálculo da concentração de irídio no padrão geológico PCC-1, utilizando o método do limite superior da área C.4

LISTA DE SÍMBOLOS

a - Coeficiente linear de reta

$\bar{a}$ - Área de fotopico

A - Atividade de isótopo radioativo

A_i - Atividade do i-ésimo isótopo radioativo

Au - Ouro

^{198}Au - Isótopo 198 do ouro

b - Coeficiente angular de reta

Ba - Bário

B_o - Número de contagens do ruído de fundo

c - Coeficiente do termo de 2º grau

C - Número de contagens na região do fotopico; período geológico carbonífero

^oC - Grau celsius

Ce - Cério

cm - Centímetro

Co - Cobalto

CO_2 - Dióxido de carbono

Cr - Cromo

Cs - Césio

D - Período geológico devoniano

e - Elétron

Eu - Európio

eV - Elétro-volt

f - Abundância isotópica

^{56}Fe - Isótopo 56 do ferro

g - Grama

Ge(Li) - Germânio-Lítio

HCl - Ácido clorídrico

Hf - Háfnio

Ir - Irídio

^{191}Ir - Isótopo 191 do irídio

^{192}Ir - Isótopo 192 do irídio

^{193}Ir - Isótopo 193 do irídio

^{194}Ir - Isótopo 194 do irídio

$IrCl_4$ - Tetracloreto de irídio

J - Período geológico jurássico

k - Número de nêutrons liberados no processo de fissão nuclear

K - Grau Kelvin; período geológico cretáceo

keV - Quilo-elétron-volt

La - Lantânio

^{140}La - Isótopo 140 do lantânio

m - Massa

M - Mol.

m_i - massa do i-ésimo isótopo radioativo

MeV - Mega-elétron-volt

mg - Miligrama

mL - Mililitro

mm - Milímetro

Mn - Manganês

^{56}Mn - Isótopo 56 do manganês

mV - Milivolt

n - Nêutron

N - Número de contagens

Nb - Nióbio

Na_2CO_3 - Bicarbonato de sódio

Nd - Neodímio

ng - Nanograma

Ni - Níquel

$NaNO_3$ - Nitrato de sódio

Na_2O_2 - Peróxido de sódio

NaOH - Hidróxido de sódio

^{239}Np - Isótopo 239 do neptúnio

Os - Ósmio

p - Próton

P - Período geológico permiano

Pa - Protactínio

^{233}Pa - Isótopo 233 do protactínio

Pd - Paládio

$P_f(\chi)^2$ - Probabilidade de quiquadrado ser maior do que o valor calculado

pH - Logaritmo negativo da concentração hidrogeniônica

Pt - Platina

^{244}Pu - Isótopo 244 do plutônio

ppb - Partes por bilhão

ppm - Partes por milhão

ppt - Partes por trilhão

Q - Energia liberada no processo de fissão nuclear

Rb - Rubídio

s - Segundo

S - Período geológico siluriano

Sb - Antimônio

Sc - Escândio

^{46}Sc - Isótopo 46 do escândio

^{47}Sc - Isótopo 47 do escândio

Se - Selênio

$SnCl_2$ - Cloreto estanoso

Sr - Estrôncio

t - Tempo

T - Período geológico terciário

Ta - Tântalo

Tb - Térbio

Te - Telúrio

^{235}U - Isótopo 235 do urânio

^{236}U - Isótopo 236 do urânio

ν - Neutrino

V - Volt.

Z_a^b - Produto de fissão

Zr - Zircônio

ε - Período geológico cambriano

θ - Período geológico ordoviciano

λ - Constante de decaimento radioativo

σ - Desvio padrão; secção de choque

ϕ - Fluxo de nêutrons

$\mathrm{\mathbb{T}}$ - Período geológico triássico

% - Porcentagem

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

A.A. - Análise por ativação

A.A.N. - Análise por ativação neutrônica

A.A.N.I. - Análise por ativação neutrônica instrumental

A.A.N.R. - Análise por ativação neutrônica radioquímica

cts - Contagens

C/T - Cretáceo/Terciário

FWHM - Largura à meia altura do fotopico

CENPES-PETROBRÁS - Centro de Ensino e Pesquisa da Petrobrás

INPE - Instituto de Pesquisas Espaciais

IPEN - Instituto de Pesquisas Energéticas Nucleares

U.S.G.S. - United States Geological Survey

CAPÍTULO 1

INTRODUÇÃO

Os geoquímicos e cosmoquímicos aceitam, geralmente, que a composição química média da Terra, dos meteoritos e dos outros corpos do Sistema Solar é basicamente a mesma, de natureza condrítica. Entretanto, as rochas da crosta terrestre são hoje de constituição totalmente diversa daquela condrítica, dado que o material original da formação da Terra foi submetido a um processo de diferenciação em larga escala, o qual envolveu todo o planeta. Neste processo tipicamente terrestre, a Terra evoluiu de sua simples estrutura inicial de composição homogênea para a complexa estrutura atual de camadas concêntricas, cada qual de características geofísicas próprias. Assim é que os elementos radioativos naturais urânio, tório e potássio são mais abundantes na crosta terrestre do que no manto ou núcleo terrestres e, por outro lado, elementos como o irídio são mais abundantes nas camadas interiores. A este material geológico original submetido ao processo de diferenciação, somam-se materiais de origem cósmica depositados sobre a superfície terrestre por centenas de meteoritos e micrometeoritos que bombardeiam a Terra todos os dias desde os primórdios. Uma das áreas de interesse em Cosmoquímica é a determinação destes elementos de origem cósmica.

Em particular, há uma interessante hipótese que relaciona um fenômeno global de ocorrência de concentrações de irídio de origem cósmica acima dos valores normalmente encontrados na crosta terrestre com a grande extinção de flora e fauna ocorrida há 65 milhões de anos. Esta extinção, da qual o fato mais conhecido é o desaparecimento dos dinossauros, define o fim do período geológico Cretáceo e o início do Terciário. Baseado nesta evidência física direta, ao contrário das evidências indiretas de outras hipóteses, teoriza-se que as concentrações anômalas de irídio são provenientes do material ejetado de um meteorito ao colidir com a Terra. Estas anomalias já foram encontradas na interface Cretáceo/Terciário em vários locais do globo terrestre, a grande maioria dos locais analisados no Hemisfério Norte e um número reduzido no Hemisfério Sul.

A técnica usual para determinação dos elementos cósmicos é a análise por ativação da amostra com nêutrons, que é a técnica utilizada neste trabalho. A análise por ativação (A.A.) é um método analítico baseado na produção e na medida de radioatividade induzida em amostras mediante bombardeio com partículas nucleares (nêutrons e partículas carregadas) ou com fótons. No caso de análise por ativação neutrônica (A.A.N.) as partículas nucleares utilizadas para o bombardeio são os nêutrons de uma fonte apropriada, tal como um reator nuclear, um gerador de nêutrons ou uma simples fonte de laboratório. Restringe-se, neste trabalho, à A.A.N. com nêutrons produzidos no reator nuclear do IPEN-CNEN/SP. Quando é necessário efetuar uma separação química da amostra para eliminar elementos químicos que podem interferir nos fotopicos dos elementos de interesse, tem-se a análise por ativação neutrônica radioquímica (A.A.N.R.), caso contrário tem-se a análise por ativação neutrônica instrumental (A.A.N.I.). Esta técnica de A.A.N. tem vários parâmetros a serem determinados, os quais variam com o elemento químico em estudo, com a constituição da rocha analisada e com a concentração do elemento químico na amostra. Entre esses parâmetros estão a massa da amostra a ser irradiada, se é necessário, e qual a separação química mais conveniente, o tempo de irradiação, o tempo de decaimento e o tempo de contagem.

O objetivo deste trabalho é a determinação destes parâmetros, ou seja, a implantação de uma metodologia até então não disponível no Brasil para determinação do elemento-traço irídio em rochas sedimentares.

No início deste trabalho, tinha-se a impressão de que as concentrações de irídio seriam rápida e facilmente determinadas por A.A.N.I., conforme sugerido em vários dos artigos consultados. No entanto, observou-se experimentalmente que esta técnica não é de aplicação tão fácil e imediata para amostras com concentrações inferiores a 5 partes por bilhão, que é o caso das rochas sedimentares disponíveis, partindo-se então, para o desenvolvimento de um método de A.A.N.R. paralelamente ao de A.A.N.I.. Na A.A.N.R. analisa-se em particular, neste trabalho, o fotopico de energia de 328 keV do irídio ^{194}Ir que tem 19,15 horas de

meia-vida, devido ser este o fotopico mais intenso desse isótopo. Por outro lado, o fotopico de maior interesse nesta A.A.N.I. é o de 468 keV do isótopo ^{192}Ir com meia-vida de 74,3 dias, devido ao fato de não haver interferência de outros elementos neste fotopico.

Em adendo à implantação desta metodologia, obtêm-se dados preliminares de concentração de irídio em amostras de rochas sedimentares coletadas no território nacional, mais especificamente na Bacia de Campos da plataforma continental do Rio de Janeiro.

Apresenta-se, no Capítulo 2, como se faz a análise por ativação neutrônica e a teoria envolvida nela, além das prováveis fontes de erros sistemáticos.

No Capítulo 3, descreve-se o procedimento experimental tanto da A.A.N.I. quanto da A.A.N.R.. Esta descrição envolve o tratamento efetuado em amostras de rochas sedimentares e nos padrões geológicos W-1 e PCC-1 do U.S.G.S., antes e após a irradiação. Descreve-se, também, a preparação de padrões sintéticos.

No Capítulo 4, descreve-se a seqüência da implantação dos métodos de análises radioquímica e instrumental, em particular os problemas enfrentados e os resultados obtidos. Neste capítulo deve-se levar em consideração que ambos os métodos de análise foram implantados juntamente com a aplicação destes métodos em rochas sedimentares.

A seguir, no Capítulo 5, apresenta-se um levantamento bibliográfico da hipótese do impacto de meteorito na época da transição geológica Cretáceo/Terciário.

No Capítulo 6, descreve-se a coleta dos sedimentos no testemunho de sondagem extraído da Bacia de Campos, assim como uma análise visual da geologia destas rochas sedimentares. Incluem-se também os resultados preliminares de concentrações de irídio obtidos nestas amostras aplicando a análise por ativação neutrônica instrumental.

No Capítulo 7, apresentam-se sugestões para futuros trabalhos, como decorrência dos métodos implantados.

CAPÍTULO 2

A ANÁLISE POR ATIVAÇÃO NEUTRÔNICA

2.1 - A TÉCNICA DE ANÁLISE POR ATIVAÇÃO NEUTRÔNICA

A análise por ativação neutrônica (A.A.N.) é executada em várias etapas, descritas a seguir e esquematizadas na Figura 2.1.

A etapa de preparação compreende:

- a preparação da amostra: se for líquido, seca-se a amostra em pequeno papel de filtro ou coloca-se o líquido em ampolas de quartzo de alta pureza. Se for sólido, deve-se lavar, moer, pulverizar, homogeneizar, pesar pequenas massas do material (de mg a g) e acondicionar em papel alumínio de alta pureza, envelope ou cápsula de polietileno; a moagem da amostra deve ser feita utilizando moinho ou almofariz não-metálicos para evitar contaminação;

- a acomodação da amostra no recipiente de irradiação: os mais usados são recipientes de alumínio, aço inoxidável ou polietileno;

- a escolha do tempo de irradiação, que depende da meia-vida do isótopo do elemento que se quer medir e dos outros elementos presentes na amostra.

A etapa seguinte compreende a irradiação da amostra e a determinação do tempo de decaimento, que depende da meia-vida do isótopo do elemento que se quer medir.

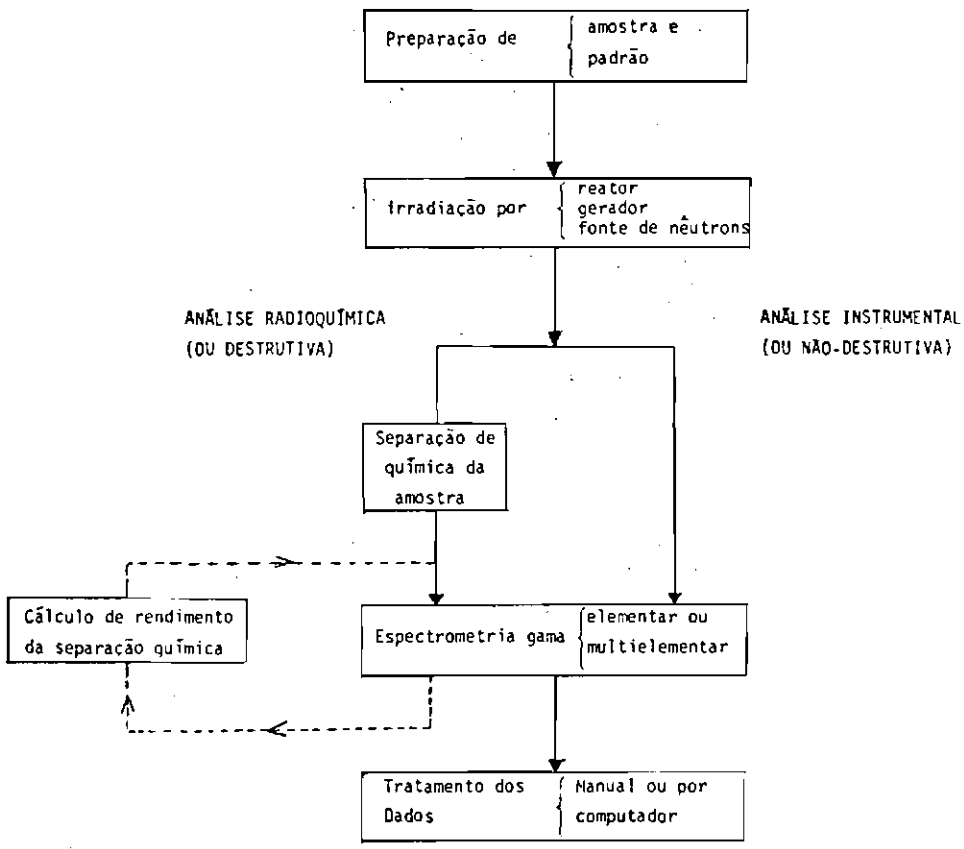


Fig. 2.1 - Esquema diagramático das etapas de análise por ativação neutrônica.

Em seguida, têm-se duas possibilidades: a análise instrumental ou não-destrutiva (A.A.N.I.) e a análise radioquímica ou destrutiva (A.A.N.R.). Na análise instrumental, a amostra irradiada é levada a um detector de radiação gama para determinação do espectro contagem x canal. Na análise radioquímica, antes de levar a amostra para um detector gama, submete-a a uma separação química, cuja finalidade é eliminar picos de energias interferentes que encobrem parcial ou totalmente os picos de interesse.

Com a obtenção do espectro contagem x canal, parte-se para o tratamento destes dados, que tanto pode ser manual quanto por computador. Inicialmente, transforma-se o espectro em energia x contagem através da curva de calibração obtida com fontes radioativas conhecidas. Para identificar as energias dos picos dos elementos, utilizam-se tabelas detalhadas (Adams and Dams, 1969; Bowman and MacMurdo, 1974). Em seguida, aplica-se um método matemático para determinar a atividade medida nos picos. De posse da atividade medida, determina-se a massa do elemento na amostra através da Equação a seguir, demonstrada no Apêndice A:

$$A = \frac{6{,}02 \times 10^{23}\ m\ f\ \emptyset\ \sigma}{M}\ (1 - e^{-\lambda t}), \qquad (2.1)$$

onde:

A = atividade medida pelo detector, em desintegrações por segundo;

m = massa do elemento (g);

$\emptyset$ = fluxo de nêutrons que bombardeiam a amostra, em $cm^{-2}.s^{-1}$;

f = abundância isotópica fracionária do nuclídeo alvo;

M = mol do elemento;

t = tempo de irradiação;

λ = constante de decaimento (unidade inversa do tempo de irradiação).

σ = secção de choque para nêutrons, em cm^2;

A concentração do elemento na amostra pode ser obtida dividindo a massa do elemento pela massa da amostra.

No entanto, devido à existência de erro nos parâmetros tabelados (σ, f e λ), à variação do fluxo de nêutrons do reator durante a irradiação e ao erro no tempo de irradiação e nos aparelhos eletrônicos, normalmente não se utiliza este método absoluto de determinação da massa do elemento. Procede-se: irradia-se simultaneamente um padrão de mesmo estado físico da amostra (sólido, líquido ou gasoso); o mais próximo possível (no mesmo recipiente) da amostra para minimizar a variação no fluxo de nêutrons recebido por ambos, e utiliza-se a expressão:

$$\frac{A_{amostra}}{A_{padrão}} = \frac{m_{amostra}}{m_{padrão}} \qquad (2.2)$$

Esta expressão é obtida dividindo a Equação 2.1 para a amostra pela respectiva equação para o padrão, considerando que os outros parâmetros que não aparecem na Expressão 2.2 são os mesmos para a amostra e para o padrão.

O padrão utilizado é uma substância onde as concentrações dos elementos químicos são bem conhecidas, podendo ser padrão geológico (uma amostra de rocha cujas concentrações elementares foram previamente estabelecidas por diversos laboratórios internacionais e nacionais), padrão sintético (vide Secção 3.4 para maiores detalhes), etc.

Se for o caso de A.A.N.R., determina-se o rendimento da separação química.

A A.A.N. tem várias vantagens em relação aos outros métodos analíticos. Utilizando pequena massa (mg) de amostra, que muitas vezes é cara e/ou dispõe-se de pouca quantidade, conseguem-se determinações de concentrações da ordem de ppb. A A.A.N. pode ser um método não-destrutivo e não apresenta problemas de contaminação da amostra após

a irradiação. Por outro lado, a A.A.N. é um método caro, pois necessita de uma fonte de nêutrons tal como um reator nuclear, e não se consegue informação quanto ao estado químico do elemento na amostra (por exemplo, não se consegue determinar se o Na detectado numa amostra está na forma de Na_2CO_3 ou $NaNO_3$). Além disso, não são todos elementos que se consegue ativar e medir por espectrometria gama.

2.2 - A TEORIA DA ANÁLISE POR ATIVAÇÃO NEUTRÔNICA

2.2.1 - O NÊUTRON

O nêutron, uma partícula elementar constituinte do núcleo dos átomos junto com os prótons, é o principal protagonista da A.A.N..

O nêutron é uma partícula sem carga, o que confere propriedades especiais em relação às partículas providas de carga. O nêutron não é acelerado por campos elétricos ou magnéticos, não pode causar diretamente a ionização de átomos ou moléculas e não é afetado pelas forças de Coulomb quando se aproxima dos núcleos atômicos, o que favorece a ativação destes núcleos.

O nêutron é uma partícula que não pode existir isolada. No vácuo ele se desintegra com período radioativo de 12,5 minutos de acordo com a equação:

$$n \rightarrow p + e + \nu,$$

onde ν é o neutrino, com massa de repouso igual a zero; e é o elétron e p o próton. Não existem, na prática, segundo Travesi (1975), nêutrons livres o tempo suficiente para ocorrer esta desintegração, já que são rapidamente absorvidos pelos átomos dos materiais que os rodeiam em tempos inferiores a um microssegundo. Os princípios da ativação neutrônica estão baseados nesta interação dos nêutrons com a matéria, onde a energia cinética dos nêutrons (Tabela 2.1) e o tipo de material bombardeado desempenham um papel muito importante.

TABELA 2.1

CLASSIFICAÇÃO DOS NÊUTRONS SEGUNDO SUA ENERGIA

NÊUTRONS	ENERGIA OU LIMITES DE ENERGIA
têrmicos	0,025 eV
epitêrmicos	0,2 eV
cãdmicos	0,4 eV
epicãdmicos	1 - 10 eV
de ressonãmica	10 - 500 eV
mêdios	500 eV - 0,5 MeV
rãpidos	0,5 - 20 MeV
ultra-rãpidos	> 20 MeV

FONTE: Travesi (1975).

2.2.2 - O REATOR NUCLEAR COMO FONTE DE NÊUTRONS

O reator nuclear baseia-se na fissão nuclear de certos átomos pesados, chamados materiais físseis, suscetíveis de uma reação nuclear. Nesta reação se produz, em média, 2-3 nêutrons por nuclídeo fissionado, que por sua vez produzem novas fissões capazes de produzir uma reação em cadeia. Esta reação em cadeia, quando convenientemente controlada, mantêm o reator nuclear em funcionamento, com um alto fluxo de nêutrons que podem ser utilizados na irradiação de amostras.

O material físsel com nêutrons térmicos mais importante existente na natureza é o ^{235}U, que tem abundância isotópica de 0,72%. Tanto o urânio natural quanto o enriquecido artificialmente em ^{235}U são empregados nos reatores como combustíveis nucleares. O processo de fissão nuclear pode ser tratado como segue: um nuclídeo físsel ao ser bombardeado por nêutrons sofre um processo de captura de nêutrons, produzindo um núcleo composto, que imediatamente se fissiona ou se parte em dois núcleos pesados de massa aproximadamente igual à metade da massa total, e libera k nêutros, de acordo com a equação:

$$^{235}U + {}^{1}n \rightarrow (^{236}U) \rightarrow Z_1^A + Z_1^B + k\,{}^{1}n + Q;$$

esta reação é exotérmica ($Q \cong 200$ MeV) e os núcleos Z_1 e Z_2 são chamados produtos de fissão.

De acordo com o uso a que se destinam, os reatores classificam-se em:

- reatores de potência: produção de energia elétrica;
- reatores de pesquisa: experimentação em física e química nucleares e produção de radioisótopos;
- reatores de ensaios de materiais: estudo dos materiais de construção de reatores;

- reatores de ensino: propósitos pedagógicos;

- reatores experimentais: provas e comprovação de novos desenhos e tipos de reatores;

- reatores reprodutores: produção de materiais fissionáveis, mediante as reações nucleares (n, gama).

No entanto, a maioria dos reatores podem ser classificados em dois ou mais dos tipos acima. Em A.A.N., os mais importantes são os de pesquisa e de ensaios de materiais, tendo em vista o alto fluxo de nêutrons e a disponibilidade deste fluxo em dispositivos de irradiação adequados para conter amostras.

No Brasil, o reator mais adequado atualmente para A.A.N. é o utilizado neste trabalho, o do IPEN-CNEN/SP, dedivo ao alto fluxo de nêutrons disponível (10^{13} nêutrons $cm^{-2}.s^{-1}$).

2.2.3 - TEORIA DA ESPECTROMETRIA GAMA

A determinação da quantidade, energia e tipo da radioatividade é feita através de detectores de radiação, onde a interação radiação-detector é transformada em um sinal elétrico. Os detectores mais usados são os detectores a gás (Geiger-Müller e câmara de ionização), os cintiladores (orgânicos ou inorgânicos) e os detectores semicondutores.

Os detectores semicondutores são os de mais alta resolução. Semicondutores são sólidos que, teoricamente, à temperatura de $0^{o}K$, são isolantes perfeitos, mas que, com a elevação da temperatura, tornam-se mais condutores, devendo por isso operar a baixas temperaturas (temperatura do nitrogênio líquido $-196^{o}C$). O comportamento dos semicondutores pode ser entendido a partir da teoria de bandas de energia.

Um fóton quando interage com a matéria pode ceder total ou parcialmente sua energia ao detector mediante processos distintos, únicos e individuais: efeito fotoelétrico, efeito Compton e produção de

pares. No efeito fotoelétrico, o fóton cede totalmente sua energia aos átomos do cristal. No efeito Compton, o fóton incidente sofre um choque elástico com um elétron livre do cristal, cedendo parcialmente sua energia ao elétron. O processo de produção de pares ocorre unicamente em presença de matéria quando a energia do fóton incidente é superior a 1,02 MeV, que é a energia equivalente à massa de repouso do par elétron-pósitron.

Na forma dos espectros gama intervêm muitos fatores, tais como a energia da radiação, o tamanho do cristal, materiais que rodeiam o detector, especialmente a blindagem, tipo de radiações distintas dos fótons emitidos pela amostra, etc.

Na Figura 2.2 apresenta-se o diagrama de bloco do equipamento eletrônico associado ao detector, utilizado no INPE. A fonte de alta tensão necessária para um bom funcionamento do detector não deve apresentar flutuações superiores a 1% para variações de 10% da rede de energia elétrica. O sinal elétrico produzido pelo detector é da ordem de mV, necessitando de amplificação a fim de que possa ser transportado até o amplificador sem acréscimo apreciável do ruído eletrônico. Essa amplificação é feita pelo pré-amplificador. Nos amplificadores, eleva-se a tensão dos pulsos até centenas de mV a Volts. No analisador multicanal, os pulsos são analisados e contados e, através de formatação conveniente na interface, o espectro é transferido para o computador. Neste último, o espectro é tratado matematicamente para determinação das áreas dos picos.

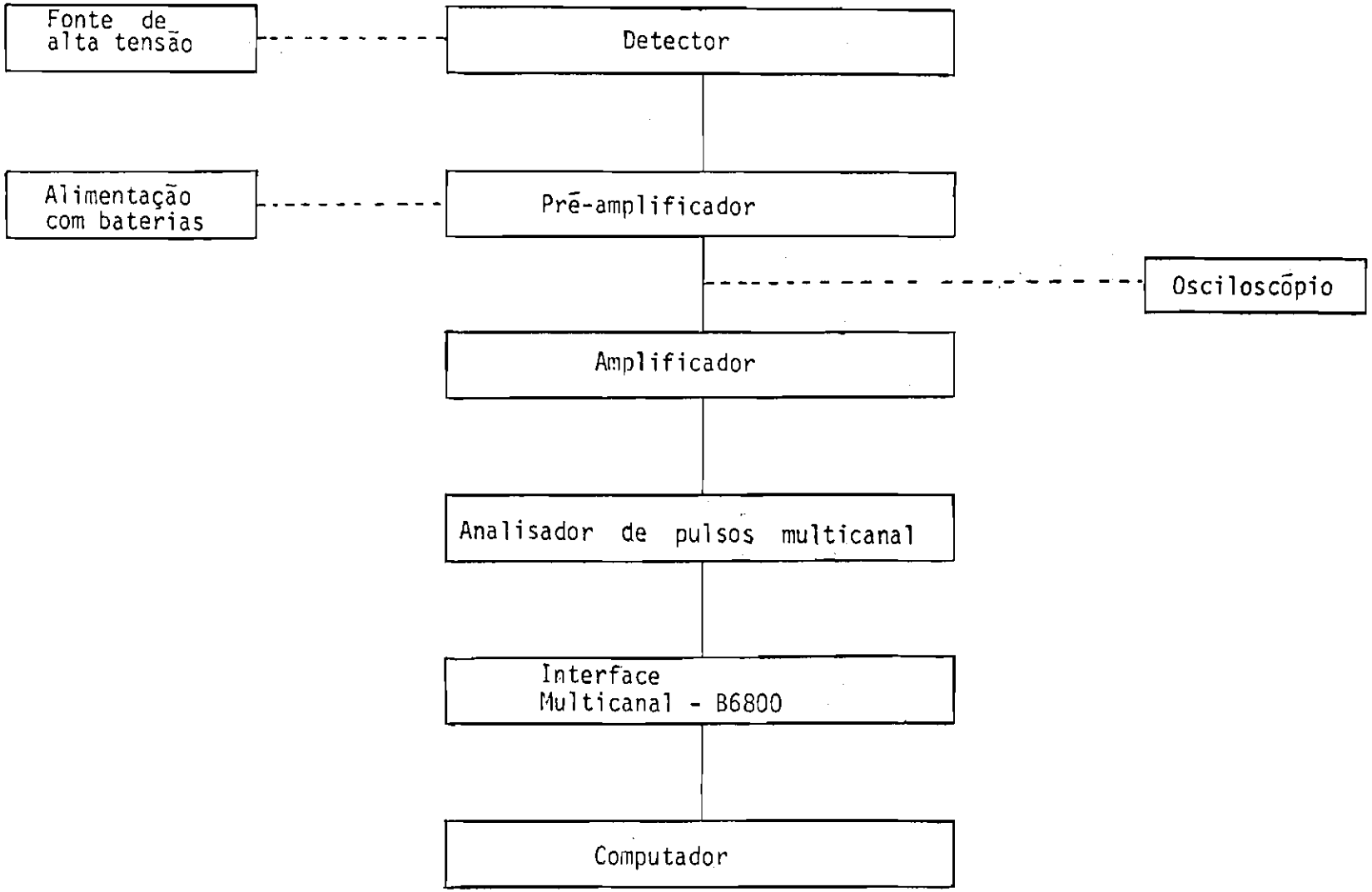


Fig. 2.2 - Diagrama de bloco do equipamento eletrônico utilizado no INPE.

2.3 - FONTES DE ERROS

Ao lidar com elementos em baixíssimas concentrações, como é o caso da A.A.N., deve-se levar em consideração erros sistemáticos (Tabela 2.2) que podem originar discrepâncias de mais de uma ordem de magnitude. A seguir, detalham-se alguns deles.

Adsorção é a incorporação de um soluto a uma fase sólida. Em radioquímica, um dos aspectos deste fenômeno é a incorporação do material radioativo na superfície do material ao qual é posto em contato, tal como béquer, bagueta, etc.. Quanto menor a concentração do elemento, maior a perda por adsorção. A quantidade adsorvida depende do elemento, seu estado de valência e concentração; da composição da solução, do valor do pH, tipo, valência e concentração de outros elementos; do recipiente e seu material, composição e pureza do material, dimensão e constituição da superfície, procedimentos de limpeza e pré-tratamento; do tempo de adsorção e da temperatura.

O problema de perdas por volatização torna-se mais importante à medida que são empregados métodos de dissolução e ataque a altas temperaturas.

A fim de eliminar, ou mesmo reduzir, as perdas por adsorção e volatilização, utiliza-se a técnica de adição de carregador. Esta técnica consiste em acrescentar um elemento que tem as mesmas propriedades químicas do material radioativo em baixa concentração. Esse elemento que se acrescenta (normalmente é um isótopo do mesmo elemento que se quer medir mas não-radioativo) é chamado carregador.

Outros fenômenos podem ocorrer que dificultam a A.A.N., tais como existência de fotopicos interferentes (interferência de raios gama de mesma energia) e ocorrência de reações interferentes (por exemplo, obtém-se $^{56}Mn^*$ (* significa radioativo) tanto pela reação ^{56}Mn (n, gama) $^{56}Mn^*$ quanto pela reação ^{56}Fe (n,p)$^{56}Mn^*$).

TABELA 2.2

CAUSAS DE ERROS SISTEMÁTICOS

1. Amostragem, transporte, armazenamento, desintegração, peneiramento, homogeneização e lavagem impróprios da amostra.
2. Contaminação: superfície dos instrumentos (pinça, bagueta, etc) e dos recipientes (bêquer, cadinho etc), reagentes, substâncias auxiliares, ar do laboratório.
3. Adsorção: superfície dos instrumentos e recipientes, interfaces (filtragem, coprecipitação etc).
4. Volatilização de elementos e de compostos.
5. Reações químicas: mudanças de valência dos íons, troca iônica, formação de compostos complexos, formação de compostos voláteis e não-voláteis.
6. Inteferência no sinal: efeitos da matriz, empilhamento de sinais, ruído de fundo, perdas de resolução.
7: Calibração e avaliação incorretas: padrões incorretos, soluções padrão instáveis, erros durante medições, calibração falsa, extrapolações indevidas, deriva em energia etc.

FONTE: Tschöpel e Tölg (1982).

Essas fontes de erro são discutidas mais pormenorizadamente por Tschöpel e Tölg (1982), Gibson e Jagam (1980), Frey (1980), De Soete et alii (1972), Das et alii (1979), Chou (1980), Travesi (1975) e Atalla (1978), entre outros.

CAPITULO 3

PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

3.1 - TRATAMENTO DAS AMOSTRAS ANTERIOR À IRRADIAÇÃO

3.1.1 - PULVERIZAÇÃO

As amostras de sedimentos, após levadas ao laboratório da Divisão de Radioquímica do Instituto de Pesquisas Energéticas Nucleares do Conselho Nacional de Energia Nuclear IPEN-CNEN/SP, em São Paulo, foram pulverizadas, conforme descrito a seguir:

- moagem grossa: utilizando um martelo, moeu-se uma parte da amostra (não se moeu toda a amostra para haver possibilidade de repetição da moagem, caso houvesse necessidade).

- colocação da amostra no almofariz de ágata e moagem fina com pistilo de ágata até passar na peneira de aço inoxidável ABNT - 140 (# 0,105 mm ou Tyler-150);

- homogeneização da amostra moída e colocação em recipiente devidamente identificado. Os padrões geológicos não necessitam de pulverização por já se encontrarem neste estado.

3.1.2 - PREPARAÇÃO PARA IRRADIAÇÃO

As amostras de sedimentos e dos padrões geológicos foram preparadas para irradiação como descrito a seguir:

- pesagem em balança analítica (± 0,05 miligramas);

- colocação da amostra e do padrão bem próximos um ao outro em papel de alumínio e acondicionamento na cápsula de irradiação feita de alumínio ("coelhinho");

- encaminhamento para irradiação.

Note-se que, de acordo com a quantidade de material a ser irradiado e com o tempo de irradiação, o invólucro utilizado no acondicionamento da amostra pode ser de plástico comum, de papel alumínio ou cápsula de polietileno. No entanto, devido à existência de impurezas no papel alumínio, a utilização deste requer transferência do material irradiado para um invólucro não-irradiado, sob pena de haver interferência das impurezas presentes no papel alumínio, elevando também o tempo morto do equipamento eletrônico utilizado.

3.2 - TRATAMENTO DAS AMOSTRAS POSTERIOR À IRRADIAÇÃO

Após liberados pelo serviço de Proteção Radiológica do IPEN, os materiais irradiados têm destinos diferentes, dependendo se forem submetidos à A.A.N.I. ou à A.A.N.R.. No caso de A.A.N.I., os materiais foram transferidos do papel alumínio de irradiação para cápsulas de polietileno não-irradiadas, sendo submetidas em seguida a espectrômetro gama. No caso de A.A.N.R., fez-se separação química em cada amostra, antes de serem submetidas ao espectrômetro. Após determinado tempo de decaimento, determina-se o rendimento da separação química.

3.2.1 - SEPARAÇÃO QUÍMICA

A separação química utilizada baseia-se no método de coprecipitação dos metais nobre com telúrio (Stockmann, 1983) esquematizada na Figura 3.1, cuja adaptação para as condições do presente trabalho é descrita a seguir.

Em cadinho de níquel, evaporar (em banho de areia) 500 lambda (1 lambda = 10^{-3} mL) de solução de irídio de concentração igual a 0,12 mg/mL ou seja, secar o carregador. Acrescentar, na seqüência, 3 pastilhas de NaOH (aproximadamente 5 gramas), 3 g de Na_2O_2, a amostra irradiada e mais 3 g de Na_2O_2, de forma a ficar a amostra entre duas camadas de peróxido de sódio para aumentar a eficiência da fusão. Homogeneizar com bagueta de vidro. Fundir 20 minutos, contados a partir do instante em que o conteúdo vira líquido. Durante a fusão, homogeneizar

o líquido, agitando o cadinho e, quando se usar tampa, destampar o cadinho de vez em quando para evitar acúmulo de gases liberados durante a fusão. Após esse tempo, deixar o cadinho esfriar no ambiente. Transportar o conteúdo para um béquer de 300 - 400 mL com auxílio de 60 mL de água deionizada: deixar por um tempo a água no cadinho que, em seguida, é raspado com bagueta de vidro (para facilitar a limpeza, jogar água no cadinho e deixar aquecer na chapa). Lavar o cadinho com 35 mL de HCl 8M e adicionar este ácido ao béquer. Acrescentar 15 mL de HCl concentrado ao béquer: ir acrescentando aos poucos e homogeneizando, até não haver mais reação ao colocar HCl. Ferver a solução por 10 minutos numa chapa térmica com tela para quebrar o peróxido e ficar livre de sedimentos não dissolvidos e/ou de óxidos de Ni provenientes do cadinho. Após esse tempo, com a solução fervendo, adicionar-se 2,5 mL de solução de Te de concentração 1 mg/mL e 15mL de solução $SnCl_2$ 1M. Nessa etapa, ocorre a formação de uma nuvem preta de Te metálico na solução, revelando o início da precipitação. Ferver por mais 5 minutos para coagular o precipitado, durante os quais a solução fica verde-claro e há deposição de sal solúvel em água no fundo do béquer. Acrescentar em seguida 1,5 mL da solução de Te e ferver por mais 5 minutos. O sal que se forma é dissolvido acrescentando água ao béquer. O precipitado de Te é aquecido e passado em papel de filtro Whatman nº 41, Ahsless, com auxílio de HCl 1M quente (evaporando), que serve também para lavar os materiais utilizados e evitar maiores perdas de amostras. O papel de filtro é secado em infravermelho, dobrado, selado num invólucro plástico, fixado num recipiente de contagem e levado ao espectrômetro gama para contagem.

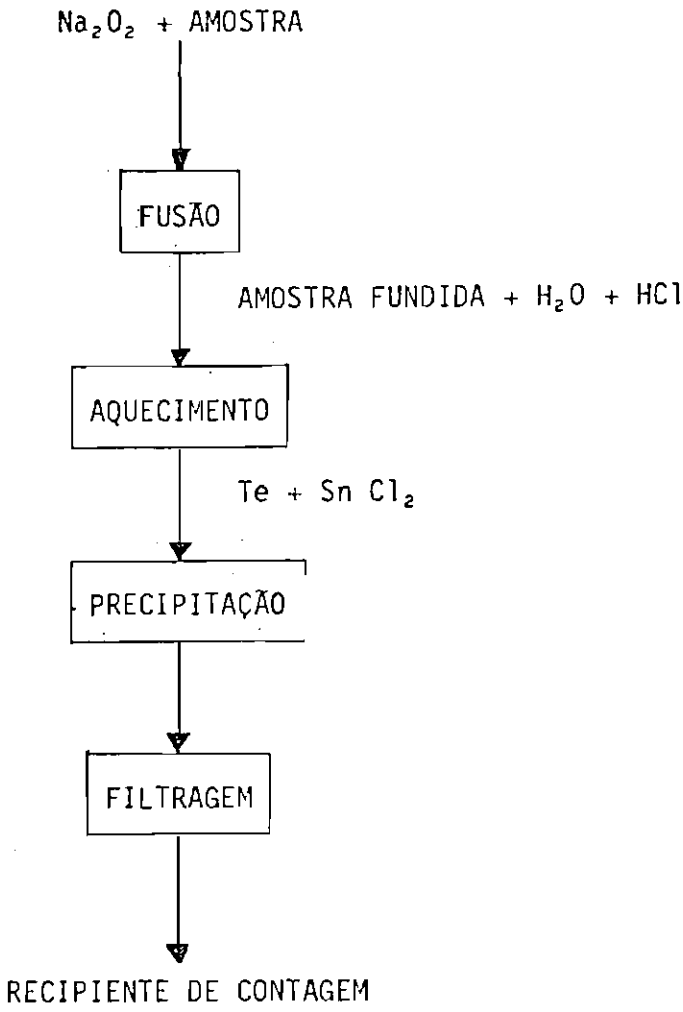


Fig. 3.1 - Diagrama de bloco da separação química.

3.2.2 - CÁLCULO DE RENDIMENTO DA SEPARAÇÃO QUÍMICA

Após a contagem no espectrômetro gama, deve-se determinar o rendimento da separação química das amostras submetidas à A.A.N.R., a fim de corrigir a atividade medida. Para determinar o rendimento da separação química de determinada amostra, deve-se aguardar o tempo suficiente para os fotópicos de interesse ativados na amostra decaírem, no mínimo, 10 meias-vidas. Após este tempo, irradiam-se a amostra separada quimicamente e um padrão sintético não-irradiado durante 15 a 30 minutos em fluxo térmico de 10^{11} nêoutrons.$cm^{-2}.s^{-1}$. Depois de 1 hora de decaimento, faz-se a contagem dos raios gama da amostra e do padrão sintético, durante 1 a 2 horas. Com estas atividades medidas determina-se, pela Equação 2.1, a massa de irídio contida na amostra separada quimicamente. Comparando esta massa com a utilizada como carregador na separação química, tem-se o rendimento.

3.3 - OBTENÇÃO E TRATAMENTO DE ESPECTROS GAMA

Na Tabela 3.1 apresentam-se as características básicas dos sistemas eletrônicos utilizados no IPEN e no INPE para obtenção dos espectros gama. No IPEN, o sistema I possui um microcomputador acoplado, que permite tanto obtenção de espectro tratado quanto obtenção de canal x contagem em fita de teletipo ou em fita de uma impressora acoplada. O sistema II possui uma vantagem sobre o I: pode-se gravar o espectro em disquetes para utilização posterior. No INPE, o espectro é gravado em disco no computador Burroughs 6800. Por outro lado, o programa de tratamento do espectro canal x contagem é diferente em cada sistema. No sistema I utiliza-se o programa FALA em linguagem BASIC desenvolvido para o minicomputador HP2100. Este programa age como um alisador do espectro com quantos canais se queira e determina os picos de acordo com a largura à meia-altura escolhida. O programa utilizado no sistema II é o GeliGam em Linguagem ORACL desenvolvido pela ORTEC para o PDP 11/04 da DIGITAL. Este programa estuda o espectro através da determinação de um possível triângulo como represnetação do fotopico. No sistema III, os espectros são, inicialmente, submetidos a um programa que determina

grosseiramente os picos encontrados. Nestes picos aplica-se o programa HYPERMET (Costa, 1980) para determinação precisa do pico na região escolhida.

TABELA 3.1

CARACTERÍSTICAS BÁSICAS DOS SISTEMAS ELETRÔNICOS UTILIZADOS NO IPEN E NO INPE

Instituto		IPEN		INPE
Sistema		I	II	III
Detector	cristal	Ge (Li)	Ge (Li)	Ge (Li)
	marca	ORTEC modelo 8001-0521 série 12-849	ORTEC modelo 8001-1521 W série 17-3491	fabricado em laboratório francês
	volume do cristal (cm^3)	~ 30	~ 30	44
Pré-amplificador		ORTEC 120-4	ORTEC 120-4	CANBERRA 2001
Amplificador		ORTEC 451	ORTEC 440 A	ORTEC 472 A
Analisador multicanal	marca	Hewlett-Packard 5410 A	ORTEC 6240 A	Tracor Northern TN - 1710
	nº de canais	4096	4096	8192
Curva típica de calibração (E em keV, N = canal)		$E = 0,5\ N + 13,4$	$E = 0,5\ N - 0,5\ N^2 - 4,2$	$E = 0,18\ N - 9,5$
Conversão aproximada (keV / canal)		0,5	0,5	0,18
Resolução aproximada (keV)		2,5	2,6 - 2,7	2,7

3.4 - PREPARAÇÃO DE PADRÕES SINTÉTICOS

Devido à escassez de padrões geológicos no País, freqüentemente parte-se para utilização de padrões sintéticos, cuja preparação é descrita a seguir.

Pesa-se uma massa do elemento que se quer fazer o padrão sintético. Esta massa é previamente calculada para obter a concentração desejada. Coloca-se a massa num béquer e acrescenta-se um solvente do elemento, que é evaporado quase completamente com o auxílio de uma chapa térmica. Após sucessivas evaporações quase completas, acrescenta-se solvente ao béquer e coloca-se a solução em um balão volumétrico com ácido clorídrico concentrado (ou HNO_3 concentrado), tornando a solução bastante ácida. Com água deionizada e destilada, completa-se o volume do balão volumétrico e agita-se o balão para homogeneizar a solução. Esta é a denominada solução-estoque.

Para preparar a solução-estoque de irídio, parte-se do $IrCl_4$, que é facilmente dissolvido por água.

A partir da solução-estoque, pode-se preparar soluções mais diluídas. Jogando com volumes diferentes da solução-estoque e de balões volumétricos conseguem-se soluções com diversas concentrações. De posse destas soluções, parte-se para pipetá-las em papel de filtro ou em sílica.

Nota-se que três procedimentos básicos são executados para evitar adsorção: o elemento dissolvido é mantido em solução ácida, as soluções são mantidas em geladeira e agita-se bem o balão volumétrico antes de utilizar as soluções. Como se trabalha com baixíssimas concentrações, evitar a adsorção é de fundamental importância.

CAPÍTULO 4

RESULTADOS OBTIDOS NO DESENVOLVIMENTO DOS MÉTODOS

4.1 - ANÁLISE POR ATIVAÇÃO NEUTRÔNICA RADIOQUÍMICA

4.1.1 - DESENVOLVIMENTO DO MÉTODO

A A.A.N.R. começou com uma avaliação qualitativa da dissolução das amostras. Utilizando ácido nítrico, algumas gotas de ácido sulfúrico e ácido fluorídrico, demorou-se aproximadamente 3 horas para dissolver de 50 a 100 mg de amostra, utilizando cadinho de ferro. Para análise quantitativa, dissolveram-se duas amostras com 2 mL de ácido nítrico, 2 mL de ácido fluorídrico e 4 gotas de ácido perclórico, procedimento executado duas vezes. Observou-se a redução da massa em 33% e 25%. Irradiaram-se, então, 2 amostras de sedimento e 2 padrões geológicos PCC-1, durante 40 horas em fluxo epitérmico de 10^{13} nêutrons.$cm^{-2}.s^{-1}$, que, em seguida, foram dissolvidos com ácidos nítrico, fluorídrico e perclórico, e submetidos à espectrometria gama. O único resultado positivo foi o aparecimento do fotopico 468 keV do irídio em um dos sedimentos, contado com 52 dias de decaimento: 0,92 (±0,63) contagens por minuto (a propagação de erros foi feita segundo Mafra, 1973). No entanto, este método de separação química não é conveniente para este trabalho de determinação de irídio, dado o longo tempo de execução da dissolução (3 horas), a baixa porcentagem de redução da massa da amostra após a dissolução (29,0% em média), o longo tempo de decaimento necessário para medir o fotopico de 468 keV (em torno de 50 dias), e a alta porcentagem de erro na atividade medida (69%).

Assim, efetuou-se uma ampla pesquisa bibliográfica[1] dos métodos de separação química do irídio, dada à não-disponibilidade de um método já conhecido e dominado no âmbito nacional. Levando em consideração os vários fatores em jogo, tais como: equipamento e materiais de laboratório disponíveis e prazo de execução, optou-se pelo método da coprecipitação dos metais nobres com o telúrio (Stockmann, 1983).

Verificou-se inicialmente a possibilidade de utilização deste método com uma análise qualitativa da dissolução pelo peróxido de sódio, em duas amostras de sedimentos e uma de PCC-1. Utilizou-se cadinho de ferro. Diante de resultado positivo para esta dissolução, prepararam-se duas amostras de sedimentos e uma de PCC-1, que foram irradiadas por 30 minutos em fluxo térmico de 10^{11} nêutrons.$cm^{-2}.s^{-1}$. A separação química foi feita em cadinho de ferro, sendo o padrão sintético carregado com 35 nanogramas de irídio. Após 18 horas de decaimento, as 3 amostras apresentaram fotopicos do isótopo ^{194}Ir de meia-vida curta (19,15 horas). No entanto, não se observaram os fotopicos de ouro, paládio e platina previstos pelo método, provavelmente porque não se colocaram os carregadores convenientes destes elementos. Com duas amostras de sedimento, treinou-se a separação química e determinou-se o rendimento delas, obtendo-se uma média de 39,6 (±2,2)%.

Prepararam-se 300 mg de sedimento e um padrão sintético com 62,7 ng de irídio. Antes da irradiação de 30 minutos, foi feita a separação química da amostra em cadinho de níquel revestido com resina orgânica, na tentativa de aumentar o rendimento da separação (Stockmann, 1983, menciona um rendimento de 60% para o irídio). Obteve-se rendimen

---

[1] *Parry, 1980 e 1982; Sundberg e Boynton, 1977; Barker Jr. e Anders, 1968; Crocket e Kuo, 1979; Mueller, 1977; Maleszewska e Dybczynski, 1976; Agiorgitis, 1978; Samadi e Fedoroff, 1978; Govaerts et alii, 1975a e 1975b; Gijbels e Govaerts, 1973; Müller et alii, 1971; Ganapathy e Brownlee, 1979; Foerster e Goerner, 1975; May et alii, 1978; Keays et alii, 1974; Sawant e Haldar, 1981; Greenland, 1971; Veriovkin e Gilbert, 1977; Derdoegh et alii, 1976; Gilbert e Veriovkin, 1976; Kimura, 1983; Crocket et alii, 1968.*

to de apenas 40,7 (±1,5)%. Tomando 300 mg de amostra não-irradiadas, efetuou-se a separação química com algumas modificações. Na hora da filtragem do precipitado, houve formação de um sólido branco, posteriormente identificado como sal solúvel em água.

Dominada definitivamente a separação química, irradiaram-se amostras durante 4 horas em fluxo de 10^{13} nêutrons.$cm^{-2}.s^{-1}$. Após 38,3 horas de decaimento, obtiveram-se fotopicos de Ir e muitos outros elementos, principalmente Terras Raras. No entanto, desconfiou-se da interferência do lantânio no fotopico de 328 keV do ^{194}Ir nas duas amostras, devido ao aparecimento do fotopico de 487 keV do ^{140}La. Medindo este fotopico após longo tempo de decaimento (195 horas), verificou-se que era realmente devido ao lantânio (meia-vida = 40,27 horas).

Devido à fácil obtenção do fotopico de 411 keV do ^{198}Au (meia-vida = 2,70 dias), surgiu a possibilidade de medir o ouro juntamente com o irídio. Testou-se esta possibilidade usando carregador de Au e Ir: irradiaram-se duas amostras de PCC-1 durante 4 horas. Nestas amostras não mais apareceu o fotopico de 487 keV do ^{140}La. Obtiveram-se as concentrações apresentadas na Tabela 4.1.

Diante deste sucesso obtido para o padrão geológico PCC-1, partiu-se para verificação do método em uma amostra de menor concentração de irídio: padrão geológico W-1. Apresentam-se os resultados obtidos na Tabela 4.2. Visto que as concentrações encontradas para o irídio estão acima do valor de literatura, tentou-se novamente a separação química em W-1. Os resultados obtidos, apresentados na Tabela 4.3, mostram que as concentrações estão na mesma ordem de grandeza dos valores tabelados na literatura, porém, são sempre superiores a eles. Após verificação de que não há interferências de outros elementos nestes fotopicos, acreditou-se que o problema não está na separação química em si, mas sim por se trabalhar no limite de detecção da aparelhagem eletrônica e/ou por estarem ocorrendo sérios problemas de perdas de irídio por adsorção na preparação dos padrões sintéticos. Ajustando uma curva de atividade A em função da massa m para as diversas amostras estudadas

até esta altura, observou-se que o resultado é sempre uma equação de reta A=a+bm, onde a e b são constantes para cada caso, porém variando de um caso para outro.

Para verificar a equação desta reta com mais pontos do que o utilizado acima (2 pontos), prepararam-se 5 padrões sintéticos com massas intercaladas entre uma amostra de W-1 e uma de PCC-1. No entanto, o padrão de menor massa apresentou atividade comparável à de um dos padrões de maior massa, além de ter ocorrido uma variação muito grande nas concentrações observadas. Estes fatos levam a crer que houve engano na preparação dos padrões sintéticos, devendo-se desconsiderá-los e, portanto, repetir as medidas.

Antes, porém, fez-se uma comparação entre os rendimentos das separações químicas de W-1 e PCC-1; para a separação de W-1, revestiu-se o cadinho com resina orgânica, enquanto para a separação de PCC-1 não se revestiu o cadinho com esta resina. Dado a obtenção de maior rendimento para PCC-1, concluiu-se que não se deve revestir o cadinho com resina, conforme sugerido na literatura.

Na nova determinação da curva A=a+bm, os padrões sintéticos foram submetidos a fluxo térmico de 10^{13} nêutrons.cm^{-2}.s^{-1} durante 4 horas. Obteve-se (Figura 4.1) que a atividade específica (atividade por unidade de massa) diminui à medida que se aumenta a massa dos padrões sintéticos, até praticamente atingir um valor assintótico. Não se deve, então, pipetar abaixo de 10 nanogramas de irídio na preparação dos padrões sintéticos. Utilizando os resultados obtidos para os 2 padrões de massa maior que 10 ng, ajustou-se uma reta para o fotopico de 328 keV do ^{194}Ir, obtendo-se a equação de reta A=0,180+0,579m, onde A é dado em contagens por segundo e m em nanogramas.

TABELA 4.1

CONCENTRAÇÕES DE OURO E IRÍDIO OBTIDAS POR A.A.N.R.
EFETUADA EM PADRÃO GEOLÓGICO PCC-1

ELEMENTO	FOTOPICO (keV)	CONCENTRAÇÃO OBTIDA (ppb)	RENDIMENTO MÉDIO DA SEPARAÇÃO (%)	CONCENTRAÇÃO CORRIGIDA (ppb)	VALORES DE LITERATURA** (ppb)
OURO	411	2,34(±0,4%)	90*	2,60 ± 0,01	0,63 a 3,4
IRÍDIO	328	2,20(±2,3%)	40,2 ± 2,7	5,4 ± 0,2	2,1 a 8,10
	468	2,96(±4,1%)		7,4 ± 0,6	

* rendimento obtido por Stockmann, 1983

** obtidos por levantamentos feitos por Stockmann (1983) e Ahmad et alii (1980).

TABELA 4.2

CONCENTRAÇÕES DE OURO E IRÍDIO OBTIDAS POR A.A.N.R. EFETUADA EM PADRÃO GEOLÓGICO W-1 PARA OS DOIS SISTEMAS ELETRÔNICOS DO IPEN

ELEMENTO	FOTOPICO (keV)	CONCENTRAÇÃO OBTIDA (ppb)		RENDIMENTO DA SEPARAÇÃO (%)	CONCENTRAÇÃO CORRIGIDA (ppb)		VALOR DE LITERATURA* (ppb)
		SISTEMA I	SISTEMA II		SISTEMA I	SISTEMA II	
OURO	411	3,11±0,03	3,65 ±0,03	65,4 ± 0,9	4,76±0,08	5,58 ± 0,08	3,6 a 5,8
IRÍDIO	328	1,47±0,27	0,62 ± 0,11	26,3 ± 0,2	5,6 ± 0,2	2,4 ± 0,4	0,18 a 2,3

* obtidos dos levantamentos feitos por Stockmann (1983) e Ahmad et alii (1980)

TABELA 4.3

CONCENTRAÇÃO DE OURO E IRÍDIO OBTIDOS POR A.A.N.R.
EFETUADA EM PADRÃO GEOLÓGICO W-1

ELEMENTO	FOTOPICO (keV)	CONCENTRAÇÃO OBTIDA (ppb)	CONCENTRAÇÃO CORRIGIDA (ppb)	VALORES DE LITERATURA** (ppb)
OURO	411	4,0 ± 0,02	6,12 ± 0,09	3,6 a 5,8
		4,68 ± 0,63*	7,16 ± 0,97	
IRÍDIO	316	0,13 ± 0,02*	0,49 ± 0,08	0,18 a 2,3
	328	1,02 ± 0,09	3,88 ± 0,34	
	468	0,36 ± 0,05	1,37 ± 0,19	

* contagem após 26 dias de decaimento

** obtidos dos levantamentos feitos por Stockmann (1983) e Ahmad et alii (1980).

OBS.: Foram adotados os rendimentos da Tabela 4.2.

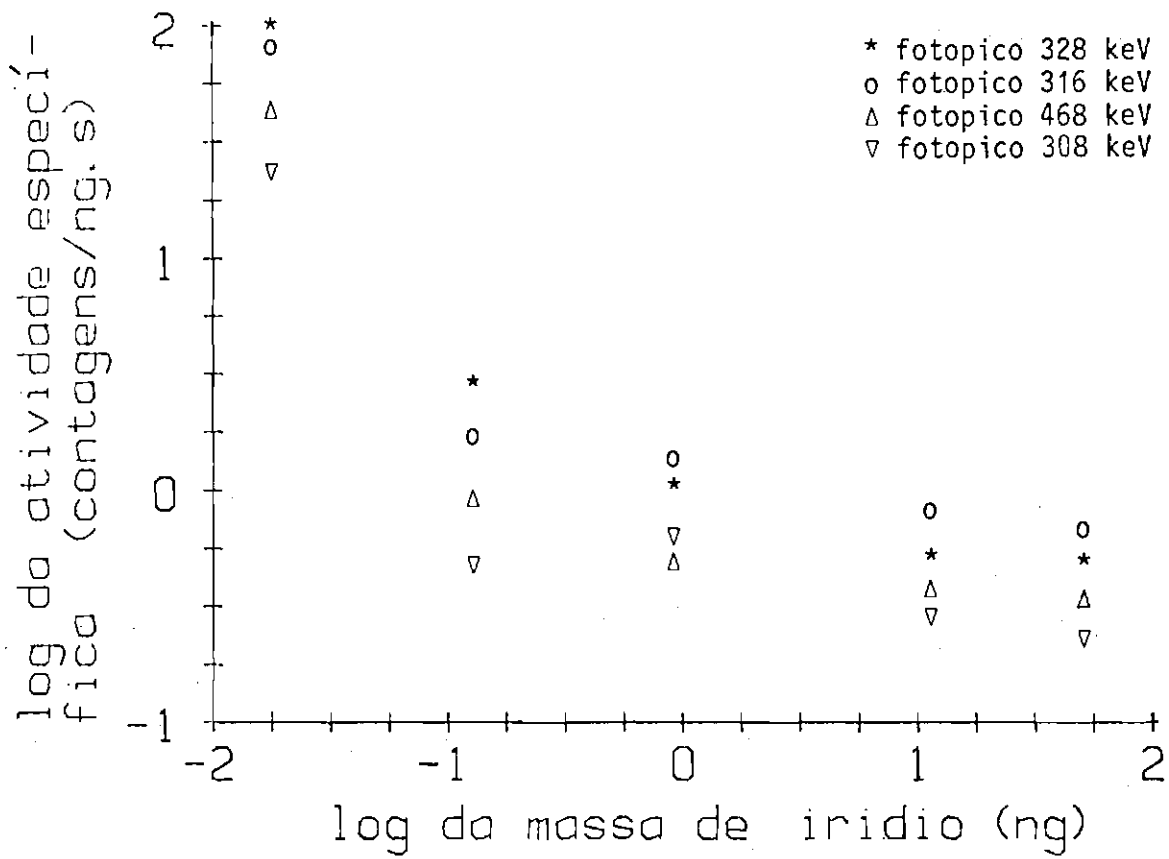


Fig. 4.1 - Gráfico do logaritmo da atividade específica de padrões sintéticos em função dos logaritmos das massas respectivas, para diversos fotopicos do irídio.

No entanto, este ajuste é suspeito, visto que somente se utilizaram 2 pontos. Para um resultado mais confiável, determinou-se nova curva (Figura 4.2) com padrões sintéticos de 10, 20, 30, 40 e 50 ng, massas nas quais não ocorre problema de adsorção. Observa-se, na Figura 4.3, que não há tendência de crescimento ou decrescimento das atividades específicas dos padrões sintéticos, tal como ocorreu no caso da Figura 4.1, podendo-se dizer que, neste caso, o erro sistemático devido à adsorção foi minimizado.

Para verificar qual a melhor curva que se ajusta aos pontos da Figura 4.2, utiliza-se o método dos mínimos quadrados para três curvas diferentes: uma reta que passa pela origem, uma reta que não passa pela origem e um polinômio de segundo grau. Da Tabela 4.4, nota-se, pelo critério do quiquadrado reduzido e pela probabilidade de quiquadrado ser maior do que o valor calculado ($P_f(\chi^2)$), que a curva que melhor se ajusta é a reta que não passa pela origem. Isto implica que a atividade é diferente de zero quando não se tiver nenhuma massa de irídio, o que indica algum erro sistemático no equipamento eletrônico utilizado. Por outro lado, pode-se questionar se o coeficiente linear b ajustado nesta reta é devido realmente a um erro sistemático ou é diferente de zero devido a flutuações estatísticas. Para verificar esta possibilidade, supõe-se que o valor verdadeiro de b seja zero, com desvio padrão 0,61: se a distribuição dos dados (A_i, m_i) é normal, a probabilidade de que se obtenha um valor de b maior ou igual a 0,42 apenas devido a flutuação estatística, sendo em média zero, é dada por:

$$P(b \geq 0{,}42 \quad \text{com} \quad \sigma = 0{,}61) = \int_{0{,}42}^{\infty} \frac{e^{-b^2/2\sigma^2}}{\sqrt{2\pi}\,\sigma}\, db. \qquad (4.1)$$

Fazendo uma mudança de variável $b' = b/\sigma$ e utilizando tabelas da integral da função erro (Vanin e Helene, 1980, pg.63), obtém-se:

$$P(b \geq 0{,}42 \quad \text{com} \quad \sigma = 0{,}61) = 0{,}25. \qquad (4.2)$$

Há, portanto, 25% de chance de obter para b um valor igual ou maior que 0,42 apenas devido à flutuação estatística, quando seu valor verdadeiro é zero. Esta probabilidade estabelece a suspeita de que pode estar havendo um erro sistemático e que b não é zero de fato.

Como, então, poderia ser obtido um valor próximo do valor esperado para a concentração de irídio em W-1? Da Tabela 4.3, tem-se que a condição mais favorável para tal é usar o fotopico de 316 kéV do ^{192}Ir (meia-vida = 74,3 dias), irradiando 350 mg de amostra durante 4 horas em fluxo de 10^{13} nêutrons.$cm^{-2}.s^{-1}$, separando-a quimicamente pelo método de coprecipitação com telúrio, e contando 15 horas, no mínimo, após 25 dias de decaimento.

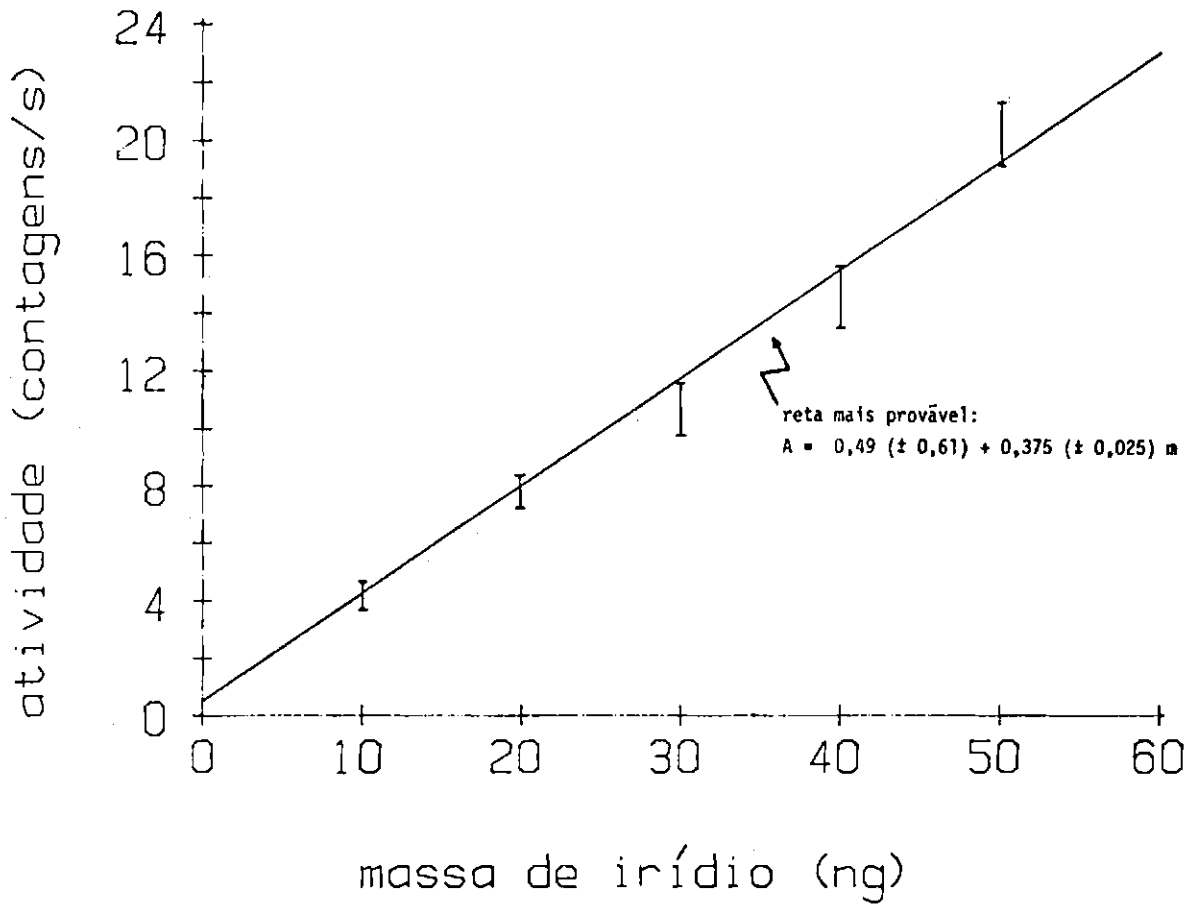


Fig. 4.2 - Gráfico de atividade em função da massa de irídio para 5 padrões sintéticos.

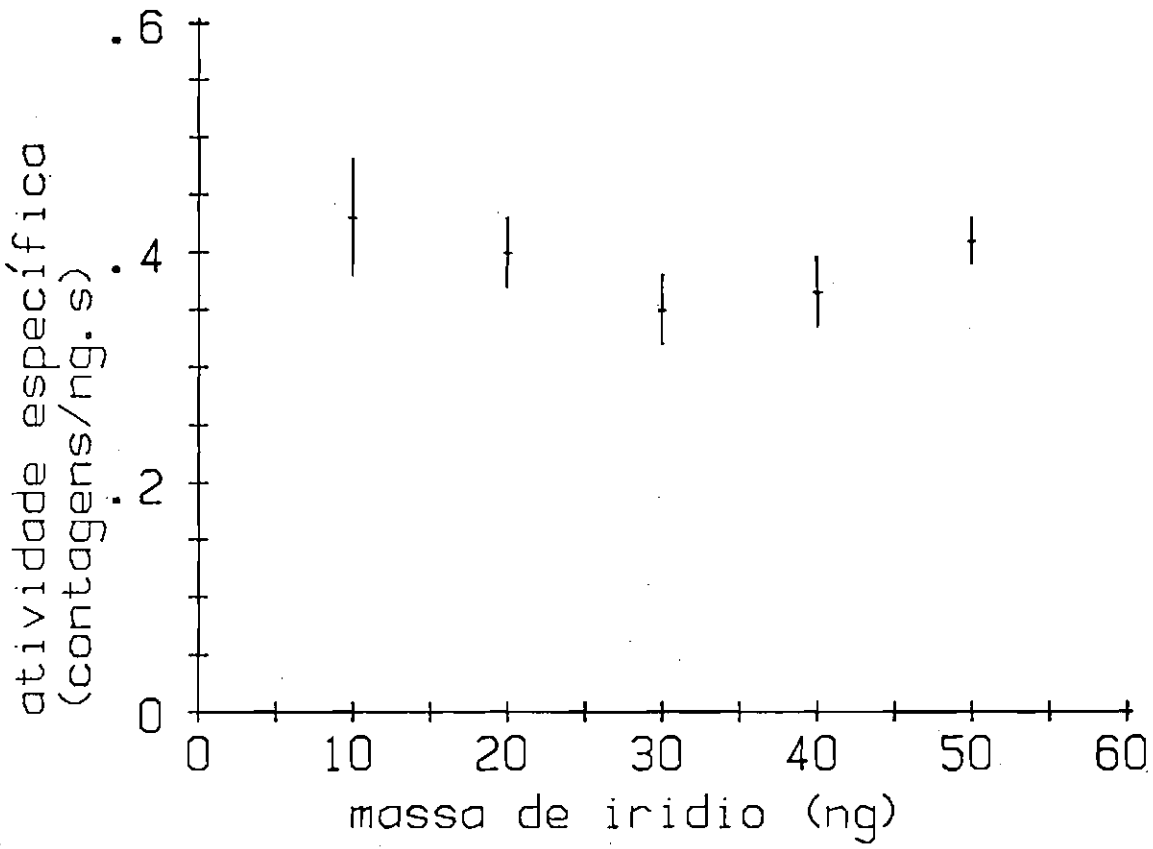


Fig. 4.3 - Gráfico da atividade específica em função da massa de irídio para os 5 padrões sintéticos da Figura 4.2.

TABELA 4.4

MÉTODO DOS MÍNIMOS QUADRADOS PARA VERIFICAÇÃO DE MELHOR AJUSTE DE CURVA

CURVA AJUSTADA	VALOR DOS PARÂMETROS	ERRO NOS PARÂMETROS	χ^2	χ^2 REDUZIDO	$P_f(\chi^2)$ (%)
$A = a\ m$	$a = 0{,}389$	0,013	3,20	0,80	22
$A = b + a\ m$	$b = 0{,}42$	0,61	2,72	0,91	45
	$a = 0{,}374$	0,025			
$A = b + a\ m + c\ m^2$	$b = 1{,}8$	1,3	1,33	0,67	23
	$a = 0{,}24$	0,12			
	$c = 2{,}5 \times 10^{-3}$	$2{,}0 \times 10^{-3}$			

4.1.2 - CONCLUSÕES

Observa-se na Tabela 4.5 que o método de coprecipitação com telúrio forneceu resultados concordantes com os valores de literatura para o padrão geológico PCC-1, tanto para o ouro quanto para o irídio. Para o padrão geológico W-1 obtiveram-se valores concordantes para o ouro, o mesmo não ocorrendo com o irídio. Para este último, determinam-se os parâmetros ideais para as condições de laboratório disponíveis: usar o fotopico de 316 keV do ^{192}Ir.

Surgiu também a possibilidade de medir irídio pelo método de dissolução em ácidos nítrico, fluorídrico e perclórico, que pode ser desenvolvido para tal.

Para obter resultados favoráveis nas condições disponíveis, para quaisquer outras amostras, estas devem ter massa de 1 nanograma de irídio, no mínimo.

TABELA 4.5

QUADRO COMPARATIVO DE CONCENTRAÇÕES DE OURO E IRÍDIO PARA PCC-1 E W-1

ELEMENTO	CONCENTRAÇÃO (ppb)					
	P C C - 1			W - 1		
	(1)	(2)	ESTE TRABALHO	(1)	(2)	ESTE TRABALHO
OURO	0,86 ± 0,16 (0,67 ; 0,68; 0,88 ; 0,92; 0,94 ; 1,07) 0,73 ± 0,14 0,97 ± 0,20	3,0 ± 0,3 (2,6 - 3,3) 0,63 ; 0,73 0,73 ; 1,3 0,8 0,8 ± 0,5 1,42 ; 3,14 1,6 3,2 ± 1,2 3,4 ± 1,4 0,67 ± 0,10	2,60 ± 0,01	4,7 ± 0,7 (4,21 ; 4,47; 5,47) 4,2 ± 0,3 4,6 4,9 5,0	4,7 ± 0,5 (4,1 - 5,6) 3,6 ± 0,4 3,7 4,2 ± 0,8 4,6 ± 0,7 5,8 ± 0,2 4,6 ± 0,7 4,8 ± 1,1	4,76 ± 0,08 5,58 ± 0,08
IRÍDIO	6,4 ± 1,2 (5,00 ; 5,60; 5,85 ; 6,08; 7,62 ; 8,10) 3,7 ± 1,1 5,00 ± 1,90	6,0 ± 0,2 (5,7 - 6,3) 5 ± 2 5,1 ± 2,2 5,2 5,6 5,7 6,6 6,65 6,7 ; 7,1 3,5 ± 0,4 2,1 ± 0,6	5,4 ± 0,2 7,4 ± 0,6	0,36 ± 0,03 (0,34 ; 0,38) 0,18 ± 0,01 0,34 ± 0,04	0,30 ± 0,02 (0,28 ; 0,33) 0,26 ± 0,02 0,28 0,34 ± 0,09 0,26 ± 0,19 2,3 ± 0,4	0,49 ± 0,08

(1) levantamento feito por Stockmann (1983);

(2) levantamento feito por Ahmad et alli (1988).

4.2 - ANÁLISE POR ATIVAÇÃO NEUTRÔNICA INSTRUMENTAL

4.2.1 - DESENVOLVIMENTO DO MÉTODO

Esta análise foi iniciada irradiando 2 amostras de sedimentos de 100 mg cada e 50 mg de padrão geológico PCC-1, durante 8 horas em fluxo térmico de 10^{13} nêutrons.cm^{-2}.s^{-1}. O fotopico de 468 keV do irídio foi observado somente no PCC-1, contado com 85 dias de decaimento. Plotou-se, então, o número de desintegrações por segundo em função do canal (ou energia) para se ter uma visualização do espectro e certificar-se de que o tratamento dos dados não omitia, por alguma razão, o fotopico procurado nos sedimentos. Verificou-se que, realmente, o ruído de fundo encobria o fotopico.

Irradiando 200 mg de sedimento durante 40 horas, ainda assim não se detectou irídio após 23 dias de decaimento.

Aumentou-se o tempo de irradiação para 72 horas. Detectou-se o fotopico do irídio no PCC-1 contado com 120 dias de decaimento. Porém, em sedimento contado com 126 dias de decaimento não apareceu esse fotopico. Calculando a concentração de irídio no PCC-1, obteve-se 1,5 ppm, que é três ordens de grandeza maior do que os valores de literatura. Supõe-se que ocorreu perda de irídio por ocasião da preparação do padrão sintético.

Diante destes resultados negativos para as amostras de sedimentos, partiu-se para a repetição do tempo de irradiação de 40 horas. Detectou-se o fotopico de 468 keV no PCC-1 contado com 48 dias de decaimento. No entanto, o mesmo não ocorreu para os sedimentos contados com 50 e 53 dias de decaimento.

O próximo passo na tentativa de detectar irídio nos sedimentos foi aumentar a massa de 1,5 gramas, irradiando-as durante 32 horas em fluxo térmico de 10^{13} nêutrons.cm^{-2}.s^{-1}.

Para tal irradiação, verificou-se, inicialmente, a resistência ao fluxo de nêutrons de cápsulas cilíndricas de polietileno nacionais. Visava-se utilizá-las como recipientes de irradiação. Obteve-se que o tempo máximo de irradiação para essas cápsulas é de 16 horas, após o que as cápsulas se deformavam. Utilizou-se, então, papel alumínio na irradiação, transferindo em seguida as amostras para cápsulas de polietileno não-irradiadas para contagem.

Irradiou-se uma amostra de sedimento, uma de padrão geológica W-1 e um padrão sintético, no mesmo recipiente de irradiação. Após 41 dias de decaimento, não se detectou o fotopico no padrão geológico W-1, mas detectou-o no sedimento. Comparado ao irídio obtido no padrão sintético, têm-se as concentrações de 2,5(±1,1) e 3,70(±0,51) ppb para os dois sistemas eletrônicos do IPEN. Contando com vários outros tempos de decaimento, não mais se observou o fotopico no sedimento, nem em W-1.

O fato de observar o fotopico de 468 keV do irídio por A.A.N.I. em uma amostra de sedimento escolhida ao acaso é altamente positivo. No entanto, não é fato consumado, inclusive porque se corre o risco de ter havido contaminação. Para confirmar este fato, preparou-se:

a) três recipientes de irradiação contendo cada qual dois padrões sintéticos de mesma concentração de irídio para verificar a reprodutibilidade do método;

b) um recipiente contendo PCC-1, que foi perdido por ocasião da selagem para irradiação;

c) um recipiente com amostra de sedimento escolhida ao acaso;

d) um recipiente com W-1, que não apresentou o fotopico do irídio.

Dos resultados obtidos (Tabela 4.6) conclui-se que:

1) Observando as atividades específicas dos padrões sintéticos irradiados nos recipientes 3 e 5, houve uma boa reprodutibilidade do método. No recipiente 4, a atividade específica para os dois padrões variou mais do que nos de 3 e 5 devido à perda de aproximadamente metade da massa do padrão P7 durante a transferência (do papel alumínio de irradiação para cápsula de polietileno não-irradiada). Também, os padrões P4 e P1 contados nas mesmas condições que os padrões dos recipientes 3, 4 e 5 apresentaram atividades específicas (16,2 e 17,0 contagens.s^{-1}.g^{-1}, respectivamente) próximas às amostras desses recipientes. O valor médio de todos estes dados é 16,2 (±2,2), ou seja, variação de 14%. Sem levar em consideração os padrões do recipiente 4, o valor médio é 16,2 (±2,4) que implica uma variação de 15%. Estas variações de atividade específica entre os vários recipiente devem-se provavelmente à variação no fluxo de nêutrons do reator.

2) Houve detecção de irídio no sedimento, contado durante 18,4 horas após 45,5 dias de decaimento. Esse fato não implica, necessariamente, que a concentração no sedimento seja maior do que a em W-1, onde não se detectou irídio. O primeiro foi contado à menor distância do detector com tempo morto de 12% enquanto o padrão geológico foi contado com tempo morto de 17% à maior distância, ou seja, W-1 se ativou bem mais do que a amostra de sedimento, não permitindo condições favoráveis de detecção.

TABELA 4.6

DADOS PARA O FOTOPICO DE 468 keV DO ^{192}Ir

RECIPIENTE DE IRRADIAÇÃO	AMOSTRA	ATIVIDADE ESPECÍFICA (cts. s^{-1} . g^{-1})	OBSERVAÇÕES
1	P4	16,243	incerteza grande (± 6,7%)
	sedimento	0,337	F W H M = 1,75 keV
2	P 1	16,953	
3	P 8	13,155	
	P 9	13,699	
4	P 5	14,468	Perdeu-se 45% da sílica na transferência
	P 7	18,087	
5	P 2	19,153	
	P 3	18,067	

P = padrão sintético

Calculou-se a concentração de 1,95(±0,32) ppb de irídio no sedimento. Para cálculo do desvio padrão, vide Apêndice B. Este é um bom resultado, mas o método estava, ainda, passível de verificação: precisava-se certificá-lo com amostra de concentração conhecida. Para tal, irradiou-se 500 mg de PCC-1: obteve-se a concentração de irídio de 4,7(±0,6) ppb. Este valor está coerente com o valor recomendado na literatura de 5,2 ppb (Flanagan, 1973).

4.2.2 - CONCLUSÕES

Para as condições disponíveis, verificou-se que se consegue determinar concentrações maiores ou iguais a 5 ppb de irídio por A.A.N.I., através do fotopico de 468 keV do irídio. Irradiam-se 100 mg de amostra durante 8 horas em fluxo térmico de 10^{13} nêutrons.cm^{-2}.s^{-1}.

Para amostras com concentração menor que 5 ppb, deve-se irradiar maior massa por mais tempo. Para concentrações de 2 ppb, como é o caso dos sedimentos, deve-se irradiar 1,5 g de amostra durante 32 horas em fluxo térmico de 10^{13} nêutrons.cm^{-2}.s^{-1}, contando-se de 10 a 12 horas após 40 dias de decaimento. Verificou-se a boa reprodutibilidade deste método e obteve-se bom resultado para o padrão geológico PCC-1.

Para amostras com concentrações menores que aproximadamente 2 ppb, deve-se utilizar o método de análise por ativação neutrônica radioquímica implantado.

CAPÍTULO 5

HIPÓTESE DO IMPACTO DE ASTERÓIDE

5.1 - INTRODUÇÃO AO PROBLEMA

A história geológica da vida na Terra passa por instantes de "crise". Com base em estudos paleontológicos, divide-se esta história em eras, períodos, épocas e estágios (Tabela 5.1), segundo as extinções em massa observadas. Estudos recentes analisam as extinções em massa de fósseis de famílias de vertebrados e invertebrados marinhos e observam que quatro dessas extinções são estatísticamente significantes, além de se observar um declínio geral na taxa natural de extinção (Figura 5.1).

Interessa-se, neste trabalho, pela grande extinção em massa que define a interface geológica entre os períodos Cretáceo e Terciário (interface C/T), ocorrida há 65 milhões de anos atrás. Nesta interface, as extinções no ambiente marinho foram mais severas do que as ocorridas no ambiente terrestre, conforme Tabela 5.2, provavelmente porque ele foi atingido por profundos distúrbios tróficos secundários. O fato de maior impacto nessa extinção é o desaparecimento dos grandes répteis, os dinossauros. Este evento de extinção pode freqüentemente ser identificado com uma lâmina divisória nas sucessões sedimentárias e geralmente se reconhece que ocorreu em um pequeno período do tempo geológico. Estimativas (Russel, 1979) da duração local da extinção variam entre essencialmente instantâneas e 10.000 - 100.000 anos.

TABELA 5.1

DIVISÃO DA HISTÓRIA GEOLÓGICA DA TERRA

Eon	Era	Período	Época	Andar (ou estágio)	Início (milhões de anos)	Características
Fanerozóico	Cenozóica	Quaternário	Recente		0,005	
			Pleistoceno		2,5	Homem ?
		Terciário	Plioceno		7	
			Mioceno		26	
			Oligoceno		38	Predomínio dos mamíferos e fanerógamas.
			Eoceno		54	
			Paleoceno		65	
	Mesozóica	Cretáceo	Superior	Maestrichtiano		Predomínio dos répteis gigantescos e coníferas.
				Campaniano		
				Santoniano		
				Coniaciano		
				Turoniano		
				Cenomaniano		
			Inferior		136	
		Jurássico			190	
		Triássico			225	
	Paleozóica	Permiano			280	Apogeu dos anfíbios e criptógramas.
		Carbonífero			325	
		Devoniano			395	Apogeu dos peixes; vegetação nos continentes.
		Siluriano			430	Invertebrados e aparição de grande número de fósseis ; vida aquática, peixes primitivos no Ordoviciano e Siluriano.
		Ordoviciano			500	
		Cambriano			570	
Pré-cambriano (ou Criptozóico)	Proterozóica				> 2 bilhões	Restos raros de algas, esponjas, crustáceos e celenterados.
	Arqueozóica	Início da Terra			5 bilhões ??	Sem evidências fossilíferas.

FONTE: Leinz e Leonardos (1980).

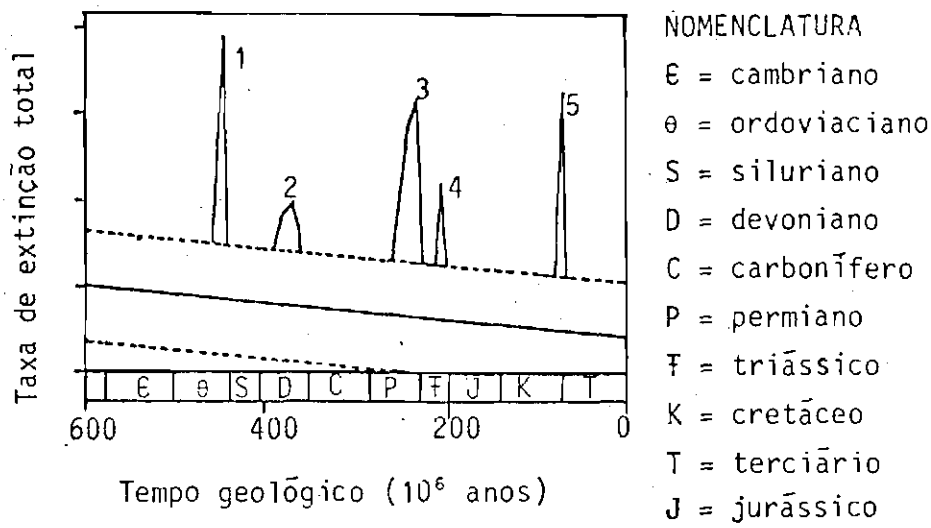


Fig. 5.1 - Taxa de extinção total (número de famílias extintas por milhões de anos) em função do tempo geológico para famílias de vertebrados e invertebrados marinhos.

- O pico 2 não é estatisticamente significante. A linha cheia é o ajuste de curva para a taxa natural de extinção e as linhas tracejadas definem a banda de 95% de confiança para esta regressão linear.

FONTE: Raup e Sepkoski Jr. 1982.

TABELA 5.2

NÚMERO DE ESPÉCIES DE ORGANISMOS FÓSSEIS ANTES E APÓS A EXTINÇÃO CRETÁCEO/TERCIÁRIO

ESPÉCIES	NÚMERO (A) DE ESPÉCIES ANTES DA EXTINÇÃO	NÚMERO (B) DE ESPÉCIES APÓS A EXTINÇÃO	PORCENTAGEM $\left(\frac{B}{A} \times 100\right)$
Organismos de água doce	36	35	97
Organismos terrestres	226	183	81
Microorganismos marinhos flutuantes	298	173	58
Organismos marinhos habitantes do fundo do mar	1976	1012	51
Organismos marinhos nadadores	332	99	30
Total global	2868	1502	52

FONTE: Russel (1979).

Formulam-se várias hipóteses para explicar a causa e os mecanismos de tal grande extinção, entre as quais:

a) Vulcanismo: esfriamento térmico provocado por véus de pó vulcânico, formados pela injeção súbita de matéria particulada na forma de cinzas vulcânicas e pela condensação de certos gases vulcânicos (Robock and Mass, 1982); injeção de substâncias biologicamente deletérias na biosfera (Russel, 1979); efeitos de altas atividades vulcânicas submarinas e subaéreas, associadas a eventos megatectônicos de energias superiores a 10^{30} ergs (Campsie et alii, 1984).

b) Extravasamento de Oceano Ártico: oceanos do mundo todo foram cobertos por uma camada de água de baixa salinidade devido à ruptura do Oceano Ártico por uma fenda tecônica (Gartner and Keany, 1978); um distúrbio climático, uma severa e prolongada seca de talvez uma década ou mais, acompanhada por um esfriamento geral, provocado por ruptura do Oceano Ártico (Gartner and McGuirk, 1979).

c) Efeito estufa: uma drástica redução de cocolitoforídeos (fitoplâncton), talvez por esgotamento de nutrientes abaixo de um nível crítico, afetou radicalmetne o ciclo do carbono. Houve acúmulo de CO_2 na atmosfera. Como o CO_2 absorve parte da radiação infravermelha refletida pela superfície terrestre, houve aquecimento da baixa amtosfera, da superfície dos continentes e dos oceanos. Com este fenômeno, mais CO_2 foi jogado para a atmosfera, e assim sucessivamente, numa reação em cadeia de aquecimento e expulsão de CO_2, provocando uma elevação da temperatura da atmosfera (McLean, 1978a e 1978b).

d) Supernova: grande aumento da radiação ultravioleta solar na superfície da Terra devido à remoção temporária da cobertura de ozônio da atmosfera. Esta remoção é devido à incidência de fortes pulsos de raios X ou radiação cósmica originados numa explosão de supernova (Ruderman, 1974). Whitten et alii (1976) calcu

lam a probabilidade de 1% a 5% de ocorrer uma explosão de supernova nas condições ideais para provocar tal remoção da camada de ozônio.

e) Inversão do campo geomagnético: influência das inversões na evolução biológica (Harrison and Prospero, 1974). Uffen (1963) sugere que a intensidade do campo geomagnético é reduzida a valores muito baixos durante as inversões, permitindo que radiação cósmica normalmente blindada pelo campo atinja os organismos vivos. Watkins e Goodell (1967), Opdyke et alii (1966), Harrison (1968) e Wollin et alii (1973) são outros trabalhos relacionados com esta hipótese.

O maior obstáculo em determinar qual a verdadeira causa desta grande extinção reside no fato de que todas informações disponíveis são de natureza indireta, quer seja análise de mudanças biológicas gravadas em fósseis, quer através de evidências físicas tais como a abundância e razões isotópicas de oxigênio estável e carbono em sedimentos pelágicos; estas evidências físicas estão relacionadas com mudanças na temperatura, salinidade, oxigenação e produtividade orgânica da água do mar, volume das calotas polares e nível dos mares, parâmetros de difícil interpretação.

5.2 - A HIPÓTESE

Ao invés das evidências indiretas de outras hipóteses, Alvarez et alii (1980) apresentaram uma evidência física direta para um evento anômalo ocorrido exatamente na época da extinção C/T. A hipótese formulada com base nesta evidência parte do princípio de que os elementos do grupo da platina (platina, irídio, ósmio, ródio, rutênio e paládio) são menos abundantes na crosta e manto superior terrestres do que nos meteoritos condríticos e no material médio do Sistema Solar (Tabela 5.3). Devido à grande secção de choque de captura para nêutrons térmicos e à não-interferência de fotopicos de radiação gama de outros elementos em algumas de seus energias, Alvarez et alii escolheram o irídio para medida de concentração em amostras de sedimentos marinhos da

interface C/T. Para tal, utilizaram a técnica de análise de elementos-traço por ativação neutrônica. Apresenta-se, na Figura 5.2, um perfil geológico típico para as variações de irídio.

Observada essa anomalia de irídio, Alvarez et alii (1980) analisam e descartam algumas hipóteses, cujo raciocínio expõe-se a seguir. Concluem que a anomalia é devida a uma fonte extraterrestre do interior do Sistema Solar, um meteoróide de 10km de diâmetro (essa conclusão é apresentada também por Smit e Hertogen (1980), mas estes não citam quais seriam os efeitos de tal impacto na vida terrestre). Sugerem então que este meteoróide entrou na nossa atmosfera colidindo com a superfície e formando uma cratera. A nuvem de matéria ejetada da cratera atingiu a estratosfera e espalhou-se ao redor do globo. Essas partículas em suspensão impediram a luz do Sol de atingir a superfície terrestre por vários anos, até o pó assentar-se sobre a Terra. A perda de luz suprimiu a fotossíntese e, como resultado, houve quebra da cadeia alimentar e conseqüente extinção.

TABELA 5.3

ALGUNS ELEMENTOS DO GRUPO DA PLATINA EM METEORITOS
E NO MANTO SUPERIOR TERRESTRE

ELEMENTO QUÍMICO	ABUNDÂNCIA CRUSTAL (ppb)	ROCHAS SEDIMENTARES E SEDIMENTOS (ppb)	CONTEÚDO MÉDIO EM METEORITOS FERRÍCOS (ppb)	CONTEÚDO MÉDIO EM METEORITOS CONDRÍTICOS (ppb)
Ir	0,4	0,012 a 1,4	450 a 8800	220 a 590
Pt	2	0,1 a 50000	500 a 19300	790 a 1600
Rh	0,4	0,2 a 200	220 a 2100	150 a 210
Os	0,4	0,065 a 500	2300 a 16200	600 a 860

FONTE: Wedepohl (1969).

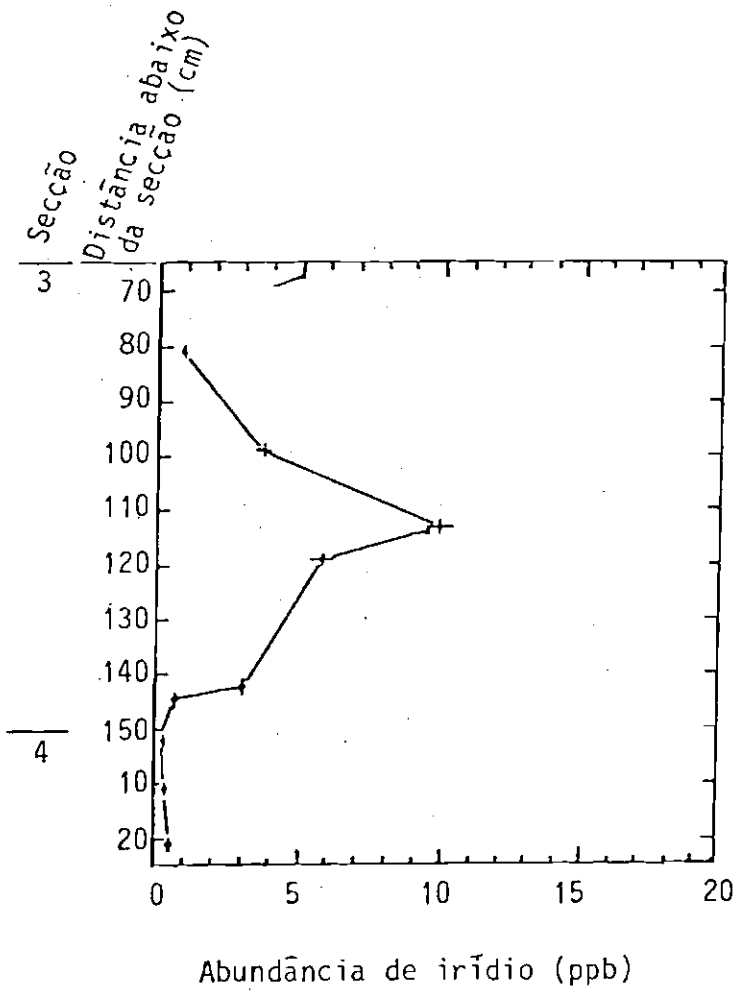


Fig. 5.2 - Exemplo de perfil de irídio anômalo encontrado em torno da interface C/T.

- Dados obtidos na fração calcárea do furo DSDP Leg. 62, sítio 465 A, "core" 3.

FONTE: Alvarez et alii, 1982b.

5.3 - ANÁLISE DE OUTRAS HIPÓTESES

Ao testar se há Ir em quantidade suficiente na água do mar para contribuir para essa anomalia, Alvarez et alii (1980) aparentemente não detectaram irídio na água analisada.

Para testar se a anomalia é de origem extraterrestre, Alvarez e colaboradores consideraram o aumento que seria esperado em 27 dos 28 elementos por eles medidos se o irídio em excesso tivesse como origem uma fonte com composição média da crosta terrestre. Os aumentos observados aproximam-se mais do esperado para uma fonte com composição média de condrito carbonáceo.

Há, entretranto, grandes abundâncias de irídio em algumas fontes terrestres localizadas como, por exemplo, minério de níquel e cromita. No entanto, não se encontram quantidades suficientes de Ni ou Cr nas secções estudadas para explicar a abundância de Ir observada, a menos que a química marinha tenha concentrado preferencialmente este elemento e disposto dos outros em qualquer parte. A probabilidade de ocorrência desses eventos no mundo todo parece menos provável do que origem extraterrestre para o irídio.

Discutem, em seguida, se a anomalia é devida a uma afluência anormal de material extraterrestre ou a uma lenta e gradual acumulação de material meteorítico, seguida de concentração (ou menor diluição) por algum mecanismo identificável. Um primeiro cenário requer mudanças físicas e químicas nas águas dos oceanos na época das extinções, levando à extração do Ir residente nessas águas. Tal extração requer concentrações de Ir maiores do que as observadas atualmente. Mais ainda, requer-se que uma anomalia positiva seja acompanhada por uma anomalia negativa imediatamente a seguir, o que não se observa. Um segundo cenário postula a redução na taxa de deposição de todos componentes do sedimento pelágico, exceto para o pó meteorítico que carrega o Ir concentrado. Este cenário requer a remoção da argila mas não das partículas que carregam o Ir, talvez devido a correntes de velocidades exata

tamente corretas. Essas correntes teriam afetado as várias localidades estudadas exatamente na época da extinção C/T, em toda parte do mundo, e em nenhuma outra época estudada.

No entanto, há vários argumentos a favor de uma afluência anormal de Ir: que as extinções foram eventos extraordinários, o que pode indicar uma causa catastrófica; que a anomalia de irídio é agora conhecida em várias partes do mundo (Figura 5.3 e Tabela 5.4); e que um asteróide de 10 km de diâmetro ao atingir a Terra, evento que ocorre probabilisticamente com a mesma frequência das maiores extinções, pode produzir os efeitos físicos e biológicos observados.

Em suma, Alvarez e colaboradores concluem nessa fase dos estudos que a anômala concentração de irídio na interface C/T é melhor interpretada como indicativa de afluência anormal de material extraterrestre. Apesar de a probabilidade de ocorrência de uma explosão de supernova suficientemente perto do Sistema Solar ser bem pequena, este evento pode estar sujeito a testes experimentais diretos. Mas, há duas evidências segundo Alvarez e colaboradores que descartam esta hipótese; não se detectou o isótopo ^{244}Pu esperado ($Ir/^{244}Pu=10^3$), e nem se observou a taxa $^{191}Ir/^{193}Ir$ esperada. Concluem, então, que a anomalia é muito provavelmente originada por um corpo do Sistema Solar e não de qualquer fonte estranha a ele, como por exemplo durante a passagem da Terra através das espirais galácticas, como sugerido por Napier e Clube (1979), ou por explosão de supernova.

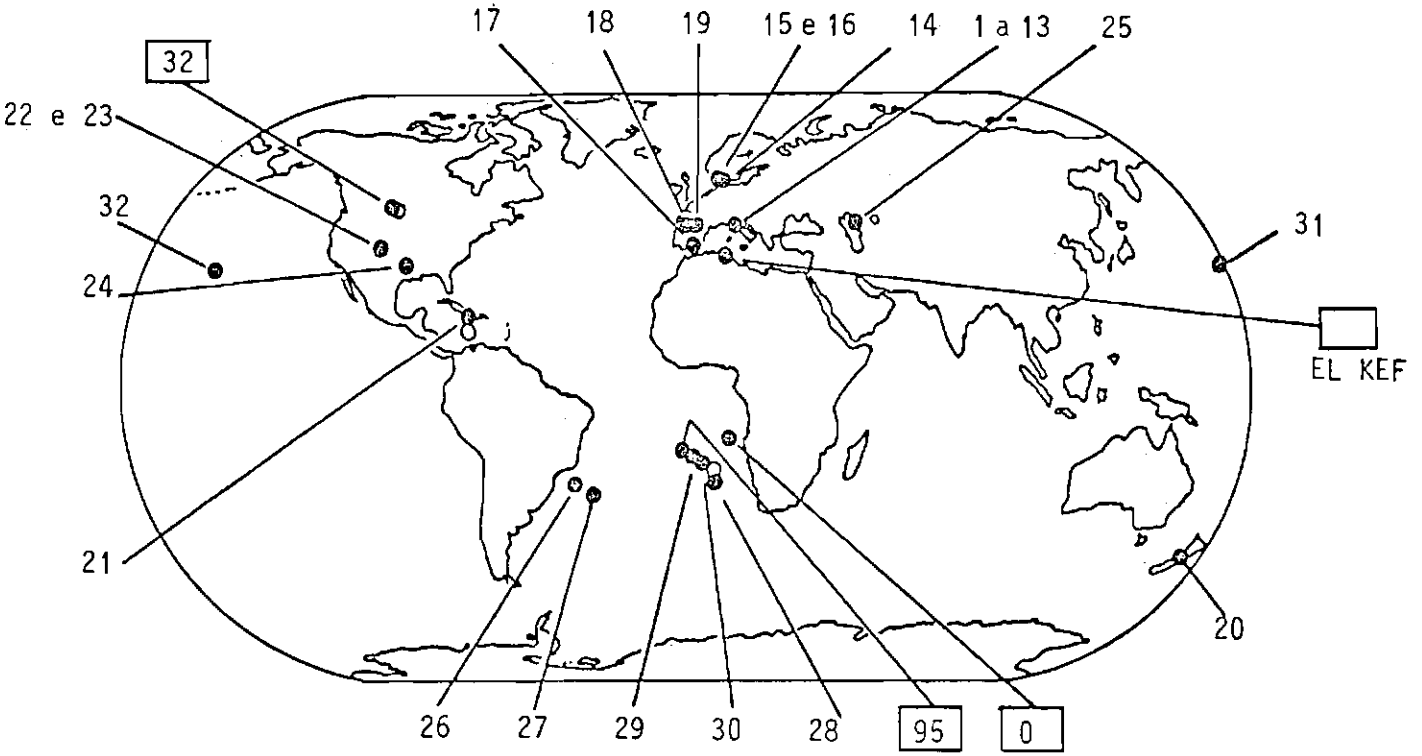


Fig. 5.3 - Ocorrências de anomalia de irídio na interface C/T.

- Os números correspondem ao número de referência da Tabela 5.4. Os valores nos retângulos dão a melhor estimativa da quantidade integrada da anomalia de irídio (em unidades $10^{-9}g.cm^{-2}$) para locais não relacionados nesta tabela. Círculos abertos são locais com análises em andamento. Não há o valor para EL KEF no trabalho consultado.

FONTE: Alvarez et alii, 1982b.

TABELA 5.4

LOCALIZAÇÃO DAS DIVERSAS AMOSTRAS RELATIVAS À FIGURA 5.3 NAS QUAIS O IRÍDIO FOI ANALISADO

LOCAL		LATITUDE/LONGITUDE		AMBIENTE DE DEPOSIÇÃO	ABUNDÂNCIA DE PICO DE IRÍDIO (ppb)	MÁXIMA QUANTIDADE INTEGRADA DE IRÍDIO (10^{-9} g/cm^2)	NÚMERO DE REFERÊNCIA NA FIGURA 5.3
ITÁLIA	Contessa	43°22.6'N	12°33.7'E	Marinho	5.0		1
	Bottaccione	43°21.9'N	12°35.0'E	Marinho	3.9		2
	Acqualagna	43°36.7'N	12°40.8'E	Marinho	4.4		3
	Petriccio	43°36.7'N	12°38.7'E	Marinho	8.4		4
	Gorgo a Cerbara	43°36.1'N	12°33.6'E	Marinho	8.7		5
	Pontedazzo	43°29.4'N	12°37.3'E	Marinho	3.1	> 37	6
	Frontale	43°21.0'N	13°05.6'N	Marinho	4.5		7
	Fornace	43°33.2'N	13°35.3'E	Marinho	10.3		8
	Cingoli	43°21'N	13°12'E	Marinho	7.1		9
	Colcanino	42°27.6'N	12°49.4'E	Marinho	6.3		10
	Ceselli	42°40.4'N	12°49.3'E	Marinho	2.7		11
	Maesta Confibio	43°27.2'N	12°45.0'E	Marinho	6.0		12
	Furlo Via Flaminia	43°38.3'N	12°42.6'E	Marinho	1.2		13
DINAMARCA	Stevns Klint	55°16.7'N	12°26.5'E	Marinho	87	81	14
	Assens, Jutland	56°40'N	10°04'E	Marinho	3.8	> 9	15
	Nye Kløv, Jutland	57°00'N	08°50'E	Marinho	1.9	> 9	16
ESPANHA	Caravaca	38°03'N	1°54'W	Marinho	44	197	17
	Zumaya	43°18'N	2°16'W	Marinho	4.0	> 70	18
	San Sebastian	43°19'N	2°00'W	Marinho	6.8	53	19
NOVA ZELÂNDIA	Woodside Creek	41°57'S	174°03'E	Marinho	28	120	20
HAITI	Bêloc	18°24'N	72°32'W	Marinho	2.3	> 32	21
E.U.A.	York Canyon, New México	36°53'N	104°56'W	Continental	5.5	40	22
	Reaton, New México	36°54'N	104°27'W	Continental	0.8	40	23
	Brazos River, Texas	31°06'N	96°50'W	Marinho	2.1	43	24
RÚSSIA	Mangyshlak	43°39'N	51°12'E	Marinho	6.5	> 40	25
ATLÂNTICO SUL	DSDP leg 39, Sítio 356	28°17.22'S	41°05.28'W	Marinho	0.16	> 0.4	26
	DSDP leg 72, Sítio 516F	30°16.59'S	35°17.11'W	Marinho	1.0	12	27
	DSDP leg 73, Sítio 524	29°29.06'S	3°30.74'E	Marinho	3.6	30	28
	DSDP leg 74, Sítio 528	28°31.49'S	2°19.44'E	Marinho	1.0	> 26	29
	DSDP leg 74, Sítio 529	28°55.83'S	2°46.08'E	Marinho	0.9	3	30
PACÍFICO NORTE	DSDP leg 62, Sítio 465A	33°49.23'N	178°55.14'E	Marinho	15	330	31
	Giant piston core GPC-3	30°19.9'N	157°49.4'W	Marinho	14	> 80	32

FONTE: Alvarez et alii (1982b).

5.4 - ARGUMENTOS PRÓ E CONTRA A HIPÓTESE

Após a comunidade científica tomar conhecimento da anomalia de irídio encontrada em sedimentos marinhos amostrados em Gubbio, Itália, inúmeros trabalhos correlatos começaram a ser realizados. Encontraram-se, então, anomalias de irídio na interface C/T em toda parte do globo terrestre, inclusive em amostras de sedimentos continentais (Orth et alii, 1981; Gilmore et alii, 1984; Brooks et alii, 1984).

A interpretação de que a anomalia de Ir deve-se a um impacto de asteróide (ou cometa) é incrementada segundo Alvarez et alii (1984) por: argumentos probabilísticos (Alvarez et alii, 1980; Wetherill and Shoemaker, 1982; Weissman, 1982; Grieve, 1982); razões entre elementos do grupo da platina (Alvarez et alii, 1982a; Ganapathy, 1980; Luck and Turekian, 1983); composição mineralógica e isotópica da argila da interface C/T (DePaolo et alii, 1983; Luck and Turekian, 1983); a presença de esférulas (Smit and Klaver, 1981; Varenkamp and Thomas, 1982) que se imagina originadas no impacto (Montanari et alii, 1983); e por cálculos que mostram que um tal impacto provoca severos distúrbios ambientais, incluindo: impedimento da entrada de luz solar (Alvarez et alii, 1980; Toon et alii, 1982; Pollack et alii, 1983); elevação brusca da temperatura (Emiliani et alii, 1981; Toon et alii, 1982; Pollack et alii, 1983); e grande produção de ácido nítrico na atmosfera (Lewis et alii, 1982). Além disso, observa-se em geral, os efeitos biológicos esperados pela teoria do impacto de asteróide e conseqüente supressão da fotossíntese. A cadeia alimentar no oceano se baseia em plantas microscópicas flutuantes que apresentam extinção quase completa; os animais em níveis mais elevados da cadeia alimentar também foram fortemente afetados. A cadeia alimentar também foram fortemente afetados. A cadeia alimentar na terra se baseia também em plantas; dessas, algumas desapareceram definitivamente e outras temporariamente durante o intervalo de interrupção da luz solar; os grandes animais herbívoros e carnívoros que dependiam direta ou indiretamente dessa vegetação extinguiram-se.

No entanto, ainda se está longe de um acordo sobre a causa e os mecanismos da grande extinção C/T. Wezel et alii (1981) encon

traram altas concentrações de irídio em diversas profundidade em Gubbio, tanto acima quanto abaixo da interface C/T; baseados em resultados geoquímicos, petrográficos e mineralógicos concluem que a anomalia é devida a enriquecimento diagenético de Ir de possível origem vulcanogênica originada por processo de dissolução. Archibald e Clemens (1982) sugerem, através de evidências fósseis, que as mudanças observadas na interface C/T são o resultado de um processo gradual e não de um simples evento catastrófico súbito e nítido. Estudando as partículas aéreas emitidas em erupção do vulcão Kiluauea, Zoller et alii (1983) observaram grande enriquecimento de irídio e outros elementos; sugerem que ocorreram eventos vulcânicos durante os períodos Cretáceo e Terciário de magnitude suficiente para introduzir o Ir encontrado na interface. Analisando 4 seqüências sedimentares da interface Frasniano/Fameniano, McGhee Jr. et alii (1984) não encontraram anomalia de irídio em nenhuma das seqüências. Van Valen (1984) alerta para algumas evidências contrárias à hipótese de asteróide por ele relacionadas e que, segundo ele, não foram convenientemente refutadas: ocorrência dos últimos dinossauros abaixo da interface C/T, em Montana (Estados Unidos) e vizinhanças; comunidade de água doce não afetada; existência de floras transitórias abaixo da interface; ocorrência de material supostamente extraterrestre abaixo da interface; ausência de efeitos da eliminação do ozônio estratosférico; ocorrência de dinossauros bem acima da interface no Novo México; não se observam os efeitos do esfriamento previsto; ausência de desordens na interface (se o impacto ocorreu no mar) e aparente ausência de grande cratera terrestre.

Entre outras implicações da hipótese do asteróide, duas se sobressaem: primeira, se a extinção C/T foi causada por tal evento, o mesmo pode ser verdadeiro para as outras grandes extinções. De fato, foi localizada anomalia de irídio próxima à interface Eoceno/Oligoceno (Ganapathy, 1982; Alvarez et alii, 1982a), o que pode indicar um evento catastrófico também nesta interface. Segunda, deveria ser encontrada a cratera produzida pelo impacto do corpo, o que não aconteceu ainda (o diâmetro esperado da cratera é de 200km). Contudo, tendo em vista que cerca de 75% da superfície da Terra é coberta por oceanos (e essa pro

porção não deve ter sido muito diferente há 65 milhões de anos atrás), esse impacto pode muito provavelmente ter ocorrido no mar. Neste caso, a "cicatriz" deixada pelo impacto já deve estar abaixo de um dos continentes devido à subducção do assoalho oceânico, conforme a teoria da Tectônica de Placas.

Dentro deste quadro aparentemente confuso, nota-se a necessidade de um estudo multidisciplinar profundo, de tal modo a levar em consideração todas as evidências indiretas e diretas. Porém, qual seja o veredicto sobre a causa (ou causas) e os mecanismos da extinção C/T, deverá estar incluída uma explicação para a anomalia de irídio encontrada nesta interface, mesmo que seja tão simples como a concentração natural deste elemento. Nesta observação reside boa parte da importância deste trabalho de desenvolvimento da técnica de análise de sedimentos marinhos amostrados em território nacional.

5.5 - PERIODICIDADE DE IMPACTOS

Observando a face da Lua, nota-se que há inúmeras crateras de diversos tamanhos e que são devidas a impactos de variados corpos celestes. Não há motivos para que a Terra não seja atingida por tais corpos como, de fato, é observado. Há, no entanto, diferenças nos efeitos de tais impactos, devidas, principalmente, à existência da atmosfera terrestre. Há a hipótese de que um desses efeitos seja a extinção em massa da vida na Terra. Pergunta-se então: esses impactos são fenômenos aleatórios ou obedecem a alguma periodicidade? Se periódicos, coincidem com uma possível periodicidade das extinções conhecidas? Que corpos celestes proporcionariam tais impactos?

Raup e Sepkoski (1984), acumulando dados de aparecimento e extinção de animais marinhos, notaram 12 picos de extinção (Figura 5.4), com melhor ajuste de curva resultando num período de 26 milhões de anos, com 99,7% de nível de confiança. Se essa periodicidade é real, notam Raup e Sepkoski, são profundas as implicações para a biologia evolucionária: todas espécies devem estar igualmente sujeitas à extinção

por uma causa externa comum. Pela falta de possível mecanismos terrestres para induzir essa periodicidade, eles sugerem causa extraterrestre. Por outro lado, Alvarez e Muller (1984) observam que a maioria das crateras com diâmetro maior que 10 km ocorrem em ciclos de 28,4 milhões de anos, valor próximo ao da periodicidade de extinções.

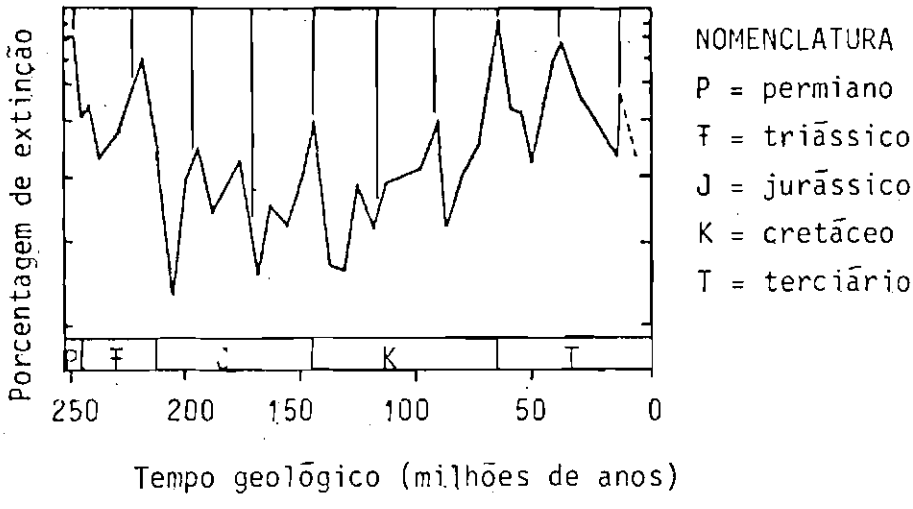


Fig. 5.4 - Ciclo de 26 milhões de anos proposto por Raup e Sepkoski (1984).

A seguir apresentam-se hipóteses que, admitindo os impactos de objetos extraterrestre como causa inicial das extinções, consideram uma possível relação entre periodicidade de extinções e periodicidade de impacto de cometas.

Rampino e Stothers (1984), analisando os dados de Raup e Sepkoski (1984), sugerem que a periodicidade dominante nas maiores extinções em massas marinhas durante, ao menos, os últimos 250 milhões de anos é 30 (±1) milhões de anos com desvio padrão de (±9) milhões de anos nos episódios individuais. Observam que esse ciclo terrestre está fortemente relacionado com o tempo necessário para o Sistema Solar oscilar verticalmente sobre o plano da Galáxia, que é de 33 (±3) milhões de anos, segundo as evidências astronômicas atuais. Sugerem então que a causa inicial das crises biológicas terrestres origina-se de colisões

(ou passagens próximas) entre o Sistema Solar e nuvens médias e grandes de gás e poeira interestelares. Entre outras conseqüências, uma nuvem interestelar próxima perturbaria gravitacionalmente a família de cometas do Sistema Solar e, desta forma, aumentaria o fluxo de cometas (e corpos celestes derivados de cometas) próximos à Terra, ocasionando os impactos de grandes corpos.

Para Schwartz e James (1984), no entanto, como conseqüência da oscilação vertical do Sistema Solar em realção ao plano galáctico, haveria efeitos perturbativos na irradiação solar da Terra e conseqüente alteração na biosfera. Para a extinção C/T, sugerem a superposição desses efeitos perturbativos aos de um impacto de asteróide. Segundo eles, para nosso alívio, está-se a meio caminho de dois episódios de extinção em massa (os mais recentes foram a 11 milhões de anos e 38 milhões de anos atrás).

No entanto, Thaddeus e Chanan (1985) observam que são necessárias no mínimo 300 extinções em massa, em clara oposição às 9 analisadas por Rampino e Stothers (1984), para que se obtenha evidência estatisticamente significante para a hipótese de oscilação vertical do Sol em relação ao plano galáctico. Segue-se, dizem ainda, que, se existe uma periodicidade nos dados, é altamente improvável resultar de encontros entre o Sistema Solar e nuvens moleculares.

Por outro lado, Davis et alii (1984) e Whitmire e Jackson (1984) sugerem um modelo no qual o ciclo de extinções está associado com o período orbital de uma estrela companheira do Sol, chamada Nemesis. O semi-eixo maior necessário é 1,4 anos-luz; a excentridade orbital (maior ou igual a 0,9) conduz Nemesis periodicamente à densa região interna da nuvem de cometas, perturbando grande número destes. Inicia-se uma intensa "chuva" de cometas no Sistema Solar, resultando em severos impactos na Terra por período de 10^5-10^6 anos. Nemesis provavelmente tem massa entre 2×10^{-4} e 7×10^{-2} massas solares e é potencialmente observável no infravermelho.

CAPÍTULO 6

ANÁLISE PRELIMINAR DE SEDIMENTOS

6.1 - COLETA DAS AMOSTRAS DE SEDIMENTOS

Contactou-se a CENPES-Petrobrás para obtenção de amostras de sedimentos de origem marinha convenientes para a possível localização da interface C/T e a retirada de amostras para as análises preliminares.

O problema inicial enfrentado nesta amostragem foi o de localizar a interface C/T entre as dezenas de metros de testemunhos de sondagem pré-selecionados pelos paleontólogos da CENPES. A única característica física que permite identificar com precisão esta interface é uma delgada lâmina de argila de alguns milímetros a poucos centímetros de espessura.

A consulta aos relatórios técnicos na biblioteca da CENPES permitiu, através dos dados de datação paleontológica, uma seleção grosseira do nível onde se poderia localizar a interface C/T nos testemunhos. O critério empregado nesta seleção foi bastante simples: procurou-se localizar o nível mais alto do Cretáceo e o nível mais baixo do Terciário efetivamente determinados no testemunho. Desta forma,a interface deveria estar localizada em algum ponto neste intervalo de testemunho. No entanto, fenômenos de regressão e transgressão do mar na época da deposição podem remover a interface da seqüência sedimentar, deixando um lapso de tempo no testemunho difícil de diagnosticar. Além disso, muitos dos testemunhos estavam bastante danificados pelos processos de perfuração, transporte e armazenamento, destruindo completamente a seqüência sedimentar.

Procedeu-se, então, a um levantamento visual, escolhendo um testemunho de sondagem que provavelmente contém a interface, ou seja, um furo amostrado numa região onde esta interface não deve ter so

frido erosão. Este furo é designado pela Petrobrás por 3-RJS-160/ #2, amostrado na Formação Campos na plataforma continental do Rio de Janeiro. Coletaram-se 16 amostras de 10 gramas cada, aproximadamente, espaçadas de 20 centímetros, que foram colocadas individualmente em sacos plásticos previamente identificados. Contudo, visto que não se pode caracterizar perfeitamente a camada de argila correspondente à interface C/T, procurou-se efetuar as amostragens nas diversas camadas argilosas do testemunho: daí a flutuação no espaçamento das amostras.

6.2 - ANÁLISE GEOLÓGICA VISUAL DAS AMOSTRAS

Utilizando lupa binocular e ácido clorídrico diluído a frio, observa-se que a seqüência das amostras se caracteriza por uma sedimentação cíclica de siltitos e arenitos (Tabela 6.1), que apresentam composição mineralógica idêntica e simples. A estrutura da rocha exibe laminação incipiente que não chega a caracterizar alternância mineralógica ou de variação de cor, pelo menos em observação por lupa. As amostras apresentam, ainda, porosidade relativamente alta, com ausência de minerais metálicos e de restos fósseis. A cor preta ou cinza escuro, observada em todas amostras, sugere formação em ambiente de sedimentação com má circulação de água, o que resultou na depleção de oxigênio e acumulação de matéria orgânica. A alta porcentagem de matéria orgânica é evidenciada por fortes traços de cor preta ao raspar as amostras em placa de porcelana.

TABELA 6.1

ANÁLISE PETROGRÁFICA COM LUPA BINOCULAR E ÁCIDO CLORÍDRICO, DADOS DE REFERÊNCIA DA PETROBRÁS E A NOSSA DESIGNAÇÃO DAS AMOSTRAS

AMOSTRA	DADOS DA PETROBRÁS		ANÁLISE PETROGRÁFICA
	PROFUNDIDADE	CAIXA	
A	2838,66	7/8	Siltito com grânulos de quartzo transparentes e mica preta (biotita); acículas provavelmente de organismos fósseis; laminação incipiente sem mostrar alternância mineralógica ou de coloração; efervescência rápida a HCl diluído a frio.
B	2838,54	7/8	Arenito fino impuro com alta porcentagem de biotita; não apresenta material carbonático na matriz; composição da matriz semelhante ao siltito carbonático; laminação ausente.
C	2838,27	7/8	Semelhante à A; efervescência rápida; sem fósseis; microcristal de glauconita observado.
D	2837,96	6/8	Siltito carbonático com laminação evidente; alta porcentagem de biotita; a matriz é carbonática.
E	2837,76	6/8	Siltito carbonático, idem à anterior; boa efervescência.
F	2837,46	6/8	Arenito microconglomerático impuro, tipo wacke (cinzento e quatzoso); grãos de quartzo subangulares; matriz siltica carbonática de composição idêntica aos siltitos; marca uma variação na energia de sedimentação para um ambiente de energia mais alta que na sequência anterior.
G	2837,20	6/8	Siltito, idem às anteriores; efervescência presente.
H	2836,93	5/8	(início de uma camada arenítica) Arenito microconglomerático, idem à amostra K; efervescência baixa; diminuição da porcentagem de biotita nos arenitos em relação aos siltitos.
I	2835,57	5/8	Arenito microconglomerático; observa-se um diminuto cristal de metal (pirita).
J	2836,13	5/8	Arenito microconglomerático; sem efervescência.
K	2835,93	4/8	Idem à amostra J.
L	2835,70	4/8	Idem à amostra J.
M	2835,51	4/8	(volta às condições de deposição da base da sequência) Siltito laminado com alta porcentagem de biotita; presença de cristal de 1 cm x 1 cm de feldspato caulinizado; rocha quase próxima a um folhelho.
N	2835,31	4/8	Siltito laminado.
O	2835,0	4/8	Folhelho carbonáceo, rico em biotita.
P	2834,78	3/8	(provável início de uma camada arenítica) Arenito microconglomerático.

6.3 - DADOS OBTIDOS E CONCLUSÕES

Após coletadas, as 16 amostras foram pulverizadas, preparadas para irradiação e irradiadas conforme descrito no Capítulo 3, que trata do procedimento experimental. Em seguida, foram submetidas ao método de análise por ativação neutrônica instrumental desenvolvido, conforme descrito na Secção 4.1, ou seja, 1,5 gramas de cada amostra foi irradiada durante 32 horas em fluxo térmico de 10^{13} nêutrons.cm^{-2} . s^{-1}. Para serem submetidas à espectrometria gama de alta resolução, as amostras foram transportadas para o INPE, em São José dos Campos.

No entanto, devido à não-disponibilidade do equipamento, não se dispôs do tempo necessário para contar as 16 amostras e respectivos padrões sintéticos. Contaram-se somente 9 das amostras e dos padrões que, devido ao pouco tempo de contagem, apresentaram fotopicos com baixa estatística em relação ao nível de fundo. Na Figura 6.1, que é um exemplo destas contagens em padrão sintético, observa-se que o número de contagens no canal central do fotopico está em torno de N=1450, com desvio padrão $\sigma=\sqrt{N}=38$. O nível de fundo está em torno de 1250 contagens, ou seja, está 11% abaixo do limite inferior de N(1412 contagens).

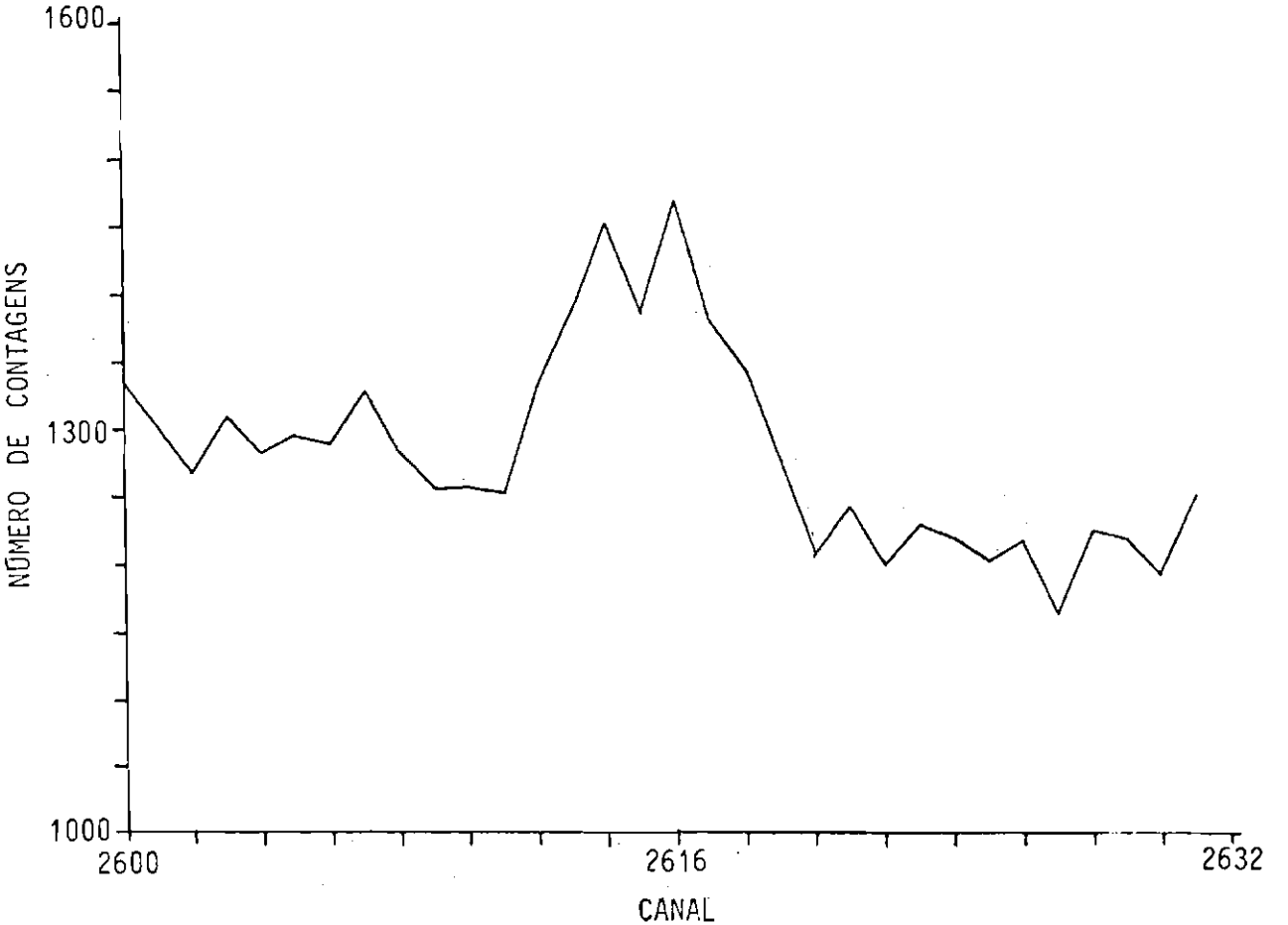


Fig. 6.1 - Exemplo típico de espectro na região do fotopico de 468 keV (canal 2616) do isótopo ^{192}Ir obtido em padrão sintético.

Como tentativa de análise dos dados, aplicou-se neles o método do limite superior da área do fotopico com determinado nível de significância. Descreve-se este método no Apêndice C. Apresentam-se os resultados obtidos na Tabela 6.2. Observa-se desta tabela que a área $\bar{a}$ calculada para as amostras (de A a I) de sedimentos é negativa para todos os casos. Isto se deve ao fato de que a contagem do fundo (B_o) é maior do que a contagem do pico (C). Já para os padrões sintéticos (de 1 a 9) irradiados com as amostras, obteve-se sempre $\bar{a}$ maior que zero, permitindo calcular, para estes casos, o limite superior da atividade do pico. No entanto, isto não permite obter informações sobre o valor exato da concentração de irídio nas amostras: precisa-se da atividade do fotopico nas amostras para aplicar a Equação 2.1 e calcular a massa de irídio contida nelas. Somente pode-se dizer, neste caso, que a concentração nas amostras é menor do que a concentração nos respectivos padrões. Adicionando estes resultados aos valores de concentração encontrados nos sedimentos especificamente analisados na Secção 4.2.1 (desenvolvimento do método de A.A.N.I.) monta-se a Tabela 6.3. Nesta tabela, nota-se que os valores de concentração de irídio obtidos exatamente (amostras H e L) são menores que os limites superiores encontrados para as outras amostras. Ainda, como era de se esperar, os valores exatos encontrados para as amostras H e L estão abaixo da concentração obtida pelo método do limite superior para estas amostras, 4,02 ppb e3,83 ppb, respectivamente. Observe-se que a variação nos limites superiores das concentrações de irídio se deve à variação na pesagem da massa de sílica ao preparar os padrões sintéticos.

TABELA 6.2

DADOS OBTIDOS PARA AS 9 AMOSTRAS DE ROCHAS SEDIMENTARES E RESPECTIVOS PADRÕES SINTÉTICOS, ANALISADOS POR A.A.N.I.

AMOSTRA	DADOS EXPERIMENTAIS (CONTAGENS)					ATIVIDADE CALCULADA (CONTAGENS/S)
	C	B_o	$\bar{a}$	σ	$\bar{A}_{(95\%)}$	
H	488902	493296	- 4344	991	-	-
I	182914	184448	- 1534	606	-	-
J	317529	319497	- 1968	799	-	-
K	256989	258541	- 1552	718	-	-
L	302406	323074	- 2668	802	-	-
M	310967	312757	- 1790	790	-	-
N	223962	224176	- 214	669	-	-
O	286827	288708	- 1881	759	-	-
P	113320	114542	- 1222	477	-	-
1	4621	4155	466	94	621	0,0445
2	4642	4278	364	94	519	0,0357
3	6184	5538	646	108	824	0,0433
4	4020	3771	249	88	394	0,0266
5	5615	5119	496	104	667	0,0537
6	3456	3187	269	82	404	0,0316
7	4722	4259	463	95	619	0,0392
8	4803	4481	313	96	479	0,0304
9	6093	5514	579	108	757	0,0401

OBS.: - Aplica-se o método de determinação do limite superior da área do pico, com 95% de nível de significância.

TABELA 6.3

DADOS PRELIMINARES DE CONCENTRAÇÃO DE IRÍDIO, OBTIDOS POR A.A.N.I., EM ROCHAS SEDIMENTARES

AMOSTRA	PROFUNDIDADE (m)	CONCENTRAÇÃO (ppb)
H	2836,93	1,95 ± 0,32
I	2836,57	< 3,83
J	2836,13	< 3,85
K	2835,93	< 3,77
L	2835,70	3,1 ± 0,9 (2,5 ; 3,7)
M	2835,51	< 3,65
N	2835,31	< 3,86
O	2835,0	< 3,68
P	2834,78	< 3,50

Plotando os dados da Tabela 6.3 obtêm-se a Figura 6.2,que é o perfil preliminar obtido para as rochas analisadas. Pode-se discutir algumas características deste perfil, ainda que preliminar. Os valores exatos de concentração de irídio encontrados para as amostras H e L estão dentro da faixa de variação de abundância no pico de irídio da Tabela 5.4, que varia de 0,16 a 87 ppb. Em particular para os dois locais do Atlântico Sul analisados (números 26 e 27 desta tabela,com 0,16 e 1,0 ppb de irídio), as concentrações estão acima destes valores. Por outro lado, a abundância crustal de irídio é 0,4 ppb (Goldschmidt, 1954), o que sugere que se estão analisando amostras coletadas em uma região rica deste elemento.

Além da determinação de irídio, este método de A.A.N.I. permite determinar a concentração de outros elementos que têm isótopos de meia-vida longa. Para tal, devem-se irradiar os sedimentos com os padrões geológicos convenientes. Na Tabela 6.4, apresentam-se as concentrações de alguns destes elementos mensuráveis, obtidas em uma amostra de sedimento ora irradiada com W-1, ora com PCC-1. Apesar de não se encontrar em maior concentração na amostra, deve-se ao escândio a maior atividade observada experimentalmente.

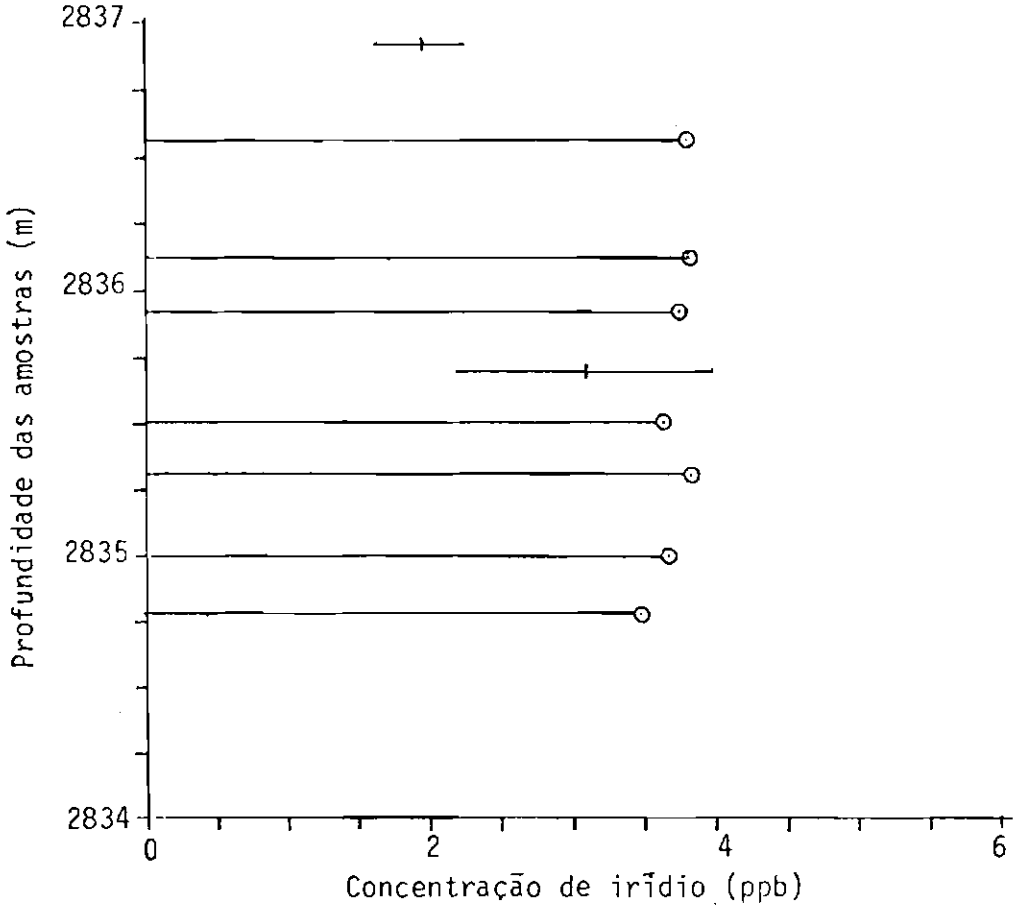


Fig. 6.2 - Dados preliminares de concentração de irídio obtidos por A.A.N.I., em rochas sedimentares.

- Pontos com barra de erro são valores exatos, e pontos do tipo ⊙ são limites superiores das concentrações.

TABELA 6.4

ELEMENTOS DE MEIA-VIDA LONGA MEDIDOS POR A.A.N.I., EXISTENTES EM UMA DAS ROCHAS SEDIMENTARES ANALISADAS

ELEMENTO	CONCENTRAÇÃO (ppm)
Sc	12
Co	26
Sb	11
Cr	45
Eu	2
Hf	13
Cs	307
Zr	236
Mn	396
Ta	5
Rb	109
outros elementos: Ba, Ce, Se, Th, Nb, Tb, Ni, La, Nd, Sr.	

CAPÍTULO 7

SUGESTÕES PARA FUTUROS TRABALHOS

Em decorrência do trabalho realizado surgiu a possibilidade de desenvolver outros métodos de determinação de irídio.

Um destes métodos parte de uma observação experimental feita no desenvolvimento deste trabalho: a alta atividade das amostras de rochas sedimentares analisadas por A.A.N.I. é devida em grande parte do escândio. Pode-se eliminar este elemento através de dissolução da amostra e passagem da solução por uma coluna de terra silícia impregnada com TBP. Esta resina retém os isótopos ^{46}Sc, ^{47}Sc, ^{233}Pa e ^{239}Np (Vasconcellos and Lima, 1978). Com esta sensível diminuição da atividade da amostra irradiada, pode-se diminuir a distância entre a amostra e o detector, mantendo-se um razoável tempo morto do equipamento eletrônico. Isto melhora as condições de espectrometria gama do fotopico de 468 keV do ^{192}Ir. Uma outra vantagem deste método é que se trabalhará com a amostra irradiada somente após os isótopos de meia-vida até 10 dias decairem, no mínimo, 3 meias-vidas: isto diminui razoavelmente a dose de radiação recebida pelo laboratorista.

Um outro método de determinação de irídio a ser desenvolvido é o de análise por ativação neutrônica radioquímica por dissolução da amostra em ácidos nítrico, fluorídrico e perclórico, para determinação de baixas concentrações. Verificou-se na Secção 4.1.1 deste trabalho que, com este método, detectou-se o fotopico de 468 keV do irídio em amostra de rocha sedimentar (concentração esperada de 2 a 3 ppb).

Para determinação de outros elementos do grupo da platina, deve-se fazer um estudo análogo ao feito para o ouro e o irídio na Secção 4.1, visando determinação de ósmio, platina e paládio, como é possível pelo método de coprecipitação dos metais nobres com o telúrio. Para tal, devem-se utilizar os carregadores convenientes destes elementos por ocasião da execução da separação química.

Em relação à hipótese do impacto meteorítico no fim do Cretáceo, como continuação do trabalho de aplicação dos métodos de A.A.N.I. e A.A.N.R. implantados, devem-se determinar (por A.A.N.I.) as concentrações de irídio nas amostras de sedimentos disponíveis ainda não submetidas à espectrometria gama. Estes dados serão acrescentados aos dados preliminares da Tabela 6.3 e Figura 6.2. Se entre estas 16 amostras não se encontrar alguma com concentração anômala de irídio, que é o que se procura, devem-se coletar novas amostras de sedimentos do testemunho. Quando for localizada tal amostra, se ela existir neste testemunho, parte-se para determinação das concentrações (por A.A.N.R.) em amostras coletadas em profundidades próximas à desta. Este último procedimento visa traçar um perfil exato da região em torno da anomalia de irídio.

Um outro trabalho a ser realizado é analísar observações paleontológicas efetuadas nas amostras de rochas sedimentares disponíveis, procurando uma possível relação entre a anomalia de irídio (se ela existir) e extinção em massa. Uma parte destas medidas paleontológicas já foi feita e está disponível na biblioteca da CENPES-Petrobrás.

Por último, estes métodos de determinação de irídio implantados devem ser aplicados em amostras de rochas sedimentares coletadas em outros locais do território nacional, visando checar a existência de anomalia de irídio na interface Cretáceo/Terciário. Um local de possível amostragem é o afloramento Gramame em Paulista, Pernambuco, onde há contacto a céu aberto do Cretáceo Superior (Formação Gramame) com o Paleoceno (Formação Maria Farinha) (Brito e Campos, 1982).

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ADAMS, F.; DAMS, R. A compilation of precisely determined gamma--transition energies of radionuclides produced by reactor irradiation. *Journal of Radioanalytical Chemistry*, 3(1/2):99-125, 1969.

AGIORGITIS, G. *Determination of geochemical distribution of platinum elements in chromites and related minerals using neutron activation analysis technique*. Vienna, International Atomic Energy Agency, Aug. 1978. 23p. (IAEA R-1835-P).

AHMAD, I.; AHMAD, S.; MORRIS, D.F.C. Determination of noble metals in geological materials by radiochemical neutron-activation analysis. *Analyst*, 102(1210):17-24, 1980.

ALVAREZ, L.W.; ALVAREZ, W.; ASARO, F.; MICHEL, H.V. Extraterrestrial cause for the Cretaceous-Tertiary extinction. *Science*, 208(4448): 1095-1108, June 1980.

ALVAREZ, W.; ASARO, F.; MICHEL, H.V.; ALVAREZ, L.W. Iridium anomaly approximately synchronous with terminal Eocene extinctions. *Science*, 216(4548):886-888, May 1982a.

ALVAREZ, W.; ALVAREZ, L.W.; ASARO, F.; MICHEL, H.V. Current status of the impact theory for the terminal Cretaceous extinction. In: CONFERENCE ON LARGE BODY IMPACTS AND TERRESTRIAL EVOLUTION: GEOLOGICAL, CLIMATOLOGICAL, AND BIOLOGICAL IMPLICATIONS, Snowbird, Utah, Oct. 19-22, 1981. *Geological implications of impacts of large asteroids and comets on the Earth*. Boulder, CO., Geological Society of America, c1982. p.305-325. (Special Paper, 190).

ALVAREZ, W.; KAUFFMAN, E.G.; SURLYK, F.; ALVAREZ, L.W.; ASARO, F.; MICHEL, H.V. Impact theory of mass extinctions and the invertebrate fossil record. *Science*, 223(4641):1135-1141, Mar. 1984.

ALVAREZ, W.; MULLER, R.A. Evidence from crater ages for periodic impacts on the Earth. *Nature*, 308(5960):718-720, Apr. 1984.

ARCHIBALD, J.D.; CLEMENS, W.A. Late Cretaceous extinctions. *American Scientist*, 70(4):377-385, July/Aug. 1982.

ATALLA, L.T. Interpretação quantitativa de resultados experimentais. São Paulo, Instituto de Energia Atômica, maio 1978 (Informação IEA 60, COURP-ARQ 7).

BARKER JUNIOR, J.L.; ANDERS, E. Accretion rate of cosmic matter from iridium and osmium contents of deep-sea sediments. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 32(6):627-645, 1968.

BOWMAN, W.W.; MACMURDO, K.W. Radioactive-decay gamma ordered by energy and nuclide. *Atomic Data and Nuclear Data Tables*, 13:89-122, 1974.

BRITO, I.M.; CAMPOS, D.A. O Cretáceo no Brasil. *Anais da Academia Brasileira de Ciências*, 54(1):197-218, 1982.

BROOKS, R.R.; REEVES, R.D.; YANG, X.H.; RYAN, D.E.; HOLZBECHER, J.; COLLEN, J.D.; NEALL, V.E.; LEE, J. Elemental anomalies at the Cretaceous-Tertiary boundary, Woodside Creek, New Zealand. *Science*, 226(4674):539-542, Nov. 1984.

CAMPSIE, J.; JOHNSON, G.L.; JONES, J.E.; RICH, J.E. Episodic volcanism and evolutionary crises. *EOS. Transactions American Geophysical Union*, 65(45):796-800, Nov. 1984.

CHOU, C.L. Radiochemical neutron activation analysis. In: MUECKE, G.K., ed. *Neutron activation analysis in the geosciences*. Toronto, Mineralogical Association of Canada, May 1980. cap. 6, p.133-166. (Short Course Handbook, 5).

COSTA, J.M. da, *Observação da radiação gama de baixa energia (0,05 - 3,00 MeV) com telescópio Ge(Li) na latitude geomagnética* $\lambda = 12^{o}S$. Tese de Doutorado em Ciência Espacial. São José dos Campos, INPE, fev. 1980. 233p. (INPE-2002-TLD/043).

CROCKET, J.H.; KEAYS, R.R.; HSIEH, S. Determination of some precious metals by neutron activation analysis. *Journal of Radioanalytical Chemistry*, 1(6):487-507, 1968.

CROCKET, J.H.; KUO, H.Y. Sources for gold, palladium and iridium in deep-sea sediments. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 43(6):831-842, 1979.

DAS, H.A.; FAANHOF, A.; VAN DER SLOOT, H.A. Errors in instrumental neutron activation analysis I. Determination of the peak area. *Journal of Radioanalytical Chemistry*, 54(1-2):289-301, 1979.

——— II. Analytical criteria. *Journal of Radioanalytical Chemistry*, 54(1-2):289-301, 1979.

DAVIS, M.; HUT, P.; MULLER, R.A. Extinction of species by periodic comet showers. *Nature*, 308(5960):715-717, Apr. 1984.

DePAOLO, D.J.; KYTE, F.T.; MARSHALL, B.D.; O'NEIL, J.R.; SMIT, J. Rb-Sr, Sm-Nd, K-Ca, O and H isotopic study of Cretaceous-Tertiary boundary sediments, Caravaca, Spain: evidence for an oceanic impact site. *Earth and Planetary Science Letters*, 64(3):356-373, 1983.

DERDOEGH, M.; JAKAB, A.B.; OSATH, G.; SZABO, E. Determination of noble metals by resonance neutron activation technique. *Journal of Radioanalytical Chemistry*, 29(2):321-334, 1976.

De SOETE, D.; GIJBELS, R.; HOSTE, J. *Neutron activation analysis*. New York, NY. John Wiley, 1972.

EMILIANI, C.; KRAUS, E.B.; SHOEMAKER, E.M. Sudden death at the end of the Mesozoic. *Earth and Planetary Science Letters*, 55(3):317-334, 1981.

FLANAGAN, F.J. 1972 values for international geochemical reference samples. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 37(2):1189-1200, 1973.

FOERSTER, H.; GOERNER, W. Activation analysis of platinum in gold via ^{199}Au. *Journal of Radioanalytical Chemistry*, 24(2):369-380, 1975.

FREY, F.A. Application of neutron activation analysis in mineralogy and petrology. In: MUECKE, G.K., ed. *Neutron activation analysis in the geosciences*. Toronto, Mineralogical Association of Canada, May 1980. Cap. 7, p.167-210. (Short Course Handbook, 5).

GANAPATHY, R. A major meteorite impact on the earth 65 million years ago: evidence from the Cretaceous-Tertiary boundary clay. *Science*, 209(4459):921-923, Aug. 1980.

——— Evidence for a major meteorite impact on the earth 34 million years ago: implication for eocene extinctions. *Science*, 216(4548): 885-886, May 1982.

GANAPATHY, R.; BROWNLEE, D.W. Interplanetary dust: trace element analysis of individual particles by neutron activation. *Science*, 206(4422):1075-1077, Nov. 1979.

GARTNER, S.; McGUIRK, J.P. Terminal cretaceous extinction: scenario for a catastrophe. *Science*, 206(4424):1272-1276, Dec. 1979.

GARTNER, S.; KEANY, J. The terminal cretaceous event: a geologic problem with an oceanographic solution. *Geology*, 6(12):708-712, 1978.

GIBSON, I.L.; JAGAM, P. Instrumental neutron activation analysis of rocks and minerals. In: MUECKE, G.K., ed. *Neutron activation analysis in the geosciences*. Toronto, Mineralogical Association of Canada, May 1980. P.109-131. (Short Course Handbook, 5).

GIJBELS, R.; GOVAERTS, A. Practical aspects of neutron activation determination of platinum metals. *Journal of Radioanalytical Chemistry*, 16(1):7-19, 1973.

GILBERT, E.N.; VERIOVKIN, G.V. Simultaneous neutron activation determination of palladium, gold, platinum and iridium in some natural materials. *Journal of Radioanalytical Chemistry*, 31(2): 365-375, 1976.

GILMORE, J.S.; KNIGHT, J.D.; ORTH, C.J.; PILLMORE, C.L.; TSCHUDY, R.H. Trace element patterns at a nonmarine Cretaceous-Tertiary boundary. *Nature*, 307(5948):224-228, Jan. 1984.

GOLDSCHMIDT, V.M. *Geochemistry*. Londres, Oxford University Press, 1954.

GOVAERTS, A.; GIJBELS, R.; HOSTE, J. The determination of Pd, Pt, Au, Ag, and Ir in copper by neutron activation analysis. *Analytica Chimica Acta*, 79:139-148, Oct. 1975a.

——— The determination of platinum and palladium in cooper-based standard reference materials by neutron activation analysis. *Analytica Chimica Acta*, 80(1):109-115, Nov. 1975b.

GREENLAND, L.P. Variation of iridium in a differentiated tholeiitic dolerite. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 35:319-322, 1971.

GRIEVE, R. The record of impact on Earth: implications for a major Cretaceous/Tertiary impact event. In: CONFERENCE ON LARGE BODY IMPACTS AND TERRESTRIAL EVOLUTION: GEOLOGICAL, CLIMATOLOGICAL, AND BIOLOGICAL IMPLICATIONS, Snowbird, Utah, Oct. 19-22, 1981. *Geological implications of impacts of large asteroids and comets on the Earth*. Boulder, CO., Geological Society of America, c1982. p.25-27. (Special Paper, 190).

HARRISON, C.G.A. Evolutionary processes and reversals of the Earth's magnetic field. *Nature*, 217(5123):46-47, Jan. 1968.

HARRISON, C.G.A.; PROSPERO, J.M. Reversals of the earth's magnetic field and climate changes. *Nature*, 250(5467):563-565, Aug. 1974.

HELENE, O.A.M. *Decaimento beta do* ^{92}Nb. Tese de Doutoramento em Física Nuclear. São Paulo, Instituto de Física da USP, 1982.

——— Upper limit of peak area. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research*, 212(1-3):319-322, July 1983.

KEAYS, R.R.; GANAPATHY, R.; LAUL, J.C.; KRÄHENBÜHL, U.; MORGAN, J.W. The simultaneous determination of 20 trace elements in terrestrial, lunar and meteoritic material by radiochemical neutron activation analysis. *Analytica Chimica Acta*, 72:1-29, 1974.

KERR, R.A. Periodic impacts and extinctions reported. *Science*, 223 (4642):1277-1279, Mar. 1978.

KIMURA, K. Noble metals in rock. In: SCIENTIFIC MEETING OF THE RESEARCH REACTOR INSTITUTE, 17., Kumatori, Osaka, 18 Mar. 1983. Kumatori, Osaka, Kyoto University, 1973. p.1-7.

LEINZ, V.; LEONARDOS, O.H. *Glossário geológico*. São Paulo, EDUSP, 1970.

LEWIS, J.S.; WATKINS, G.H.; HARTMAN, H.; DRINN, R.G. Chemical consequence of major impact events on Earth. In: CONFERENCE ON LARGE BODY IMPACTS AND TERRESTRIAL EVOLUTION: GEOLOGICAL, CLIMATOLOGICAL AND BIOLOGICAL IMPLICATIONS, Snowbird, Utah, Oct. 19-22, 1981. *Geological implications of impacts of large asteroids and comets on the Earth*. Boulder, CO., Geological Society of America, c1982. p.215-221. (Special Paper, 190).

LUCK, J.M.; TUREKIAN, K.K. Osmium-187/Osmium-186 in manganese nodules and the Cretaceous-Tertiary boundary. *Science*, 222(4624):613-615, Nov. 1983.

MAFRA, O.Y. Técnicas e medidas nucleares. São Paulo, EDUSP, 1973. 110p.

MALESZEWSKA, H.; DYBCZYNSKI, R. Determination of trace impurities in platinum by neutron activation analysis. *Journal of Radioanalytical Chemistry*, 31(1):177-193, 1976.

MAY, S.; PICCOT, D.; PINT, G. Impurities determination in precious metals like rhodium, palladium and platinum by neutron activation without separation. *Analusis*, 6(6):246-254, June/July, 1978.

McGHEE JUNIOR, G.R.; GILMORE, J.S.; ORTH, C.J.; OLSEN, E. No geochemical evidence for an asteroidal impact at late devonian mass extinction horizon. *Nature*, 308(5960):629-631, Apr. 1984.

McLEAN, D.M. Land floras: the major late planerozoic atmospheric carbon dioxide/oxygen control. *Science*, 200(4345):1060-1062, 1978a.

——— A terminal Mesozoic "Greenhouse": lessons from the past. *Science*, 201(4354):401-406, Aug. 1978b.

MONTANARI, A.; HAY, R.L.; ALVAREZ, W.; ASARO, F.; MICHEL, H.V.; SMIT, J. Spheroids at the Cretaceous-Tertiary boundary are altered impact droplets of basaltic composition. *Geology*, 11(11):668-671, 1983.

MUELLER, D. Chemical studies of the Mundrabilla iron meteorite by neutron activation. *Journal of Radioanalytical Chemistry*, 38(1/2): 499-511, 1977.

MÜLLER, O.; BAEDECKER, P.A.; WASSON, J.T. Relationship between siderophilic-element content and oxidation state of ordinary chondrites. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 35(2):1121-1137, 1971.

NAPIER, W.M.; CLUBE, S.V.M. A theory of terrestrial catastrophism. *Nature*, 282(5738):455-459, 1979.

OPDYKE, N.D.; GLASS, B.; HAYS, J.D.; FOSTER, J. Paleomagnetic study of Antarctic deep-sea cores. *Science*, 154(3747):349-357, 1966.

ORTH, C.J.; GILMORE, J.S.; KNIGHT, J.D.; PILLMORE, C.L.; TSCHUDY, R.H.; FASSETT, J.E. An iridium abundance anomaly at the palynological Cretaceous-Tertiary boundary in Northern New Mexico, *Science*, 214(4527):1341-1343, Dec. 1981.

PARRY, S.J. Simultaneous determination of the noble metals in geological material by radiochemical neutron-activation analysis. *Analyst*, 105(1257):1157-1162, Dec. 1980.

——— Neutron-activation analysis for the noble metals in geological samples. *Analytical Procedure*, 19(2):90-93, Feb. 1982.

POLLACK, J.B.; TOON, O.B.; ACKERMAN, T.P.; McKAY, C.P.; TURCO, R.P. Environmental effects of an impact-generated dust cloud: implications for the Cretaceous-Tertiary extinctions. *Science*, 219(4582):287-289, 1983.

RAMPINO, M.R.; STOTHERS, R.B. Terrestrial mass extinctions, cometary impacts and the Sun's motion perpendicular to the galactic plane. *Nature*, 308(5960):709-712, Apr. 1984.

RAUP, D.M.; SEPKOSKI JUNIOR, J.J. Mass extinctions in the marine fossil record. *Science*, 215(4539):1501-1503, Mar. 1982.

——— Periodicity of extinctions in the geologic. *Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America*, 81(3): 801-805, Fev. 1984. Apud Kerr (1984).

ROBOCK, A.; MASS, C. The mount St. Helens volcanic eruption of 18 May 1980: Large short-term surface temperature effects. *Science*, 216(4546):628-630, May 1982.

RUDDERMAN, M.A. Possible consequence of nearby supernova explosions for atmospheric ozone and terrestrial life. *Science*, 184(4141): 1079-1081, June 1984.

RUSSEL, D.A. The enigma of the extinction of the dinosaurs. *Annual Review of Earth Planetary Science*, 7(s.f.):163-182, 1979.

SAMADI, A.A.; FEDOROFF, M. Dosage de Au, Ir, Os, Pd, Pt, Ru dans le metaux de haute purete par activation neutronique. *Analusis*, 6(5): 191-202, May 1978.

SAWANT, A.D.; HALDAR, B.C. Simultaneous determination of silver, palladium, platinum, gold and ruthenium by neutron activation analysis. *Radiochemical Radioanalytical Letters*, 47(3):127-135, Apr. 1981.

SCHWARTZ, R.D.; JAMES, P.B. Periodic mass extinctions and the Sun's oscillation about the galactic plane. *Nature*, 308(5960):712-713, Apr. 1984.

SMIT, J.; HERTOGEN, J. An extraterrestrial event at the Cretaceous-Tertiary boundary. *Nature*, 285(5762):198-200, May 1980.

SMIT, J.; KLAVER, J. Sanidine spherules at the Cretaceous-Tertiary boundary indicate a large impact event. *Nature*, 292(5818):47-49, 1981.

STOCKMANN, H.W. Neutron activation determination of noble metals in rocks: A rapid radiochemical separation based on tellurium coprecipitation. *Journal of Radioanalytical Chemistry*, 78(2):307-317, 1983.

SUNDBERG, L.L.; BOYNTON, W.V. Determination of ten trace elements in meteorites and lunar materials by radiochemical neutron activation analysis. *Analytica Chimica Acta*, 89(1):127-140, Mar. 1977.

THADDEUS, P.; CHANAN, G.A. Cometary impacts, molecular clouds and the motion of the sun perpendicular to the galactic plane. *Nature*, 314(6006):73-75, Mar. 1985.

TOON, O.B.; POLLACK, J.B.; ACKERMAN, T.P.; TURCO, R.P.; MCKAY, C.P.; LIU, M.S. Evolutin of an impact-generated dust cloud and its effects on the atmosphere. In: CONFERENCE ON LARGE BODY IMPACTS AND TERRESTRIAL EVOLUTION: GEOLOGICAL, CLIMATOLOGICAL AND BIOLOGICAL IMPLICATIONS, Snowbird, Utah, Oct. 19-22, 1981. *Geological implications of impacts of large asteroids and comets on the Earth.* Boulder, CO., Geological Society of America, c9182, p.187-200. (Special Paper, 190).

TRAVESI, A. *Analisis por activacion neutronica:* teoria, practica y aplicaciones. Madrid, Servicio de Puclicaciones de la Junta de Energía Nuclear (J.E.N.), 1975. 727p.

TSCHÖPEL, P.; TÖLG, G. Comments on the accuracy of analytical results in ng- and pg- trace analysis of the elements. *Journal of Trace and Microprobe Techniques*, 1(1):1-77, 1982.

UFFEN, R.J. Influence of the earth's core on the origin and evolution of life. *Nature*, 198(4876):143-144, 1963.

VAN VALEN, L.M. The case against impact extinctions. *Nature*, 311 (5981):17-18, Sep. 1984.

VANIN, V.R.; HELENE, O.A.M. Métodos estatísticos em física experimental; apostila do curso ministrado pelo Instituto de Física da USP. São Paulo, 1980. 149p. Datilografado.

VARENKAMP, J.C.; THOMAS, E. Calcophile elements in Cretaceous/Tertiary boundary sediments: terrestrial or extraterrestrial? In: CONFERENCE ON LARGE BODY IMPACTS AND TERRESTRIAL EVOLUTION: GEOLOGICAL, CLIMATOLOGICAL AND BIOLOGICAL IMPLICATIONS, Snowbird, Utah, Oct. 19-22, 1981. *Geological implications of impacts of large asteroids and comets on the Earth.* Boulder, CO., Geological Society of America, c1982. p.461-467. (Special Paper, 190).

VASCONCELLOS, M.B.A.; LIMA, F.W. Activation analysis of alkaline rocks. A comparison between destructive and non-destructive methods. *Journal of Radioanalytical Chemistry*, 44(1):55-81, 1978.

VERIOVKIN, G.V.; GILBERT, E.N. The express simultaneous neutron activation determination of gold, palladium and platinum. *Journal of Radioanalytical Chemistry*, 36(2):359-367, 1977.

WATKINS, N.D.; GOODELL, H.A. Geomagnetic polarity change and faunal extinction in the southern ocean. *Science*, 156(3778):1083-1087, May 1967.

WEDEPOHL, K.H., ed. Handbook of geochemistry. Heidelberg, Springer Verlag, c1969. V.2-4, cap.78.

WEISSMANN, P.R. Terrestrial impact rates for long and short-period comets. In: CONFERENCE ON LARGE BODY IMPACTS AND TERRESTRIAL EVOLUTION: GEOLOGICAL, CLIMATOLOGICAL AND BIOLOGICAL IMPLICATIONS, Snowbird, Utah, Oct. 19-22, 1981. *Geological implications of impacts of large asteroids and comets on the Earth*. Boulder, CO., Geological Society of America, c1982. p.15-24. (Special Paper 190).

WETHERILL, G.W.; SHOEMAKER, E.M. Collision of astronomically observable bodies with the Earth. In: CONFERENCE ON LARGE BODY IMPACTS AND TERRESTRIAL EVOLUTION: GEOLOGICAL, CLIMATOLOGICAL AND BILOGICAL IMPLICATIONS, Snowbird, Utah, Oct. 19-22, 1981. *Geological implications of impacts of large asteroids on the Earth*. Boulder, CO., Geological Sociery of America, c1982. p.1-13. (Special Paper 190).

WEZEL, F.C.; VANUCCI, R.; VANUCCI, E. Découverte de niveaux riches en iridium dans la "Scaglia rossa" et la "Scaglia pennin bianca" de l'a d'onbrie - Marshes "Italie". *Compte-Rendus de l'Academie des Sciences*, 293(2):837-844, 1981.

WHITMIRE, D.P.; JACKSON IV, A.A. Are periodic mass extinctions driven by a distant solar companion? *Nature*, 308(5960):713-715, Apr. 1984.

WHITTEN, R.C.; CUZZI, J.; BORUCK, W.J.; WOLFE, J.H. Effects of nearby supernova explosions on atmospheric ozone. *Nature*, 263(5576):398-400. Sept. 1976.

WOLLIN, G.; KUKLA, G.J.; ERICSON, D.B.; RYAN, W.B.F.; WOLLIN, J. Magnetic intensity and climate changes. *Nature*, 242(5392):34-37, 1973.

ZOLLER, W.H.; PARRINGTON, J.R.; KOTRA, J.M.P. Iridium enrichment in airborne particles from Kilauea volcano: january 1983. *Science*, 222(4628):1118-1121, Dec. 1983.

APÊNDICE A

DETERMINAÇÃO DA ATIVIDADE DE AMOSTRA IRRADIADA

O número de átomos N expostos ao bombardeio de nêutrons é dado por:

$$N = \frac{6{,}02 \times 10^{23}\ m}{M} \qquad (A.1)$$

onde m é a massa do elemento presente na amostra e M é o mol do isótopo.

A taxa de produção do isótopo num reator nuclear é dado pela multiplicação de N.Ø.f.σ, onde Ø é o fluxo de nêutrons que atinge a amostra, σ é a secção de choque do núcleo alvo e f é a abundância isotópica fracionário do nuclídeo alvo na amostra.

A taxa de decaimento do isótopo é dada pela multiplicação de λ.N, onde N é o número dos núcleos radioativos presentes e λ é a constante de decaimento do isótopo:

$$\lambda = \frac{\ell n 2}{t_{1/2}}, \qquad (A.2)$$

onde $t_{1/2}$ é a meia-vida do isótopo.

A taxa líquida de variação de N é dada por:

$$\frac{dN}{dt} = Q - \lambda N, \qquad (A.3)$$

onde Q = N.Ø.f.σ. Rearranjando, tem-se que:

$$\frac{dN}{Q - \lambda N} = dt\ , \qquad (A.4)$$

$$\frac{d(Q - \lambda N)}{Q - \lambda N} = - \lambda dt. \qquad (A.5)$$

Integrando no tempo, tem-se:

$$Q - \lambda N = (Q - \lambda N)_{t=0} \, e^{-\lambda t} \qquad (A.6)$$

Se $N_{t=0}=0$, então:

$$N = \frac{Q}{\lambda} \, (1 - e^{-\lambda t}). \qquad (A.7)$$

A atividade dada pelo detector é $A = \lambda.N$, que, substituída na expressão de N obtida acima, resulta em:

$$A = N.\emptyset.f.\sigma \, (1 - e^{-\lambda t}) = \frac{6,02 \times 10^{23} \, m\emptyset f\sigma}{M} \, (1 - e^{-\lambda t}). \qquad (A.8)$$

Observe-se que σ, f e λ são tabelados; M e $\emptyset$ são conhecidos; t é o tempo de irradiação escolhido e A é a atividade acusada pelo detector. Assim, determina-se o único parâmetro desconhecido, a massa m presente na amostra irradiada.

APÊNDICE B

CÁLCULO DE CONCENTRAÇÃO

Suponha-se que um padrão P com massa m' de 10ng de irídio apresentou uma atividade de 1,5 (± 5%) contagens por segundo para o fotópico de 468 keV de irídio, ao ser contado durante 5 horas após 41 dias de irradiação. A amostra M irradiada com P apresentou 0,7 (± 15%) contagens por segundo ao ser contada durante 12 horas após 40 dias de decaimento. A massa total m de M é 1,5 g.

Para o cálculo do desvio padrão, vai-se levar em consideração somente a incerteza na intensidade medida, visto que "os maiores erros sistemáticos em A.A.N.I. estão associados com a determinação das áreas líquidas dos picos" (Gibsom e Jagam, 1980, pág. 124).

As correções para os tempos médios de decaimento são dados por:

$$A_o = A\, e^{\lambda t_d} \left[\frac{\lambda t_c}{1 - \exp(-\lambda t_c)} \right], \qquad (B.1)$$

onde t_d é o tempo de decaimento, t_c é o tempo de contagem e λ a constante de decaimento. Esta expressão fornece:

$$A_o(P) = 2,20 \qquad \text{e} \qquad A_o(M) = 1,02. \qquad (B.2)$$

Os desvios padrão são dados por:

$$\sigma[A_o(M)] = 1,02 \sqrt{(0,15)^2} = 0,15 \qquad \text{e} \qquad \sigma[A_o(P)] = 0,11. \qquad (B.3)$$

Portanto,

$$A_o(M) = 1,02\ (\pm\ 0,15) \qquad \text{e} \qquad A_o(P) = 2,20\ (\pm\ 0,11). \qquad (B.4)$$

A concentração C de irídio na amostra M é:

$$C = \frac{A_o(M)}{A_o(P)} \cdot \frac{m'}{m} = 3,09 \text{ ppb} , \qquad (B.5)$$

com desvio padrão dado por:

$$\sigma_C = C \sqrt{\left(\frac{0,15}{1,02}\right)^2 + \left(\frac{0,11}{2,20}\right)^2} = 0,48. \qquad (B.6)$$

Portanto, a concentração de irídio na amostra M é 3,09 (± 0,48) ppb.

Observe-se que, quando o fotopico é de meia-vida longa, obtém-se o mesmo resultado para a correção do tempo de decaimento usando a expressão $A_o = A\exp(\lambda\bar{t})$, onde o tempo médio de decaimento $\bar{t}$ é dado por:

$$\bar{t} = t_d + \frac{t_c}{2} . \qquad (B.7)$$

APÊNDICE C

MÉTODO DO LIMITE SUPERIOR DA ÁREA DO PICO

Este método (Helene, 1982 e 1983) trata da determinação do limite superior para a área de um pico obtida em analisador multicanal, com nível de significância conhecido. Esta questão é particularmente relevante nos casos em que a presença do pico é camuflada pela flutuação estatística do fundo. Os cálculos são feitos exatamente, permitindo que os resultados sejam aplicados nos casos de baixa estatística, quando não são válidas as aproximações gaussianas.

Quando não se identifica determinado pico no espectro, não se pode dizer que ele não existe; em uma medida durante tempo mais longo ou em uma condição de fundo mais favorável, o pico não observado poderia se manifestar. Nesta situação, pode-se somente dizer que a área do pico é menor que ou comparável à flutuação estatística do fundo.

O limite superior da área do pico A deve depender dos resultados experimentais: do fundo B e da contagem total C na região do pico. Neste trabalho, restringe-se ao caso de B não medido experimentalmente, ou seja, com seu valor verdadeiro não exatamente conhecido. Para outros casos, devem ser consultadas as referências dadas no início deste apêndice.

O primeiro passo é a determinação da função densidade de probabilidade (f.d.p.) do pico após o experimento g(a), ou seja, a determinação do grau de confiança em diferentes possíveis valores da área do pico a. Esta g(a) depende de B e C e da f.d.p. antes do experimento. O segundo passo é a determinação de A a partir de g(a).

Quando o fundo não é exatamente conhecido ou não tem desvio padrão desprezível, deduz-se (Helene, 1982 e 1983) a Equação:

$$g(a) = N_3 \int \frac{(a + B)^C \exp[-(a + B)]}{C} f(B)\, dB, \qquad (C.1)$$

onde N_3 é a constante de normalização e f(B) é a f.d.p. do fundo. Frequentemente, f(B) tem formato de uma gaussiana, com valor médio B_0 e desvio padrão σ_B. Quando isto é válido e C >> 1, pode-se expandir o integrando da Equação C.1, obtendo-se a Equação:

$$g(a) \cong N_3 \frac{\exp\left[-(a - \bar{a})^2/2\sigma^2\right]}{\sqrt{2\pi}\, C}, \qquad (C.2)$$

onde $\bar{a} = C - B_0$ e $\sigma^2 = \sigma_B^2 + C$.

Conhecido g(a), determina-se A. A probabilidade α de um valor de a ser maior ou igual a A é dada pela Equação:

$$\alpha = \int_A^\infty g(a)\, da. \qquad (C.3)$$

A probabilidade de um valor de a ser menor que A é $1-\alpha$. Assim, pode-se dizer que a área do pico é menor que A, com nível de significância $(1-\alpha)100\%$.

Substituindo a Equação C.2 na C.3 e usando a função erro da Equação:

$$I(z) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}} \int_z^\infty e^{-x^2/2} dx \qquad (C.4)$$

obtém-se a Equação:

$$\alpha = \frac{I\left(\frac{A-\bar{a}}{\sigma}\right)}{I\left(\frac{-\bar{a}}{\sigma}\right)}. \qquad (C.5)$$

Desenvolvendo a Equação C.5, obtém-se a Equação:

$$\int_0^{\frac{A-\bar{a}}{\sigma}} e^{-x^2/2}\, dx = \frac{1}{2}(1 - \alpha) - \alpha \int_0^{\bar{a}/\sigma} e^{-x^2/2}\, dx \qquad (C.6)$$

que é de aplicação imediata.

Calcula-se C como o total de contagens em uma quantidade de canais do espectro, em torno da região do pico procurado, equivalente a 8 keV. Calcula-se B_0 como o total de contagens em uma quantidade de canais equivalente a 4 keV em cada lado da região de C. Normalmente, tem-se que $\sigma_{B_0} = \sqrt{B_0}$.

Na Tabela C.1, apresentam-se os dados obtidos neste trabalho para o fotópico de 468 keV do irídio irradiando-se 500 mg de padrão geológico PCC-1 durante 32 horas em fluxo térmico de 10^{13} neutrons.$cm^{-2}.s^{-1}$, utilizando este método de cálculo de limite superior da área do pico, com determinado nível de significância. Pode-se dizer, para o PCC-1 da 1ª linha desta tabela, que a área correspondente ao fotopico é 2047 contagens, com nível de significância de 95%. Para este mesmo PCC-1, obteve-se a concentração de 3,7 (±1,8) ppb de irídio, utilizando um programa tradicional de determinação da área do pico para baixa estatística, o HYPERMET (Costa, 1980), disponível no INPE.

TABELA C.1

CÁLCULO DA CONCENTRAÇÃO DE IRÍDIO NO PADRÃO GEOLÓGICO PCC-1
UTILIZANDO O MÉTODO DO LIMITE SUPERIOR DA ÁREA

MATERIAL	CONTAGENS					LIMITE SUPERIOR DA CONCENTRAÇÃO (ppb)
	c	B_o	$\bar{a}$	σ	$A_{95\%}$	
PCC-1	501857	501734	123	1002	2047	5,1
Padrão sintético	19791	18859	932	197	1256	-
PCC-1*	1064817	1060764	4053	1457,9	6451,3	7,7
Padrão sintético*	108051	92549	15502	447,9	16239,8	

* Medida efetuada no Instituto de Estudos Avançados I.E.A.V. - CTA.