



AUTARQUIA ASSOCIADA À UNIVERSIDADE
DE SÃO PAULO

**DETERMINAÇÃO DE IRÍDIO EM BAIXAS
CONCENTRAÇÕES(sub ng g⁻¹) EM MATERIAIS
GEOLÓGICOS POR ATIVAÇÃO NEUTRÔNICA**

CLAUDIA PETRONILHO RIBEIRO MORCELLI

**Dissertação apresentada como parte dos
requisitos para obtenção do Grau de
Mestre em Ciências na Área de
Tecnologia Nuclear – Aplicações**

**Orientadora:
Dra. Ana Maria Graciano Figueiredo**

São Paulo

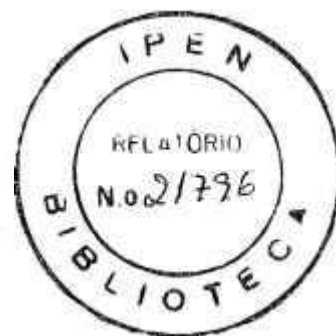
1999

INSTITUTO DE PESQUISAS ENERGÉTICAS E NUCLEARES

Autarquia Associada à Universidade de São Paulo

**DETERMINAÇÃO DE IRÍDIO EM BAIXAS CONCENTRAÇÕES (sub ng g⁻¹)
EM MATERIAIS GEOLÓGICOS POR ATIVAÇÃO NEUTRÔNICA**

CLAUDIA PETRONILHO RIBEIRO MORCELLI



**Dissertação apresentada como parte
dos requisitos para a obtenção do
grau de Mestre em Ciências na Área
de Tecnologia Nuclear - Aplicações**

Orientador:

Dra. Ana Maria Graciano Figueiredo

SÃO PAULO

1999

DETERMINAÇÃO DE IRÍDIO EM BAIXAS CONCENTRAÇÕES (sub ng g⁻¹) EM MATERIAIS GEOLÓGICOS POR ATIVAÇÃO NEUTRÔNICA

Claudia Petronilho Ribeiro Morcelli

RESUMO

A análise dos elementos do grupo da platina (EGPs: Ru, Rh, Pd, Os, Ir e Pt) em materiais geológicos é difícil, devido às baixas concentrações desses elementos (ng g⁻¹ ou sub ng g⁻¹) e sua distribuição heterogênea na maioria das matrizes geológicas.

O interesse na determinação dos EGP tem aumentado muito ultimamente, devido não só à crescente utilização desses elementos na indústria moderna, mas também às informações que esses elementos podem fornecer sobre processos do manto. A determinação de irídio em baixas concentrações é particularmente importante, devido a anomalias na concentração de irídio em rochas sedimentares, relacionadas ao impacto de um objeto extraterrestre responsável por extinções na interface Cretáceo-Terciário (K-T).

No presente trabalho, apresenta-se um método de análise por ativação com separação radioquímica para a determinação de irídio em amostras geológicas. O procedimento consistiu na irradiação com nêutrons térmicos de cerca de 500 mg de amostra, seguida por sinterização com peróxido de sódio, precipitação com telúrio e espectrometria gama de alta resolução com detector de Ge hiperpuro.

A precisão e exatidão do método foram verificadas pela análise dos materiais de referência SARM-7 (South Africa Bureau of Standards) e W-1 (USGS). O limite de detecção para as condições analíticas empregadas foi de 0,004 ng g⁻¹. O procedimento foi aplicado aos materiais de referência TDB-1 e WGB-1 (CANMET), que possuem somente valores de informação para o Ir, e aos materiais de referência GXR-3, GXR-5 e GXR-6 (USGS), que não apresentam nenhum valor de informação para a concentração de Ir. Este trabalho é uma contribuição aos valores de Ir nesses materiais de referência. Como exemplo de aplicação do método a amostras reais, o procedimento desenvolvido foi empregado na determinação de irídio em amostras de basaltos da Bacia do Paraná, coletados no município de Bom Guará do Sul, Santa Catarina, fornecidas pelo Instituto de Geociências da Universidade de Campinas.

DETERMINATION OF IRIDIUM AT LOW LEVELS (sub ng g⁻¹) IN GEOLOGICAL MATERIALS BY NEUTRON ACTIVATION ANALYSIS

Claudia Petronilho Ribeiro Morcelli

ABSTRACT

The analysis of the platinum group elements (PGE: Ru, Rh, Pd, Os, Ir and Pt) in geological materials is difficult, due to the low concentrations of these elements (ng g⁻¹ or sub ng g⁻¹) and their heterogeneous distribution in many geological matrices.

The determination of PGE has attracted great interest due not only to the increasing utilization of these elements in modern industry, but also to the information that these elements can provide on mantle processes. The determination of very low amounts of iridium is particularly important on account of some anomalous concentrations of iridium in sedimentary rock samples, related to the impact of an extraterrestrial object responsible for extinctions at the Cretaceous-Tertiary (K-T) boundary.

In the present paper, a radiochemical neutron activation method for the determination of iridium in geological materials is presented. The procedure consisted of thermal neutron irradiation of about 500 mg of the sample, followed by sinterization with sodium peroxide, precipitation with tellurium and high resolution gamma-ray spectrometry with a hyper-pure Ge detector.

The accuracy and precision of the procedure were evaluated by analysis of the certified reference material SARM-7 (South Africa Bureau of Standards) and W-1 (USGS). The detection limit for the analytical conditions employed was 0.004 ng g⁻¹. The procedure was applied to the reference materials TDB-1 and WGB-1 (CANMET), which present provisional values for Ir, and to the reference materials GXR-3, GXR-5 and GXR-6 (USGS), which do not present information values for Ir. This work is a contribution to Ir values in these reference materials. As an example of application of the method to real samples, the developed procedure was employed in the determination of iridium in basaltes from Paraná basin, collected in Bom Guara do Sul, Santa Catarina, provided by the Geosciences Institute of the University of Campinas.

A meus pais, e
aos meus queridos Caio e Edilson

AGRADECIMENTOS

À Dra. Ana Maria Graciano Figueiredo, com muito carinho, pela sua orientação, apoio, confiança e amizade.

À Dra Marina Beatriz Agostini Vasconcellos por ter apoiado e autorizado a execução desta dissertação.

À Dra. Jacinta Enzweiler, pelas sugestões, discussões e fornecimento dos materiais de referência TDB-1 e WGB-1.

À Dra. Déborah Inês Teixeira Fávaro, pela ajuda na parte experimental deste trabalho em relação ao procedimento para determinação do rendimento químico.

Ao MSc. Ronaldo Luiz Mincato, da UNICAMP, pelo fornecimento dos basaltos analisados.

À Regina Becki Ticianelli pelo apoio nas atividades de laboratório.

A todos os colegas do Setor de Radioquímica pelo agradável convívio durante o período da realização deste trabalho.

Ao CNPq pelo apoio financeiro.

S U M Á R I O

	Página
1	Introdução 1
1.1	Ocorrência dos EGPs 1
1.2	Aplicações do irídio.. 2
1.3	Propriedades químicas do irídio 4
1.4	A geoquímica e os EGPs 5
1.5	Análise de traços 9
1.6	Análise dos EGPs 12
1.7	Análise por Ativação com Nêutrons 13
1.8	Estudos com os EGPs 17
1.9	O trabalho realizado 20
2	Procedimentos para análise de EGPs em materiais geológicos..... 24
2.1	Dissolução de amostras geológicas 25
2.2	Pré-concentração dos EGPs 27
2.2.1	A técnica de fire-assay 28
2.2.2	Coprecipitação 30
3	Parte Experimental 32
3.1	Equipamentos 32
3.2	Reagentes utilizados 33
3.3	Soluções utilizadas 33
3.3.1	Solução de ácido clorídrico 1M 33
3.3.2	Solução de ácido clorídrico 6M 34
3.3.3	Solução de ácido nítrico 1 M 34
3.3.4	Solução de telúrio 1 mg/mL 34
3.3.5	Água-Régia 34
3.3.6	Traçador de irídio 34
3.3.7	Carregador de irídio 35
3.3.8	Carregador de ouro 35
3.3.9	Carregador de paládio 35
3.3.10	Carregador de platina 35

3.3.11	Solução de cloreto de estanho 1M	35
3.4	Preparação do padrão de irídio	36
3.5	Preparação das amostras	36
3.6	Procedimento para irradiação	37
3.7	Irradiação	38
3.8	Procedimento Experimental.....	38
3.8.1	Esquema do procedimento.....	44
3.9	Contagem	45
3.10	Obtenção dos dados	45
3.11	Cálculo da concentração do elemento irídio	46
3.12	Determinação do rendimento analítico	47
3.12.1	Ensaio com carregadores	48
3.12.2	Rendimento obtido para os materiais geológicos analisados	49
3.12.3	Resultados	51
3.13	Estudos com a coprecipitação	51
3.14	Descontaminação dos filtros de placa porosa	54
3.15	Análise por Ativação com Nêutrons Instrumental	57
4	Resultados e Discussões	59
4.1	Cálculo do limite de detecção	59
4.2	Resultados	60
4.3	Discussões	64
5	Conclusões	71
	Apêndice	73
	Referências Bibliográficas	74

CAPÍTULO 1

INTRODUÇÃO

O elemento irídio foi isolado pela primeira vez, em 1803, e sua descoberta foi anunciada juntamente com o elemento ósmio (Griffith,1967). Irídio, rutênio, ródio, paládio, ósmio e platina são classificados como EGPs (elementos do grupo da platina). Os EGPs são considerados metais preciosos assim como prata e ouro.

1.1 Ocorrência dos EGPs

Os EGPs são encontrados principalmente em rochas ígneas básicas nos Montes Urais na Rússia e no Complexo Bushveld na África do Sul, onde há o maior corpo intrusivo máfico conhecido até hoje, sendo esta região rica em sulfetos e platinóides (Skinner,1970).

Os EGPs ocorrem juntos na crosta terrestre, concentrando-se em rochas ígneas máficas. São metais geoquimicamente escassos com abundância inferior a 10 ppb na crosta terrestre (Skinner,1970). Os EGPs são elementos siderófilos, associados preferencialmente ao ferro metálico em meteoritos. Entre os EGPs, os elementos mais abundantes são a platina e o paládio e, no caso do irídio, sua abundância na crosta terrestre é da ordem de 0,001ppm. Material extraterrestre como ferro meteorítico pode apresentar variações na

concentração de irídio de até 6000 vezes, comparando-se com a crosta terrestre (Mason, 1971).

O irídio ocorre na natureza como metal em combinação com platina, ósmio e ouro, principalmente com ósmio, na forma de osmiridium. É encontrado também em ferro meteorítico e em todos os minérios de platina (Leddicote, 1961). Sua obtenção é feita através de processo de refinamento a partir desses materiais.

O osmiridium, forma na qual o irídio é mais encontrado, consiste em uma liga contendo quantidades variáveis de irídio e ósmio e também pequenas quantidades de rutênio e ródio. Sua ocorrência é a mesma da platina nativa, em depósitos aluviais, resultantes da desintegração de rochas ígneas básicas. Ocasionalmente, osmiridium acompanha platina e ouro nativo sendo que o mineral pode ser também encontrado isoladamente (Schoeller & Powell, 1919).

1.2 Aplicações do irídio

Economicamente, os EGPs são muito importantes, sendo os maiores consumidores da produção mundial dos EGPs os Estados Unidos e o Japão, consumindo cada um 1/3 da produção mundial.

A aplicação econômica do irídio é distribuída percentualmente em: 49% na indústria química, 41% em aplicações diversas e 10% na fabricação de cadinhos.

Na indústria petrolífera, os EGPs são utilizados em conjunto com catalisadores para a regeneração das frações do petróleo. Na indústria têxtil, tubos feitos com ligas de Pt-Ir são utilizados para a fiação de fibras de viscose. Em equipamentos de laboratório, cadinhos de Pt-Ir e Pt com outros EGPs apresentam maior resistência sob atmosferas oxidantes. O irídio na forma de ligas também é utilizado na indústria eletrônica para a fabricação de componentes eletrônicos. Na área odontológica, suas ligas são apreciadas pela melhor qualidade e aparência. Em gamagrafia industrial, o radioisótopo ^{192}Ir é usado para avaliar imperfeições em peças metálicas (Sanches, 1974).

Na área médica possui grande aplicação em ligas de cateteres e outras peças para implantes, sendo que nesta área sua aplicação mais importante é em radioterapia, tratamento cujo agente terapêutico são as radiações ionizantes, por ser um ótimo emissor β e expor o paciente a baixas doses de radiação. Tem sido utilizado em braquiterapia (técnica que coloca a fonte radioativa diretamente em contato com o tumor), para eliminação de carcinomas (tumores cancerígenos), em várias regiões do organismo como corpo uterino, pescoço, tecidos moles, entre outros (Rostelato *et al.*, 1983)

Tendências modernas na aplicação de irídio se encontram na área ambiental, onde microeletrodos de irídio são utilizados para a detecção de poluentes como chumbo e cádmio em águas naturais.

Catalisadores a base de irídio são usados na indústria química em processos de hidrogenação de várias substâncias. Savchenko *et al.* (1997), utilizaram em seus estudos este tipo de catalisador para a síntese da N-iril-hidroxilamina. Comparando a utilização da platina e do irídio como catalisadores chegaram à conclusão de que para este processo de hidrogenação o catalisador de irídio possui características superiores.

Conversores catalíticos constituídos de alumínio e EGPs, utilizados em catalisadores para automóveis, são importantes por oxidarem monóxido de carbono, hidrocarbonetos e óxido nitroso, diminuindo sensivelmente a emissão de poluentes pelos automóveis no ar (Schafer & Puchelt, 1998).

1.3 Propriedades químicas do irídio

Na sua forma metálica, o irídio é prateado, possui estrutura cristalina distinta (cfc) e não é atacado por nenhum ácido, nem mesmo por água-régia. É atacado somente por fusão alcalina e, a temperaturas mais altas, é atacado pelo oxigênio, formando dióxido, e pelos halogênios (F, Cl, Br, I) (Griffith, 1967).

Na Tabela 1.1 são apresentados os compostos de irídio formados pela reação de irídio com alguns reagentes mais comuns.

Entre suas características físico-químicas, o elemento irídio possui alta dureza e baixa ductilidade. Sua densidade é de 22,65 (a 20°C) e seu ponto de fusão é 2454°C.

Tabela 1.1 – Formação de compostos de irídio (Lee, 1980)

Reagente	O ₂ (1000°C)	F	Cl (600°C)	H ₂ O	HCl ou HNO ₃	HNO ₃
compostos de Ir	IrO ₂	IrF ₆	IrCl ₃	não reage	não reage	não reage

O irídio é mais estável nos estados de oxidação +3 e +4, sendo que seu estado de oxidação varia de 0 a 6. No estado +6, são bem conhecidos os compostos IrF_6 , IrO_3 , IrS_3 , IrSe e IrTe_3 (Lee, 1980).

Em solução, o estado tetravalente é o mais estável, encontrando-se também nesta forma de oxidação sulfetos e carbonilos. Em soluções alcalinas e sais prevalece o estado hexavalente. Na forma trivalente encontramos óxidos, haletos e compostos complexos e os tetravalentes na forma aniônica (Remy, 1956).

1.4 A Geoquímica e os EGPs

A Geoquímica se preocupa com o estudo da evolução dos elementos químicos através dos distintos níveis da Terra e da crosta terrestre e também com a interpretação do comportamento dos elementos químicos, considerados individualmente, durante os processos geológicos (Gonzalez, 1972).

Os primeiros estudos geoquímicos dos EGPs, em silicatos, minerais e meteoritos, segundo Crocket (1989), foram realizados por Goldschmidt e Noddack et.al. Estes pesquisadores estabeleceram o caráter siderófilo dos EGPs, enfatizando sua comum associação a sulfetos em rochas ultramáficas e sugeriram que baixas concentrações de EGPs são típicas de rochas silicáticas, pobres em enxofre e minerais como sulfoarsenetos, arsenetos, sulfetos e silicatos.

De um modo geral, a afinidade geoquímica dos EGPs na formação de rochas máficas e ultramáficas e em outros minerais que ocorrem em depósitos de EGPs é razoavelmente bem conhecida; ligas metálicas, sulfoarsenetos, arsenetos, sulfetos, óxidos e silicatos representam uma seqüência em decréscimo da presença de EGPs que varia de 10 a 100 ppm em metais e chega a concentrações inferiores a 0.001ppb em alguns silicatos. Fazendo-se uma comparação entre rochas máficas e ultramáficas de diferentes composições, a quantidade de irídio em rochas ultramáficas varia de 1 a 10ppb, enquanto que em rochas máficas esta variação cai para a ordem de 0,5 a 0,01ppb. As maiores incertezas em relação aos teores de EGPs estão relacionadas aos sulfetos, em rochas magmáticas, e dos EGPs na forma de óxidos e silicatos, particularmente em rochas máficas e ultramáficas (Crocket, 1989).

O caráter siderófilo dos EGPs é exemplificado por várias tendências geoquímicas: a alta concentração de EGPs em meteoritos (ppm), sua ocorrência nos metais ferro-níquel dos condritos e sua forte divisão na fase metálica de meteoritos férricos, que também possuem uma fase sulfeto abundante. Como uma parte significativa dos EGPs ocorre em depósitos magmáticos, muitos têm ligações metálicas e suas características siderófilas são de importante significado econômico (Crocket, 1989).

Há um notável decréscimo na quantidade de EGPs em rochas silicáticas pobres em enxofre em relação a rochas ultramáficas e máficas. Esta tendência pode mudar abruptamente se o magma estiver saturado com sulfeto.

A cristalização fracionada do magma máfico reduz o teor do magma em irídio e provavelmente também em rutênio e ósmio. Com paládio, e provavelmente platina, este processo não ocorre com a mesma intensidade que para o irídio. Conseqüentemente, um

aumento na fração Pd/Ir é o que se espera em uma cristalização fracionada normal do magma máfico (Crocket, 1989).

Como já dito, os EGPs são considerados elementos escassos na crosta terrestre. Alvarez *et al.* (1980) descobriram a existência de anomalias em relação ao teor de irídio em argilas da Itália, Dinamarca e Nova Zelândia, que datam da interface Cretáceo-Terciário (cerca de 65 milhões de anos atrás, época estimada do desaparecimento dos dinossauros da face da Terra). Os estudos de Alvarez levaram a um grande interesse na pesquisa da evolução geológica e biológica deste período, dada a importância em se pesquisar a história geológica do período Cretáceo-Terciário.

A Teoria de Alvarez, uma das mais difundidas para explicar a extinção dos dinossauros, é a de que um asteróide (estimado em 10 km de diâmetro), tenha se chocado com a Terra e, entre os efeitos causados por este impacto, a formação de uma massa de poeira teria envolvido a atmosfera, impedindo a passagem de raios solares e então provocado uma sensível diminuição na fonte de alimentos dos herbívoros, que acabaram morrendo e, conseqüentemente, após alguns tempo, também os carnívoros.

Esta teoria tem sido bastante contestada pois muitos questionam o porquê da sobrevivência de outras espécies ao cataclisma. Há ainda outras teorias como a das erupções vulcânicas, segundo a qual gases vulcânicos teriam destruído a camada de ozônio que protegia a Terra dos raios ultravioleta do Sol e a teoria que defende uma contaminação por parasitas. O que diferencia a teoria de Alvarez de outras teorias é o fato de ser um dos únicos trabalhos que possui cunho científico, já que eles apontaram minúsculas esferas de irídio depositadas nas rochas de uma centena de pontos do planeta. O irídio é milhares de vezes mais abundantes nos meteoritos do que na Terra e é possível que os pontos onde se acumula tenham sido alvo de bombardeio cósmico no passado. Além disso, a forma das

esferas é típica de material submetido a violenta compressão por impacto, porém nem todas as supostas crateras têm a idade correta de 65 milhões de anos.

Zoller *et al.* (1983) contestaram a teoria de Alvarez pois, em seus estudos, encontraram concentrações de irídio comparáveis às associadas a meteoritos em amostras de material coletado de uma erupção vulcânica no Havai.

Cientistas como Keith (1982) atribuíram também as concentrações anômalas de irídio a um enriquecimento geoquímico, e não consideraram que a abundância de irídio em fases geológicas deva ser o único critério para se julgar uma possível associação a um impacto com um objeto extraterrestre.

A cratera de Chicxulub, localizada em Yucátan, México, possui 200 Km de diâmetro e foi recentemente datada em 65 milhões de anos (Hildebrand *et al.*, 1991). Koeberl *et al.* (1994) ao analisar rochas provenientes da referida cratera, reforçaram a hipótese de que a cratera tem sua origem no período K-T. As rochas analisadas apresentaram alta concentração de irídio e baixa relação $^{187}\text{Os}/^{188}\text{Os}$, dados característicos de meteoritos e incompatíveis com a derivação crustal. Blum *et al.* (1993), ao analisarem a composição isotópica de estrôncio, neodímio e oxigênio em rochas provenientes da cratera de Chicxulub, também obtiveram dados que relacionam esta cratera ao impacto catastrófico do K-T.

As anomalias em relação ao elemento irídio, que datam do período C-T, recentemente foram associadas à formação de diamantes. Hough *et al.* (1997) caracterizaram diamantes, com mais de 30 μm de tamanho, utilizando a técnica de microscopia eletrônica, encontrados numa camada enriquecida de irídio datada do período K-T, em Tamaulipas, no México. Os autores citam neste trabalho que o mesmo fenômeno já havia sido observado na Alemanha, sendo que a formação destes diamantes estaria

relacionada à transformação do grafite, após um possível impacto extraterrestre. A associação com o alto teor de irídio presente nestes sedimentos sustenta a origem dos diamantes por impacto.

Albertão & Martins (1996) utilizaram a Análise por Ativação com Nêutrons Instrumental (INAA), entre outras técnicas, para a determinação de anomalias de irídio em camadas datadas do período K-T na formação Maria Farinha, em Pernambuco. Foi identificado que o teor de irídio presente no material analisado era 69 vezes maior dos que os níveis normais.

Há diferentes modelos para a interpretação das anomalias de irídio, sendo três as principais, segundo Chai *et al.* (1995): de origem extraterrestre, vulcânica ou geoquímica.

Em relação aos EGPs, segundo Sawlowicz (1993), os tipos e processos de enriquecimento, no meio ambiente, envolvidos são: extraterrestre (asteróides, cometas, lixo cósmico, resíduos de impacto); vulcanogênicos (condensados ricos em EGP); precipitação de sedimento marinho (baixa razão de sedimentação, condições anóxicas); microbial (concentração, precipitação e reprecipitação); exalativa-hidrotermal; lixiviação, transporte e precipitação a uma interface redox.

1.5 Análise de traços

Muitos elementos ocorrem em quantidades tão pequenas que a sua detecção só foi possível após o desenvolvimento de métodos analíticos instrumentais mais sensíveis, sendo que antes disso a determinação quantitativa de sua concentração não era possível.

Para se referir a tão baixas concentrações costuma-se utilizar o termo “traço” e o elemento em questão “elemento-traço”

Atualmente, concentrações muito baixas podem ser determinadas com precisão e exatidão devido ao desenvolvimento de novas técnicas analíticas e, ao se utilizar o termo análise de traços, faz-se uma referência a uma quantidade muito pequena, porém de concentração mensurável (Pinta, 1978).

São considerados “elementos-traço” aqueles cuja concentração é inferior a $100 \mu\text{g g}^{-1}$. Concentrações extremamente baixas, abaixo de 10 ng g^{-1} são denominadas “ultra-traço”. (Vandecasteele & Block, 1994).

O estudo de muitos elementos presentes nos mais diversos tipos de materiais em baixas concentrações tem sido importante para melhor se entender sua função.

A noção de traços surgiu de estudos em materiais biológicos, publicados em 1857 por Claude Bernard, o qual descobriu as metaloenzimas e a catálise de elementos-traço no organismo. Na mesma época, Gabriel Bertrand distinguiu oligo-elementos em plásticos, elementos que, mesmo presentes em plásticos a baixos teores, dinamizavam a catálise do material (Pinta, 1978).

Nos diversos campos científicos tem sido comprovada a importância de vários elementos em baixas concentrações.

Na área de Bioquímica, elementos como F, Si, V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, As, Se, Mo, Sn e I, em baixos teores, são considerados essenciais nos processos bioquímicos de organismos vivos, porém quando em concentrações maiores são tóxicos. Elementos como Cd, Hg e Pb em baixas concentrações causam problemas de toxicidade (Pinta, 1978).

Nas ciências ambientais, o estudo de elementos-traço se faz importante na água (resíduos industriais; água de rios, mares e oceanos; água potável), aerossóis e solos para a verificação dos níveis de metais pesados e tóxicos como por exemplo As, Be, Cr, Ni, Cd (câncer), Be e Cd (doenças crônicas do pulmão), Hg e Pb (desvios neurológicos) (Pinta, 1978).

Na área industrial, a importância da determinação de elementos-traço e ultra-traço se aplica à necessidade de se obter cada vez mais materiais com alto grau de pureza, como por exemplo semicondutores.

Na área de Geoquímica a descoberta de elementos-traço na crosta terrestre data de 1935, com estudos de Goldschmidt (Pinta, 1978). A determinação de elementos-traço em rochas, amostras de água, são importantes para a obtenção de informações sobre a evolução geoquímica da Terra.

Nos processos geoquímicos, tem-se tornado cada vez mais importante o estudo de elementos-traço para o entendimento dos processos geológicos (Hinton, 1997).

Um ponto a ser discutido sobre a análise de traços na área de Geoquímica são as variações nos resultados obtidos entre as análises. As incertezas em relação à precisão é diretamente relacionada com a concentração do elemento analisado. É comum para teores em torno de 10 ppb variações na precisão entre 16% ou 32% (Enzweiler, 1999).

A International Standards Organization (ISO) define a incerteza como “um parâmetro associado ao resultado da medida, que caracteriza a dispersão dos valores que possam ser razoavelmente atribuídos ao valor medido”. Ramsey (1997) discutindo o crescimento da incerteza de medidas em relação à amostragem e analitos, afirma que, no controle de qualidade da precisão analítica, é comumente aceita para a determinação de

traços, uma precisão de 10%, sendo que é sugerido um limite de variância para a incerteza de 20%. Valores acima do citado, na identificação de modelos geoquímicos, tendem a se tornar menos confiáveis.

1.6 Análise dos EGPs

Muitos procedimentos utilizam uma pré-concentração dos EGPs antes da utilização de uma técnica analítica. A separação direta não é possível devido às quantidades envolvidas serem da ordem de ng a pg, mas a separação de constituintes traço por coprecipitação ou um coletor (carregador) adicionado à solução tem sido utilizada e tem se mostrado extremamente útil.

Uma pré-concentração se faz necessária para a análise de EGPs, pois permite o isolamento e enriquecimento do analito, oferecendo vantagens como minimizar o efeito matriz, melhorar o limite de detecção e ainda permitir uma simplificação na medida final em termos de instrumentação analítica.

As técnicas de pré-concentração mais utilizadas, no caso dos EGPs, são: a precipitação (realizada neste trabalho com telúrio metálico), o *fire-assay* (técnica na qual é feito o recolhimento dos EGPs em botões de chumbo ou sulfeto de níquel), a extração por solvente e a troca iônica através de resinas.

A determinação de irídio em amostras geológicas apresenta uma série de dificuldades, devido à composição complexa das matrizes, à baixa concentração de irídio

(ng g^{-1} e sub ng g^{-1}), distribuição heterogênea na maioria das matrizes geológicas e devido também às várias valências do irídio (Li-Yun *et al.*, 1991).

Várias técnicas analíticas se encontram disponíveis atualmente para o estudo de EGP's. Uma das técnicas mais utilizadas para a determinação dos EGP's é a Análise por Ativação com Nêutrons (NAA). Outras técnicas analíticas, mais recentes, utilizadas são a Espectrometria de Emissão Atômica com Plasma Induzido (ICP-AES) e mais recentemente a Absorção Atômica com Forno de Grafite (ETA-AAS) e a Espectrometria de Massa com Fonte de Plasma Induzido (ICP-MS).

1.7 Análise por Ativação com Nêutrons

A NAA tem sido utilizada como uma técnica analítica sensível para a detecção e determinação de um grande número de elementos. Devido à sua alta sensibilidade, é muito utilizada para a análise de traços, sendo que o método ainda oferece como vantagem o fato de ser uma técnica não destrutiva.

A Análise por Ativação com Nêutrons se baseia na formação de radionuclídeos dos elementos na amostra quando esta é submetida a um bombardeamento com nêutrons. Os nêutrons utilizados para este bombardeamento podem ser nêutrons lentos ou nêutrons rápidos. Os nêutrons produzem espécies radioativas de mesmo número atômico e diferente número de massa. A massa costuma aumentar de uma unidade após o bombardeamento (De Soete, 1972). A reação mais comumente utilizada é do tipo (n, γ) .

O nuclídeo formado emite radiação gama com energia e meia-vida características permitindo a análise qualitativa e quantitativa dos diferentes elementos. A análise qualitativa é feita por meio da identificação das energias da radiação gama induzida. A análise quantitativa é baseada na intensidade dos picos no espectro de raios gama.

Ativação neutrônica é o termo geral utilizado para a irradiação de materiais com nêutrons, sendo que o procedimento envolve três passos:

- bombardeamento da amostra com nêutrons;
- medida da radiação induzida em um sistema de espectrometria gama com detector de Ge hiperpuro;
- análise dos espectros de raios gama ;

Os picos de raios gama no espectro mostram os elementos presentes na amostra, e a área dos picos são proporcionais à quantidade de cada elemento.

A probabilidade da ocorrência de uma reação nuclear depende da natureza do núcleo alvo e da energia dos nêutrons bombardeados. Esta probabilidade ou seção de choque é usualmente maior para as reações com nêutrons térmicos (n, γ). A produção de átomos radioativos N^* é igual à diferença entre a razão de formação e a razão de decaimento, ou seja:

$$dN^* / dt = \phi \sigma N - \lambda N^* \quad (\text{Eq. 1})$$

onde ϕ é o número de partículas bombardeadas ou fluxo (em $\text{cm}^{-2} \text{ s}^{-1}$), σ é a seção de choque da reação expressa em $\text{cm}^2/\text{átomo alvo}$ ($10^{-24} \text{ cm}^2/\text{núcleo}$, também chamado

barns), N é o número de núcleos alvo disponíveis e λ é a constante de decaimento característica (Williard, 1988). O número de núcleos alvo é dado por:

$$N = w N_A f / M \quad (\text{Eq. 2})$$

Onde w é a massa do nuclídeo pai, N_A é a constante de Avogadro, M é o peso atômico do elemento e f é a fração isotópica do nuclídeo alvo. A integração da Eq. 1 pelo tempo de irradiação nos dá o número de núcleos radioativos ao final do período de irradiação, aí teremos:

$$N^* = \phi \sigma N / \lambda (1 - e^{-\lambda t}) \quad (\text{Eq. 3}).$$

A atividade induzida A_0 , após a irradiação pelo tempo t é o produto $\lambda \cdot N^*$. Substituindo $0.693 / t_{1/2}$ pela constante de decaimento (λ) no termo exponencial da Equação 3 temos:

$$A_0 = \phi \sigma N [1 - \exp(-0.693 t / t_{1/2})] \quad (\text{Eq. 4})$$

onde t é o tempo de irradiação. Durante o período de irradiação ocorre o decaimento de alguns dos radionuclídeos produzidos (Williard, 1988).

O termo em parênteses na equação 4 é o fator de saturação S . O fator S representa a razão entre a quantidade de atividade produzida durante o período de irradiação e a produzida em tempo infinito. Aos valores $(1, 2, 3, 4, \dots, \alpha)$, para $t / t_{1/2}$ o fator S corresponde aos valores 0.50, 0.75, 0.87, 0.94, ..., 1.00, respectivamente. A atividade induzida atinge 98% do valor de saturação no período de irradiação igual a seis meias-vida (Williard, 1988).

A duração da irradiação é determinada pela intensidade do fluxo de nêutrons, pela meia-vida do radioisótopo e pela matriz. Na prática, uma amostra é raramente irradiada por mais de uma ou poucas meias-vidas, devido ao fato de o fator S atingir rapidamente seu valor máximo, 1,00 (Williard, 1988).

Para o decaimento de atividades interferentes de curta duração é comum o procedimento de espera de um certo período de tempo entre o final da irradiação e as medidas da atividade induzida. A atividade deve ser corrigida, levando-se em conta o decaimento do radionuclídeo.

A Análise por Ativação com Nêutrons Instrumental (INAA) consiste na irradiação da amostra seguida pela contagem num espectrômetro de raios gama de alta resolução.

Na análise por ativação também é possível se utilizar a separação radioquímica, que é um procedimento de separação realizado após a irradiação. Nesse caso, chama-se a técnica de Análise por Ativação com Nêutrons com Separação Radioquímica (RNAA). Neste procedimento, a amostra irradiada é submetida a um tratamento químico, que permite o isolamento e purificação do elemento de interesse. A adição de carregadores é necessária para manter o comportamento químico do elemento analisado e eliminar problemas como os de adsorção, comum a baixas concentrações.

O objetivo da separação radioquímica é o de reduzir interferentes e melhorar a sensibilidade e precisão na espectrometria gama, ou seja, medida da radiação emitida pela amostra em detectores de alta resolução de Ge hiperpuro, ou mais sensíveis e de baixa resolução como os de NaI (Tl).

Nas determinações quantitativas, geralmente é usado o método comparativo. Amostra e padrão são irradiados, em conjunto, nas mesmas condições, a um determinado fluxo de nêutrons. A concentração da amostra é calculada comparando-se à atividade do elemento no padrão (de concentração conhecida). Desta forma:

$$C_A = C_P (A_A M_P / A_P M_A) e^{-\lambda t} \quad (\text{Eq. 5})$$

onde: C_A = concentração do elemento na amostra

C_P = concentração do elemento no padrão

A_A = Atividade do elemento na amostra

A_P = Atividade do elemento no padrão

M_A = massa do elemento na amostra

M_P = massa do elemento no padrão

λ = constante de decaimento do isótopo formado

t = tempo de decaimento radioativo

A técnica da análise por ativação é altamente sensível, oferece a vantagem da eliminação do “branco analítico”, ou seja, da não contaminação por materiais reagentes, já que o material a ser analisado se encontra “marcado”.

1.8 Estudos com os EGPs

No caso dos EGPs a maioria dos dados conhecidos foram obtidos a partir da NAA, principalmente por a técnica evitar problemas típicos das análises químicas convencionais para o estudo de baixas concentrações (ng g^{-1} , sub ng g^{-1}), como por exemplo perdas por adsorção e fácil contaminação.

Muitos trabalhos têm sido realizados para análise dos EGPs .

Stockmann (1983) determinou Pd, Au, Ir e Pt em várias rochas, inclusive nos padrões geológicos PCC-1 e W-1 da USGS, a baixos teores, sub-ng g^{-1} , utilizando AAN. Após a irradiação a amostra foi submetida à fusão alcalina, o fundido dissolvido com HCl e os EGPs foram coprecipitados com telúrio, utilizando Sn^{2+} como redutor.

Oddone *et al.* (1986) utilizaram RNAA para determinar irídio a baixos teores, em materiais de referência geológicos e biológicos. Após irradiação, as amostras foram submetidas à fusão alcalina, realizou-se a separação dos EGPs em uma resina aniônica e então foi feita contagem da radiação gama induzida. O rendimento químico obtido foi de 90%.

Millard (1987) determinou Ir, Au e Ag em amostras datadas do período Cretáceo-Terciário, rochas continentais de alguns estados americanos. As amostras foram irradiadas com nêutrons epitérmicos e então submetidas à fusão com peróxido de sódio e à extração dos metais nobres em chumbo metálico utilizando a técnica de mini *fire-assay*. Com o procedimento proposto, não foi possível a determinação da platina. Para verificar a precisão e exatidão da metodologia utilizou-se o material de referência PCC-1.

Nadkarni & Morrison (1987) analisaram os materiais de referência W-1, PCC-1 e DST-1 e também amostras lunares e de meteorito, por RNAA. As amostras irradiadas foram levadas à fusão com Na_2O_2 e NaOH , e a solução obtida após dissolução e tratamento químico, percolada em uma resina de troca iônica.

Cocherie *et al.* (1987) analisaram amostras geológicas enriquecidas em silício (silicatos) e cromo (cromititos), determinando os EGPs, ouro e prata. Utilizaram uma fusão com Na_2O_2 e NaOH , coprecipitação com selênio e telúrio e separação radioquímica para a determinação de Pd, Pt, Au e Ag. Para os elementos Os e Ru, após a fusão, o pH da solução obtida a partir da dissolução do fundido, foi ajustado e a solução percolada em uma coluna de troca iônica, sendo feita então a contagem da radiação gama emitida. O elemento irídio foi determinado através de INAA (sistema de anti-coincidência).

Armelin *et al.* (1989) determinaram a concentração de irídio em rochas sedimentares e em padrões geológicos utilizando a NAA. Após a irradiação o material foi dissolvido e utilizou-se uma resina catiônica para separação dos radionuclídeos interferentes.

Ping & Chifang (1989) determinaram Ir e Au em materiais geológicos de referência, utilizando fusão alcalina e separação radioquímica por extração com solvente, com uma resina extratora sintética composta por uma amina primária, sendo obtido um rendimento de 95%.

Oddone *et al.* (1990) determinaram todos os EGPs em diversos materiais geológicos de referência, a baixos teores, através de uma metodologia na qual após irradiação e dissolução da amostra, Os e Ru foram separados através de extração por solvente e os outros EGPs por troca iônica. O rendimento obtido foi de cerca de 80%.

Li-Yun *et al.* (1991) determinaram traços do elemento irídio, em quantidades anômalas, em amostras de províncias da China do período Pré-Cambriano-Cambriano. A metodologia desenvolvida consistiu em uma separação radioquímica e retenção do irídio em resina aniônica. Utilizaram para avaliar a precisão e exatidão do método os materiais geológicos de referência DTS-1 e AG-Bohor-1.

Stone & Crocket (1993) determinaram Pd, Pt, Ir, Au, Se, As, e Sb (ng g^{-1} e sub-ng g^{-1}) em rochas ultramáficas pobres em enxofre, rochas máficas e sedimentares utilizando uma metodologia similar à de Stockmann (1983).

Enzweiler *et al.* (1995) determinaram Pt, Pd, Ru e Ir em amostras geológicas por diluição isotópica e ICP-MS, também utilizando fusão alcalina e coprecipitação com telúrio para os materiais de referência WGB-1, TDB-1, UMT-1, WPR-1, WMG-1 e SARM-7.

Lahiri *et al.* (1996) pré-concentraram os EGPs de amostras geológicas em botões de chumbo através da técnica de *fire-assay*, os botões foram submetidos à ativação neutrônica, dissolvidos em ácido nítrico e feita a espectrometria gama após extração e coprecipitação com hidróxido de alumínio.

Simonson *et al.* (1998) detectaram anomalias de irídio em amostras de sedimento marinho, que datam do período Pré-Cambriano, na Austrália, combinando o *fire-assay* com a técnica de NAA.

Nos trabalhos citados, nota-se, que em conjunto com a técnica analítica empregada, foram utilizadas diferentes técnicas de pré-concentração e separação, para então se determinar os elementos desejados, devido à baixa concentração dos elementos analisados nas matrizes.

1.9 O trabalho realizado

A realização deste trabalho teve como objetivo o desenvolvimento de uma metodologia que fosse sensível o bastante para determinar o irídio em baixas concentrações (traço e ultra-traço) em materiais geológicos.

A importância da metodologia desenvolvida se aplica principalmente à área de Geoquímica devido às informações que a concentração de irídio pode fornecer para estudos geoquímicos, principalmente relativos à anomalias de Ir na interface K-T. Há um interesse em metodologias que sejam capazes de determinar com exatidão o elemento irídio, devido às dificuldades encontradas para a sua detecção, já que este elemento é encontrado na grande maioria das vezes em baixas concentrações.

A metodologia apresentada neste trabalho é uma contribuição para a determinação de irídio em materiais geológicos, de uma forma um pouco mais simples, dentro da complexidade e dificuldades encontradas para a sua análise, entre as metodologias conhecidas até o presente momento.

A técnica de RNAA foi utilizada.

Este trabalho é continuação de um trabalho prévio de Nogueira & Figueiredo (1995), no qual foram determinados além do Ir os elementos Pt, Pd e Au nos materiais geológicos de referência CHR-Pt+, SARM-7 e CHR-Bkg, e no qual foi utilizada lixiviação com água régia e sinterização com peróxido de sódio e precipitação com telúrio. Esse trabalho foi realizado, assim como este, no setor de Radioquímica do Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares (IPEN), São Paulo, SP.

A exatidão e precisão da metodologia desenvolvida foram avaliadas pela análise dos seguintes materiais de referência:

. com valores certificados para o irídio:

. SARM-7 (SACCRM – *South African Committee for Certified Reference Materials*)

minério de platina

. W- 1 (USGS – *United States Geological Survey*)

rocha (diabásio)

. com valores provisórios para o elemento irídio:

. TDB-1 (CCRMP – *Canadian Certified Reference Material Project*)

rocha (diabásio)

. WGB-1 (CCRMP)

rocha (gabro)

Além disso, foram analisados os seguintes materiais de referência sem valores certificados para o irídio:

. GXR-3, GXR-5 e GXR-6 (USGS)

Solos

Também foram analisados basaltos (amostras sob denominação GB02A, GB04, GB06, GB10 e GB12). Estes materiais, para os quais havia interesse em seu teor de Ir, provenientes da Bacia do Paraná, município de Bom Guará do Sul (SC), nos foi fornecido para análise pelo Instituto de Geociências da UNICAMP.

Os basaltos são rochas vulcânicas bastante finas, com proporções variáveis de material vítreo. A determinação dos EGPs em basaltos tem por finalidade o estudo da petrogênese e origem do manto. A abundância dos EGPs no magma derivados do manto é fortemente influenciada pelo estado de saturação de enxofre no magma, o qual depende da

maneira como o manto foi formado, sua concentração de enxofre e o grau de dissolução parcial a que foi submetido (Vogel & Keays, 1997).

Os resultados obtidos indicam as boas possibilidades de aplicação da metodologia à determinação dos teores de irídio em rochas e também em sedimentos que datam do período Cretáceo-Terciário, assim contribuindo com as diversas pesquisas científicas realizadas em todo o mundo para caracterizar as anomalias do elemento irídio durante o período K-T.

C A P Í T U L O 2

PROCEDIMENTOS PARA ANÁLISE DE EGPs EM MATERIAIS GEOLÓGICOS

Conforme já foi observado no Capítulo I, devido à baixa abundância crustal dos EGPs, mesmo antes da utilização de uma técnica analítica sensível, é necessária uma metodologia especial para a decomposição da amostra, seguida de uma etapa de pré-concentração dos EGPs.

Neste capítulo, serão revisados tópicos teóricos sobre alguns dos métodos mais utilizados para a pré-concentração dos EGPs, assim como será feita uma breve descrição sobre os tratamentos químicos que se fazem necessários para a análise de materiais geológicos.

A análise de EGPs requer duas considerações principais: a escolha de um procedimento para concentração dos EGPs da matriz e uma técnica analítica para a determinação individual dos metais no concentrado. A importância da primeira consideração se deve também à necessidade de se minimizar os erros de amostragem provocado pela distribuição heterogênea dos EGPs em amostras geológicas (Crocket & Cabri, 1989).

Em vários trabalhos realizados para a determinação de Ir isoladamente ou Ir e outros EGPs, na verdade são utilizadas várias técnicas em conjunto (Chai *et al.*, 1995; Li-Yun *et al.*, 1991).

A escolha de uma técnica apropriada para a determinação de um elemento-traço, requer o entendimento da capacidade e limitações das diferentes técnicas analíticas disponíveis. Cuidados na preparação das amostras e no tratamento químico devem ser tomados antes da realização das medidas instrumentais. A preparação da amostra e os eventuais tratamentos químicos empregados antes da realização das medidas são etapas fundamentais para a obtenção de resultados confiáveis.

2.1 Dissolução de amostras geológicas

Após o procedimento de amostragem, homogeneização e trituração da amostra de uma forma adequada, uma amostra geológica poderá ser dissolvida utilizando-se uma digestão ácida ou uma fusão. Amostras geológicas não costumam ser solúveis em água com exceção de alguns sais na forma de rocha.

Alguns materiais geológicos são solúveis em ácido ou em uma mistura de ácidos. Agentes oxidantes ou redutores podem ser adicionados após a dissolução. Em alguns casos, a amostra não dissolverá completamente, mas o constituinte a ser determinado deverá estar dissolvido. Por exemplo, óxidos ou sulfetos solúveis em ácidos ocorrem com silicatos insolúveis (Uken & Wainerd, 1971). A digestão ácida é uma das formas mais utilizadas para solubilizar amostras geológicas, já que a partir deste procedimento haverá uma introdução mínima de sais e cátions à amostra solubilizada.

Amostras geológicas que não dissolvem em ácido podem ser dissolvidas pela fusão da amostra com um fluxo adequado. O fluxo pode ser alcalino, como utilizado neste trabalho, ácido, oxidante ou neutro.

Na determinação dos EGPs é comum a utilização da fusão alcalina devido à resistência destes elementos à dissolução ácida. No fluxo alcalino podem ser utilizados carbonato de sódio, carbonato de potássio, hidróxido de potássio, hidróxido de sódio e peróxido de sódio. Após a fusão alcalina, os EGPs são convertidos em ânions que contêm oxigênio, com altos estados de valência, os quais são facilmente dissolvidos em água (Os e Ru), ou em ácidos minerais como HCl, HBr e água régia (Sulcek & Povondra, 1989).

No presente trabalho, foi realizada uma sinterização com peróxido de sódio. A sinterização é realizada a temperaturas ligeiramente inferiores ao ponto de fusão da substância que realizará a dissolução da amostra a ser analisada.

Em relação à decomposição por fusão, a sinterização oferece vantagens como evitar a introdução de grandes quantidades de sais neutros, produzidos na fusão, que poderão agir como interferentes durante os procedimentos analíticos subsequentes e, não provocar corrosão ao recipiente utilizado para decomposição, como no caso da fusão, o que poderá introduzir impurezas ao meio a ser analisado (Sulcek & Povondra, 1989).

O peróxido de sódio (Na_2O_2) é um poderoso oxidante, tem natureza higroscópica, o que muitas vezes torna difícil o seu manuseio, e não é muito utilizado em análise de rochas devido à dificuldade de se encontrar recipiente para fusão que não seja atacado e contamine a amostra.

A fusão com o Na_2O_2 deve ser feita entre 600 e 700 °C. Para a realização da fusão é necessária a utilização de cadinhos que suportem esta temperatura para evitar que corrosões no material utilizado interfiram nos resultados obtidos.

Cadinhos de prata, ouro e zircônio resistem à fusão alcalina. Cadinhos de platina são seriamente atacados, porém é possível minimizar este efeito utilizando-se uma camada

finas de carbonato de sódio e realizando a fusão a temperaturas mais baixas, processo chamado de sinterização (Sulcek & Povondra, 1989).

Normalmente a fusão com Na_2O_2 é realizada com cadinho de níquel ou ferro, sendo usados para análises nas quais os constituintes do cadinho não serão determinados analiticamente.

A fusão com Na_2O_2 promove uma decomposição eficiente para compostos oxigenados como boratos, silicatos, fosfatos, sulfatos, nitratos e haletos entre outros. O procedimento e sua eficiência podem ser modificados pela adição de carbonatos alcalinos, hidróxidos ou boratos. O agente de fusão isolado ou em conjunto é usado para decomposição de materiais refratários, como cromitos, e minerais resistentes à decomposição como bauxitas e outros.

O fluxo alcalino pode ser usado individualmente ou em misturas. Misturas alcalinas costumam ter o ponto de ebulição mais baixo do que os seus componentes individualmente, possibilitando assim o trabalho em menores temperaturas de fusão. Na análise de EGPs, a mistura alcalina de peróxido de sódio com hidróxido de sódio é muito utilizada (Sulcek & Povondra, 1989).

2.2 Pré-concentração dos EGPs

As técnicas químicas utilizadas na pré-concentração podem muitas vezes permitir a separação, assim como o enriquecimento de um analito. A pré-concentração também oferece vantagens como minimizar o efeito matriz e diminuir o limite de detecção.

Em relação aos EGPs, a utilização de técnicas de pré-concentração se fazem necessárias devido ao baixo teor desses elementos na amostra.

A separação dos EGPs é um dos problemas mais difíceis em química analítica. Os elementos podem ocorrer em vários estados de oxidação. Para alguns dos EGPs a redução a metal tem sido observada em contato com trocadores iônicos.

Os EGPs têm uma forte tendência a formar complexos, e sempre ocorrem estados de equilíbrio complicados em solução entre os complexos aquosos diferindo entre si em composição e carga.

Isto se aplica principalmente a ródio e irídio. Os EGPs podem também formar complexos com mistura de ligantes, assim como complexos multinucleares. Isto significa não apenas que a separação destes elementos é difícil, mas que qualquer separação depende do meio em solução (Minczewski, 1982).

Importantes técnicas de pré-concentração na análise dos EGPs são o *fire-assay* (alia dissolução e pré-concentração) e a coprecipitação.

2.2.1 A técnica do *Fire-Assay*

O *fire-assay* é uma técnica clássica de pré-concentração na qual uma grande massa de amostra (5 a 100g) é misturada com um fluxo apropriado e fundida. Durante a fusão, a matriz é dissolvida e os metais nobres são completamente fracionados em um coletor insolúvel.

A grande massa de amostra utilizada no *fire-assay* permite uma diminuição de problemas causados devido à heterogeneidade em prospeção geoquímica.

O método **de** *fire-assay* mais conhecido baseia-se na separação e pré-concentração de metais nobres presentes em matrizes geológicas, usando o óxido de chumbo como agente coletor. A amostra é misturada a fundentes, óxido de chumbo e um agente redutor e fundida. Após o resfriamento, obtém-se um botão de chumbo que contém os EGPs e Au extraídos da amostra. Por aquecimento o chumbo é oxidado a PbO e separado dos metais nobres. Durante esta separação, há a perda de alguns EGPs sob a forma de óxidos voláteis, o que inviabiliza a determinação de Os, Ru e Ir, limitando-se à determinação de Pd, Au, Rh e Pt (Enzweiler, 1999).

Em relação a análise de irídio, a técnica de *fire-assay* com chumbo não se mostra eficaz pela perda parcial do elemento durante a cupelação, onde altas temperaturas são atingidas (900 a 1300 °C) e há perda pela formação de tetraóxidos (Nogueira, 1995)

Mais recentemente, foi introduzido o *fire-assay* com NiS. Hoffmann *et al.* (1978) analisaram os EGPs utilizando a NAA e a técnica **de** *fire-assay* com sulfeto de níquel e relatam que a vantagem deste método é que o ouro e todos os EGPs podem ser recuperados apenas com duas fusões da amostra.

O *fire-assay* com chumbo em conjunto com a AAN foi utilizado por Lahiri *et al.* (1996) na determinação de Au, Ag e Pt. A dissolução da amostras foi feita em HNO₃, os elementos de interesse separados e determinados radiometricamente. Foi feita a coprecipitação dos elementos com Al(OH)₃ e o precipitado convertido em Al₂O₃ a 600 °C.

Recentemente Jorge *et al.* (1998) determinaram Au e EGPs realizando a pré-concentração com a técnica de *fire-assay* (botões coletores de sulfeto de níquel), em

conjunto com a técnica de ICP-MS com laser ablation na análise de materiais geológicos de referência.

Esta combinação, ICP-MS e *fire assay*, representa uma grande vantagem pois pode permitir aos geólogos estudar rotineiramente a distribuição de metais preciosos, sendo uma opção na determinação dos EGPs.

2.2.2 Coprecipitação

De acordo com Kolthoff, coprecipitação é a “incorporação de impurezas em um precipitado por substâncias que nas condições experimentais normalmente estariam solúvel na fase líquida”, mas na análise de traços o termo é usado de uma forma mais ampla, ou seja, também para os casos nos quais os constituintes traço são precipitados junto com o coletor (Minczewski, 1982)

Os mecanismos de coprecipitação usualmente incluem a formação de cristais mistos, oclusão e adsorção. A formação de cristais mistos envolve a substituição de íons no entrelaçamento do cristal do carregador pela coprecipitação de íons. Quando ambos os íons são do mesmo tamanho, cristais mistos podem ser formados pelos dois íons. Cristais mistos também podem ser formados por íons de tamanho diferentes, mas a quantidade de íons coprecipitados é limitada e o cristal é descrito como anômalo (Minczewski, 1982).

A coprecipitação é favorecida quando o processo de precipitação chega ao equilíbrio lentamente. O cristal é formado pela deposição de sucessivas camadas no núcleo e cada camada individual do sólido está em equilíbrio com as regiões vizinhas da solução

no instante em que é formado, devido à composição do sólido mudar continuamente do centro para a parte externa (Minczewski, 1982).

No presente trabalho foi utilizada a técnica de coprecipitação com telúrio metálico para pré-concentrar o irídio presente nas amostras e para a dissolução da mesma utilizou-se a sinterização com peróxido de sódio. Essa metodologia tem-se mostrado eficaz na análise de EGPs em muitos trabalhos realizados como o de Stockmann (1983), Nogueira & Figueiredo (1985) e Enzweiler *et al.* (1995).

A coprecipitação com Te na separação radioquímica aumenta a sensibilidade na determinação dos EGPs, e elimina a atividade devida a elementos como Sc, Cr, Mn, Fe, Co e Na, que poderiam causar interferências espectrais nos espectros de raios gama (Stone & Crocket, 1993). Neste trabalho, devido ao tempo de decaimento de 20 dias, não houve problemas com a presença de interferentes.

Durante a redução de telúrio IV a telúrio metálico, os metais tendem a coprecipitar quantitativamente, na forma de teluretos.

Comparada com outras técnicas de pré-concentração, a coprecipitação com telúrio é uma técnica rápida, permite uma separação quase que completa dos metais nobres da maior parte dos constituintes da rocha (Si, Al, Fe, Ca, etc.) e, sendo o telúrio muito insolúvel em solução aquosa ou clorídrica, poucas mg de telúrio metálico são suficientes para a coprecipitação dos metais em solução (Sighinolfi *et al.*, 1995).

CAPÍTULO 3

PARTE EXPERIMENTAL

Neste capítulo serão relacionados os equipamentos, reagentes e métodos que foram necessários para a realização da parte prática do trabalho desenvolvido.

3.1 Equipamentos

Espectrômetro de raios γ constituído de :

- detector de Germânio Hiperpuro, marca Canberra, com resolução (FWHM) de 1,9 keV para o pico de 1332 keV do ^{60}Co ;
- 1510-01 Processador de Sinal Integrado – S100 MCA;
- micro computador do tipo IBM/PC e impressora Epson LX300

3.2 Reagentes Utilizados

- ácido clorídrico (HCl) Merck
- ácido nítrico (HNO₃) Merck
- peróxido de sódio (Na₂O₂) F. Maia
- cloreto de estanho II (SnCl₂)
- telúrio em pó GMBH & Co
- tetracloreto de irídio (IrCl₄) Aldrich Chem Co.
- padrão de irídio (IrCl₄) Spex Chemical
- ouro metálico em aparas
- ácido hexacloroplatinico (H₂PtCl₆H₂O) Reagen
- cloreto de paládio (PdCl₂) Merck

3.3 Soluções utilizadas

3.3.1 Solução de Ácido Clorídrico 1M

9 mL de HCl P.A. foram diluídos a 100 mL com água destilada.

3.3.2 Solução de Ácido Clorídrico 6M

esta solução foi preparada a partir de 1 parte de ácido clorídrico e 1 parte de água destilada

3.3.3 Solução de Ácido Nítrico 1M

64 mL de HNO₃ P.A. foram diluídos a 100 mL com água destilada

3.3.4 Solução de Telúrio 1mg/mL

cerca de 100 mg de telúrio metálico foram dissolvidos com água régia. A solução foi levada à secura, e o nitrato presente eliminado pela adição de HCl P.A., por três vezes. O cloreto de telúrio formado foi dissolvido em HCl diluído.

3.3.5 Água-Régia

solução preparada a partir de 1 parte de HNO₃ e 3 partes de HCl.

3.3.6 Solução de Traçador de Iridio

foram pesados cerca de 8 mg de cloreto de irídio, que foram irradiados por 16 hs sob fluxo de nêutrons de 10¹²/cm²s. Após a irradiação o material foi dissolvido em 100 mL de água destilada.

3.3.7 Carregador de Iridio

foram pesados cerca de 10 mg de cloreto de irídio o qual foi dissolvido em 25 mL de água destilada, para obter a concentração de 0,5 mg/mL de irídio.

3.3.8 Carregador de Ouro

foram pesados cerca de 14 mg de ouro metálico, o qual foi dissolvido em água-régia, levado à secura, e dissolvido com ácido nítrico 1M, obtendo-se uma solução de ouro de concentração 0,5 mg/mL.

3.3.9 Carregador de Paládio

foram pesados cerca de 45 mg de cloreto de paládio, o qual foi dissolvido com ácido nítrico 1M à quente. A concentração obtida foi de 1,0 mg/mL.

3.3.10 Carregador de Platina

foram pesados cerca de 45 mg de ácido hexacloroplatínico o qual foi dissolvido em água e ácido nítrico 1M. A concentração obtida foi de 0,5 mg/mL.

3.3.11 Solução de Cloreto de Estanho 1M

4,5 g de cloreto de estanho II foram dissolvidos em 6 mL de HCl 6M e diluídos a 20 mL com água destilada. Esta solução foi sempre preparada no dia da análise.

3.4 Preparação do padrão de irídio

O padrão de irídio foi preparado a partir da diluição da solução padrão de 1000 $\mu\text{g/mL}$ de Ir adquirida da empresa Spex Chemical. Foi tomada uma alíquota de 50 μL da solução padrão original que foi diluída com água destilada a 100 mL em balão volumétrico.

No início do trabalho, 50 μL da solução obtida eram pipetados em papel de filtro Whatmann 40 e seco sob lâmpada de infravermelho. Como, durante a realização do trabalho, houve a necessidade de se determinar o rendimento químico, passou-se a pipetar alíquotas de 200 μL da solução obtida em ampolas de quartzo (8 mm de diâmetro e 50 mm de altura), que foram devidamente seladas, após congelamento da solução com nitrogênio líquido.

3.5 Preparação das amostras

O material utilizado para as análises, rochas, por serem na sua maioria materiais geológicos de referência não necessitaram de nenhum tratamento prévio. As rochas utilizadas já se encontravam moídas e homogeneizadas de acordo com o procedimento utilizado para a preparação das amostras geológicas. Esta preparação consiste em submeter a amostra bruta a uma série de tratamentos como moagem, peneiração e homogeneização. A precisão analítica apenas será possível se a amostra for representativa e mínima a contaminação dos equipamentos e das amostras (Easter, 1972).

No caso dos basaltos, as amostras nos foram fornecidas pelo Instituto de Geociências da UNICAMP e se encontravam preparadas para a análise.

Na análise por ativação, costuma-se pesar cerca de 100 a 200 mg do material a ser analisado para a irradiação. Na metodologia desenvolvida utilizou-se uma massa bem maior, 500 mg de amostra, com a finalidade de aumentar a sensibilidade da análise. A amostra foi pesada em envelopes de polietileno previamente limpos com ácido nítrico diluído e selados à quente.

3.6 Procedimento para irradiação

Foram utilizados para a irradiação recipientes de alumínio (coelhos) de dimensões de 70 mm de altura por 21 mm de diâmetro. Em cada coelho foram colocadas duas amostras e uma ampola de quartzo contendo a solução padrão de irídio. Não foi possível irradiar um número maior de amostras no mesmo coelho devido à quantidade de massa pesada de amostra ser grande (500 mg).

3.7 Irradiação

A irradiação da amostra e do padrão foi realizada no reator nuclear IEA-R1m do Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares, Comissão Nacional de Energia Nuclear, SP. As amostras foram submetidas a um fluxo de 10^{12} n cm^{-2} s^{-1} por um período de 16 hs quando o

reator IEA-R1m operou a 2 MW e 8 hs sob um fluxo de 10^{13} n cm^{-2} s^{-1} quando o reator operou a 5 MW.

3.8 Procedimento Experimental

O procedimento experimental empregado é apresentado a seguir de forma esquemática.

- pesar 500 mg de amostra
- irradiar a amostra por 8 hs, fluxo de nêutrons 10^{13} n/ cm^2 s. Cerca de 20 dias após irradiação proceder à análise
- juntar em um cadinho de níquel 100 μL de solução dos carregadores de Ir, Pt, Au e Pd
- secar em estufa
- transferir a amostra para o cadinho
- adicionar 4,5 g de peróxido de sódio (cerca de 2g homogeneizar com amostra, o restante colocar sobre a mistura)
- levar à mufla (30 minutos a 200 °C e 1,5 h a 490 °C)
- transferir o cadinho para um bequer e adicionar 50 mL de água aquecida e 45 mL de ácido clorídrico 6M (lavar o cadinho com cerca de 10 mL de água, 2 mL de HCl, lavar a parte interna do cadinho com a água restante, retirar o cadinho do becker e então adicionar o restante do ácido clorídrico 6M)
- levar a solução à ebulição

- filtrar em papel de filtro Whatmann 41
- levar à ebulição a solução filtrada
- filtrar em papel Whatmann 40
- lavar o precipitado de sílica com cerca de 5mL ácido clorídrico 1 M
- levar à ebulição a solução filtrada
- adicionar 2 mL da solução de telúrio
- levar à ebulição
- adicionar 10 mL da solução de cloreto de estanho II
- deixar ferver por cerca de 10 minutos
- adicionar mais 1 mL de solução de telúrio
- deixar ferver até o precipitado coagular
- ainda quente filtrar a vácuo com papel Millipore tipo RA
- lavar o precipitado com ácido clorídrico 1 M
- secar o precipitado sob lâmpada de raios I.R.
- realizar contagens da radiação gama.

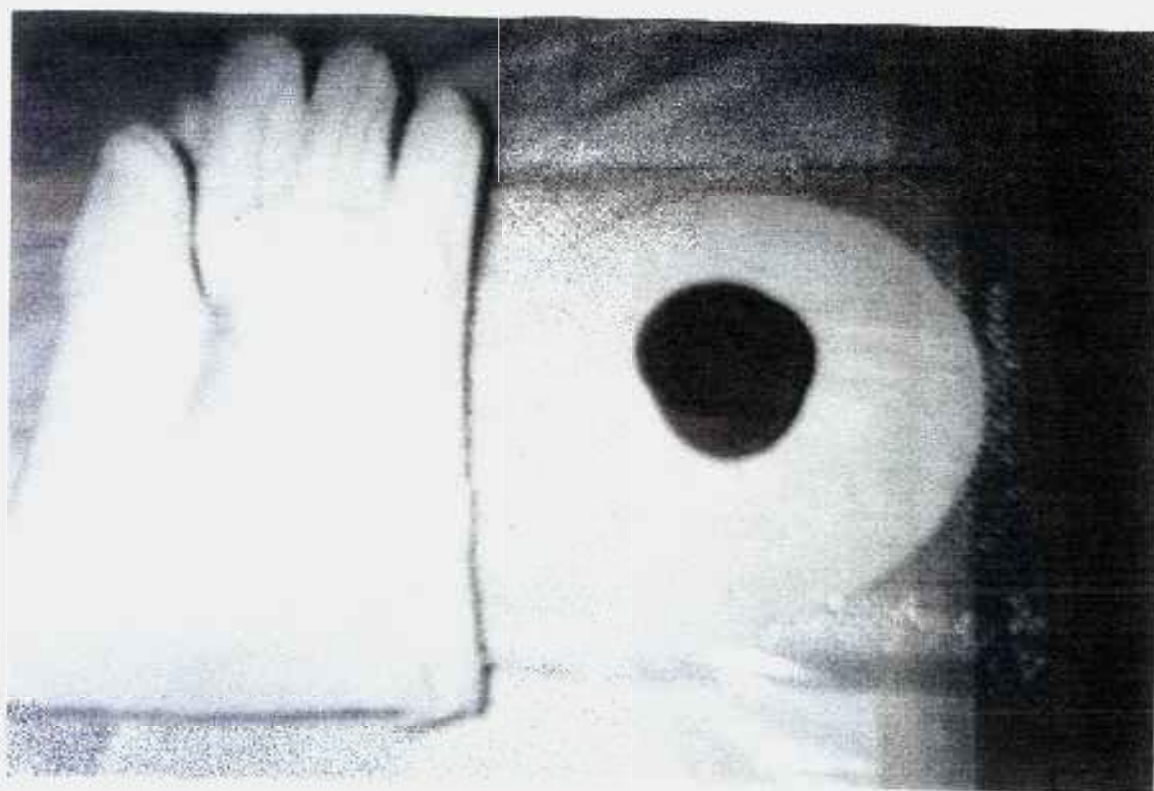


Figura 1.3 - amostra após fusão com peróxido de sodio



Figura 2.3 - Adição de cloreto de estanho 1 M, aparecimento precipitado de telúrio

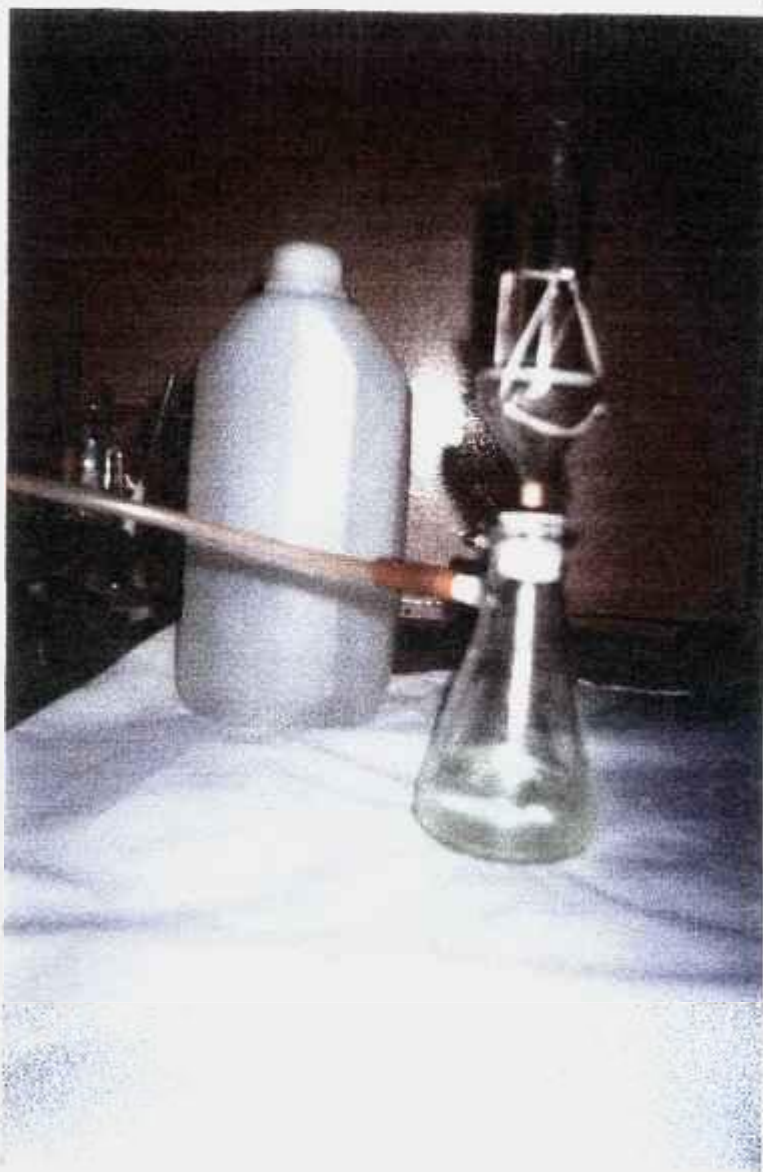


Figura 3.3 - filtração à vácuo da solução com precipitado de telúrio



Figura 4.3 - aspecto do precipitado de telúrio

3.8.1 Esquema do Procedimento



3.9 Contagem

O precipitado de telúrio, após secagem, foi colocado em envelope de polietileno e acondicionado em recipiente de alumínio próprio para contagem.

As ampolas de quartzo contendo a solução padrão foram abertas com a utilização de um alicate, após novo congelamento da solução padrão com nitrogênio líquido.

Para a preparação do padrão pipetou-se uma alíquota de 50 μ L da solução padrão em papel de filtro Whatmann 40 e foi feita a secagem sob lâmpada de infravermelho. A massa de irídio utilizada no padrão foi de 25 ng.

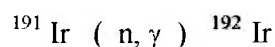
O tempo utilizado para a contagem foi de 600s para os padrões e 50.000s para as amostras.

3.10 Obtenção dos Dados

Com a utilização do Programa S100 foi feita a aquisição dos dados dos espectros das amostras e padrão. A análise dos espectros foi realizada por um programa de computação, VISPECT 2 em linguagem TURBO BASIC, desenvolvido na Supervisão de Radioquímica, pelo Dr. Denis Picot (1989), o qual localiza os picos, determina seus centróides, calcula as energias em keV e a área de cada pico, bem como desvio padrão a ela associado.

Os valores obtidos para as áreas dos picos são divididos pelo tempo de contagem e os resultados finais expressos em contagens por segundo.

Dos espectros analisados foram utilizadas apenas as informações referentes ao pico de 316,5 keV de energia, com intensidade 100% para o radioisótopo ^{192}Ir do elemento irídio, proveniente da reação:



3.11 Cálculo da concentração do elemento irídio

A NAA comparativa foi utilizada para a determinação dos teores de irídio nas amostras. Sendo assim as contagens obtidas para amostra e padrão foram comparadas para se obter a concentração do elemento Ir em cada material analisado.

A realização deste cálculo é possível devido à proporcionalidade entre massa e atividade, relação apresentada em 1.7 através da equação 5.

O cálculo das concentrações foi realizado com o auxílio do programa ESPECTRO, desenvolvido na Supervisão de Radioquímica, IPEN, SP.

3.12 Determinação do Rendimento Analítico

Para uma determinada reação química ou processamento químico chamamos de rendimento químico ao percentual do sistema em questão que realmente participou do referido processo.

Neste trabalho o rendimento químico está relacionado à quantidade de irídio recolhido no precipitado de telúrio.

O rendimento analítico foi determinado com traçador ^{192}Ir .

Para a determinação do rendimento irradiou-se juntamente com cada amostra 200 μL do padrão de irídio, com concentração de 25 $\mu\text{g/mL}$. Após a irradiação, uma alíquota de 50 μL foi adicionada a 500 mg de amostra, não irradiada, que foi submetida ao mesmo procedimento da amostra irradiada.

Durante a determinação do rendimento, observou-se que a precipitação e filtração do telúrio ocorriam de forma mais eficiente após uma filtração prévia da solução, para eliminar eventuais resíduos na solução obtida na dissolução do fundido após a sinterização. Observou-se que esta etapa era mais eficaz quando a solução era filtrada duas vezes com filtros de diferentes porosidades. Utilizando-se traçador de irídio verificou-se não haver perdas de irídio neste processo.

3.12.1 Ensaio com carregadores

No desenvolvimento da metodologia, como o objetivo do trabalho era o de apenas analisar o irídio, no início do trabalho foi utilizado apenas o carregador de irídio. Observou-se que deste modo os valores obtidos de rendimento apresentaram valores muito baixos, entre 17 e 25 %.

Segundo Leddicote (1961), a precipitação do elemento irídio ocorre de uma melhor forma por redução com telúrio metálico na presença de paládio em excesso. De acordo com esta informação, foi realizada a análise com os dois carregadores (Ir e Pd). Nesses ensaios, o rendimento foi de apenas 33%. A adição apenas do carregador de paládio melhorou o rendimento da metodologia utilizada, porém não a valores desejados.

Observando-se as metodologias anteriormente desenvolvidas, Stockmann (1983) e Nogueira & Figueiredo (1995), foram realizados ensaios utilizando-se carregadores de Ir, Au, Pt e Pd e o valor do rendimento obtido apresentou sensível melhora.

A Tab. 3.1 a seguir mostra os resultados obtidos utilizando-se a metodologia com a adição de todos os carregadores citados e utilizando-se apenas o carregador de irídio.

Tabela 3.1 – Valores percentuais de rendimento obtido com carregadores

Amostra	Rendimento obtido com carregador de Ir	Rendimento obtido com carregadores de Ir, Pt, Pd, Au
FURO 10T18AT	25%	55%
WGB-1	22%	57%

O material FURO 10T18AT é uma rocha proveniente do Quadrilátero Ferrífero mineiro, a qual foi utilizada no início do trabalho apenas para o estabelecimento da metodologia.

3.12.2 Rendimento obtido para os materiais geológicos analisados

Na tabela 3.2, a seguir, são apresentados os valores de rendimento encontrados para os materiais analisados e a variação média entre análises.

O material que apresentou o menor valor de rendimento foi o GXR-6 (38%) e, o maior valor foi apresentado pelos materiais GXR-3 e SARM-7 (58%). O rendimento médio obtido pela média de quarenta e uma análises foi de $49 \pm 8\%$.

MATERIAL ANALISADO	n	RENDIMENTO MÉDIO OBTIDO
SARM-7	5	58 ± 5
W-1	7	52 ± 1
TDB-1	6	51 ± 7
WGB-1	5	48 ± 9
GXR-3	9	58 ± 7
GXR-5	5	41 ± 4
GXR-6	4	38 ± 3

Tabela 3.2 – rendimentos obtido para os materiais de referência analisados

n = número de determinações

O gráfico 3.1 abaixo permite fazer uma comparação entre os valores médios dos rendimentos obtidos com os materiais de referência.

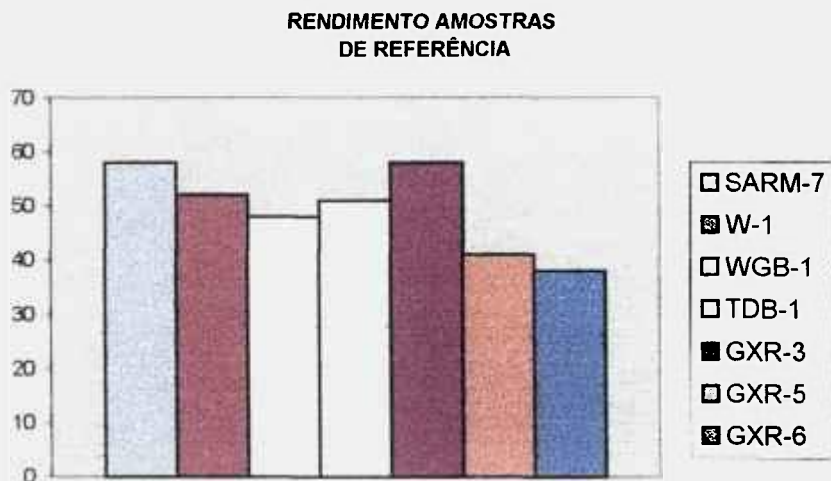


Gráfico 3.1 – Valores percentuais de rendimento para os materiais de referência utilizado

Na Tab. 3.3 a seguir são demonstrados os rendimentos obtidos nas análises dos basaltos.

Tabela. 3.3 Rendimento analítico para os basaltos analisados

Material	R(%)	Material	R(%)
GB02A	40	GB06	35
GB12	43	GB10	56
GB04	32		

3.12.3 Resultados

Nos estudos de rendimento realizados, pelos resultados obtidos, foi possível concluir que a constituição da matriz e as condições analíticas interferem no percentual obtido do rendimento, já que foram observadas mudanças no percentual de rendimento de matriz para matriz (e, em menor escala, para uma mesma matriz entre as análises). Isso comprova que a composição do material interfere no procedimento.

Dessa forma, ao invés de se tomar um rendimento médio da separação radioquímica, procedeu-se à determinação do rendimento em cada experimento realizado, para evitar erros devido a variações no rendimento conforme a matriz analisada.

Resumindo o trabalho realizado pode ser dividido em duas etapas.

Na 1ª etapa não era feita a determinação do rendimento analítico para cada análise realizada. O rendimento nesta fase foi determinado com traçador radioativo de ^{192}Ir , apenas para o material SARM-7, o qual apresentou um rendimento médio de 59 ± 5 (resultado obtido pela média de seis experimentos).

Na 2ª etapa foi realizada a determinação do rendimento para cada análise.

3.13 Estudos com a coprecipitação

O coprecipitado representa as impurezas “arrastadas” juntamente com o precipitado.

O meio em questão é bastante complexo pois possui todos os componentes da matriz, material geológico, dissolvidos. A constituição química da matriz contribui com a presença de vários elementos, principalmente silício (quase sempre presente em rochas com cerca de 50% em massa na forma de sílica), ferro, alumínio, cálcio, e outros elementos sendo que o percentual e o tipo de elemento presente em cada matriz é variável, específico para cada tipo de material. Para a fusão alcalina, é adicionado ao meio sódio na forma de peróxido de sódio, sendo que quando é feita a dissolução com água e ácido clorídrico há formação de hidróxido de sódio, o qual é neutralizado pela ação do ácido e permanece no meio sódio na forma iônica Na^+ . A solução recebe ainda a adição de telúrio na forma de Te^{+4} e estanho na forma de Sn^{+2} , redutor forte que promoverá o aparecimento do precipitado de telúrio metálico no qual o elemento irídio é coprecipitado.

Experimentalmente, a partir dos espectros obtidos, foi possível verificar além do elemento irídio, a presença de outros elementos no coprecipitado recolhido.

A Tabela 3.4 relaciona os elementos encontrados, além do irídio, no estudo qualitativo dos espectros obtidos do precipitado de telúrio para os materiais de referência analisados, sendo que foram observados somente elementos que dão origem a radioisótopos de meia-vida longa, uma vez que a coprecipitação foi realizada cerca de 20 dias após a irradiação. Elementos como Mn e Mg, por ativação neutrônica, produzem radioisótopos de meia-vida curta, não podendo ser detectados nessas condições.

Tabela 3.4 – Elementos encontrados no precipitado de Te na análise dos materiais de referência

ELEM.	SARM-7	WGB-1	W-1	TDB-1	GXR-3	GXR-5	GXR-6
Sc	x	x	x	*	x	x	x
Cr	x	*	*	*	*	x	*
Fe	x	x	x	x	x	x	x
Co	*	*	x	*	*	x	*
Se	x	*	*	*	x	x	x
Cs	*	x	*	*	*	*	*

Obs.: x – elemento encontrado; * - elemento não encontrado

Na Tab. 3.5 encontram-se relacionados os elementos encontrados no estudo qualitativo dos espectros de raios gama obtidos a partir do precipitado de telúrio para os basaltos analisados.

Tabela 3.5 - Elementos encontrados no precipitado de Te dos basaltos analisados

ELEM.	GB02A	GB12	GB04	GB06	GB10
Sc	x	x	x	x	x
Cr	*	*	*	x	*
Fe	x	x	x	x	x
Co	x	*	x	*	*
Se	*	*	*	*	x

Obs.: x – elemento encontrado; * - elemento não encontrado

3.14 Descontaminação dos filtros de placa porosa

Uma das principais vantagens da análise por ativação é a de não se ter problemas com contaminação de reagentes, vidrarias, etc.. O elemento a ser analisado encontra-se “marcado”, daí a possibilidade da adição de “carregador” do próprio elemento em questão. Porém, quando fazemos a análise química com o material irradiado, há a possibilidade de contaminação radioativa dos materiais utilizados.

No decorrer das análises, observou-se que a placa porosa dos filtros que haviam sido reutilizadas apresentavam-se contaminadas com Ir. Essa contaminação foi detectada pois os valores de concentração de Ir encontrados em uma parte das determinações eram muito altos. Foi realizada a contagem dos filtros e os espectros obtidos apresentaram os picos de raios gama do ^{192}Ir e também de outros radioisótopos como ^{46}Sc , ^{59}Fe , ^{124}Sb , ^{145}Sm , ^{175}Hf , ^{181}Hf , ^{185}W , ^{233}Pa e ^{203}Hg .

Os problemas de contaminação encontrados neste trabalho, na placa porosa dos filtros, foram solucionados realizando-se a descontaminação e a contagem dos filtros antes de cada análise. Este procedimento pode ser apresentado como uma vantagem da NAA, pois outras técnicas não permitiriam a determinação deste tipo de contaminação, pois filtros que apresentavam aspecto visual “limpo” se encontravam contaminados.

A contaminação foi devida à reutilização contínua dos mesmos materiais e ao fato de parte das análises serem realizadas com traçador de irídio, para a determinação do rendimento analítico.

Para a descontaminação dos filtros foram seguidas as seguintes etapas:

- . lavagem do filtro de placa porosa com ácido nítrico diluído;

- . lavagem do filtro de placa porosa com ácido nítrico concentrado P.A.;
- . lavagem do filtro de placa porosa com água deionizada.

Para se assegurar de que os filtros de placa porosa estavam realmente descontaminados foi realizado um ensaio no qual um papel de filtro Millipore RA foi colocado sobre o filtro de placa porosa “descontaminado” e feita lavagem do papel de filtro com cerca de 100 mL de ácido clorídrico 1M, como se estivesse sendo lavado o precipitado de telúrio. Após a lavagem do papel de filtro foi feita a secagem do mesmo sob lâmpada de raios infravermelhos. O papel de filtro seco foi acondicionado em envelope de polietileno e então realizada contagem de 50.000 s (tempo utilizado para a contagem do precipitado).

No caso de ainda haver a presença do elemento, se avaliaria o percentual de interferência nos resultados obtidos neste trabalho.

Antes de cada experimento foram feitas contagens dos filtros para verificar se estavam contaminados.

Os filtros foram utilizados separadamente para a análise das amostras e para o estudo do rendimento. Não foi realizado um estudo da retenção ocorrida na placa porosa em relação a cada material analisado, mas sim um estudo geral.

Para dois filtros “descontaminados” os resultados obtidos para o pico de 316 keV do ^{192}Ir , após a contagem de 50.000 s se encontram na tabela 3.6.

Tabela 3.6 – contagens obtidas com filtros considerados descontaminados

FILTRO	Cps
1	0,004
2	0,005

obs.: cps – contagens por segundo

O valor médio encontrado em termos de contagens, foi de 0,004 cps. Este valor, comparando-se com a menor contagem encontrada nos espectros do material de menor concentração, foi menor do que 1% do valor das contagens encontradas. As contagens foram observadas no pico de intensidade 100% do radioisótopo ^{192}Ir com energia de 316 keV.

Esta contaminação não foi considerada nos resultados apresentados neste trabalho, já que os valores obtidos não causariam diferenças expressivas nos resultados obtidos. Porém cabe frisar que a descontaminação dos materiais utilizados deve ser feita com muito cuidado e que a placa porosa retém uma certa quantidade dos elementos presentes em solução no momento da filtração.

O ideal seria a utilização de um filtro novo para cada análise, mas em virtude da limitação de material disponível isso não foi possível.

3.15 Análise por Ativação com Nêutrons Instrumental (INAA)

Para se certificar da necessidade da realização da separação radioquímica foi realizada a Análise por Ativação com Nêutrons Instrumental (INAA), com amostras dos materiais de referência SARM-7, TDB-1 e WGB-1. Para tanto, 500 mg do material de referência em questão foram irradiados por 8 horas, sob fluxo de nêutrons de 10^{13} n/cm² s.

Em relação aos teores de irídio nos materiais analisados, o material de referência SARM-7 possui concentração cerca de 490 vezes maior do que a concentração do material TDB-1 e cerca de 220 vezes maior que o material WGB-1.

A tabela 3.7 a seguir relaciona os resultados encontrados com a INAA.

Tabela 3.7 - INAA com os materiais de referência SARM-7, TDB-1 e WGB-1

Material de referência	Concentração esperada (ng g ⁻¹)	Concentração encontrada (ng g ⁻¹)
SARM-7	74 ± 12	78 ± 1
TDB-1	0,15	< 0,37 *
WGB-1	0,33	< 0,37 *

* limite de detecção

As condições utilizadas para a realização dessas análises foram as mesmas que as do procedimento descrito no item 3.8, sendo que não foi realizada a separação radioquímica.

As contagens das amostras só foram possíveis cerca de 40 dias após a irradiação devido à alta atividade da amostra (500 mg de rocha irradiada, para a AANI costuma-se pesar cerca de 200 mg).

Com cerca de 20 dias da irradiação o tempo morto obtido para as amostras foi de 35% (prateleira 3 – distância de cerca de 20 cm do detetor), 50% (prateleira 2 – distância de cerca de 15 cm do detetor) e 78% (prateleira 1 – cerca de 10 cm do detetor).

Quando é feita a separação radioquímica há uma diminuição da atividade devido à separação da matriz, e apenas o material coprecipitado ao Te encontra-se ativo. Na contagem do precipitado de Te, o tempo morto variava de 0,1 a 5%, 20 dias após a irradiação, na posição mais próxima ao detector do equipamento utilizado para realizar as contagens (prateleira 0, distância de cerca de 5 cm do detetor).

A realização de uma contagem deve ser feita preferencialmente para as amostras que apresentem tempo morto (tempo no qual o equipamento é insensível a uma ionização primária) da ordem de até 20%, com a finalidade de se evitar erros na estatística de contagem.

Conclui-se a partir dos resultados obtidos que através da INAA é possível determinar o elemento irídio em concentrações de ng g^{-1} . Em concentrações de sub ng g^{-1} há a necessidade de se utilizar a separação radioquímica com a finalidade de pré-concentrar o elemento irídio presente nessas amostras.

Estes testes mostram a importância da metodologia desenvolvida.

CAPÍTULO 4

RESULTADOS E DISCUSSÕES

Serão relacionados neste capítulo os resultados obtidos a partir das análises realizadas nos materiais geológicos de referência, caracterizados no capítulo I em 1.9 e também em materiais geológicos, basaltos, utilizados para testar a aplicação da metodologia desenvolvida.

4.1 Cálculo do Limite de Detecção

O limite de detecção (L.D.) foi calculado conforme a definição da IUPAC (International Union of Pure and Applied Chemistry), apresentada por Long & Winefordner (1993). Este limite de detecção é um número apresentado em unidades de concentração e expressa a menor concentração do elemento que pode ser detectada como sendo aquela que se difere estatisticamente do branco analítico e, no caso de medidas de radioatividade, esse valor corresponde a 3 vezes o desvio padrão da área medida para a radiação de fundo na região de interesse no espectro de raios gama.

O limite de detecção calculado neste trabalho, foi de $0,004 \text{ ng g}^{-1}$ e representa a média obtida entre os valores de L.D. encontrados para os materiais geológicos de referência analisados.

4.2 Resultados

A seguir serão relacionados os resultados obtidos com os materiais geológicos analisados sendo que estes materiais serão classificados em :

- Materiais geológicos de referência com valor certificado para o elemento irídio;
- Materiais geológicos de referência com valores provisórios para o elemento irídio
- Materiais geológicos de referência para os quais não havia conhecimento do teor do elemento irídio;
- Materiais geológicos (basaltos) para os quais não havia conhecimento do teor do elemento irídio.

As tabelas apresentadas a seguir (de 4.1 a 4.4) apresentam os resultados obtidos para os materiais geológicos analisados. O coeficiente de variação (CV) foi calculado utilizando a relação matemática $[CV=(s/x)100]$. Para os valores apresentados foi aplicado o teste estatístico de r_{\min} e r_{\max} , nível de significância 0.5, Nalimov (1963), sendo que não houve a necessidade da eliminação de nenhum valor encontrado, já que todos se encontravam dentro do nível de confiança de 95%.

Na Tabela 4.1 são apresentados os resultados obtidos para os materiais de referência SARM-7 e W-1, assim como os valores certificados.

Tabela 4.1 - resultados das análises de Ir nos materiais de referência SARM-7 e W-1 (ng g⁻¹)

n	SARM-7	W-1
1	73,2 ± 0,1	0,213 ± 0,012
2	82,9 ± 0,1	0,253 ± 0,014
3	69,5 ± 0,1	0,447 ± 0,019
4	65,9 ± 0,1	0,164 ± 0,020
5	57,0 ± 0,1	0,312 ± 0,016
6		0,256 ± 0,009
7		0,283 ± 0,016
x ± s	70 ± 10	0,275 ± 0,098
VC	74 ± 12	0,28
ER (%)	5	2
CV (%)	14,3	35,6

obs.: n = número de determinações, x = média, s = desvio padrão, VC = valor certificado, ER = erro relativo, CV = coeficiente de variação

Na Tabela 4.2, encontram-se relacionados os resultados obtidos para os materiais de referência TDB-1, e WGB-1 que possuem valores provisórios para a concentração de Ir.

Tabela 4.2 - resultados das análises de Ir nos materiais de referência TDB-1 e WGB-1 (ng g^{-1})

n	TDB-1	WGB-1
1	0,212 ± 0,013	0,113 ± 0,008
2	0,178 ± 0,010	0,243 ± 0,009
3	0,261 ± 0,011	0,189 ± 0,007
4	0,115 ± 0,021	0,264 ± 0,010
5	0,168 ± 0,025	0,189 ± 0,009
6		0,179 ± 0,010
x ± s	0,187 ± 0,054	0,196 ± 0,048
VP	0,15	0,33
CV (%)	28,9	24,5

obs.: n = número de determinações, x = média, s = desvio padrão, VP = valor provisório

A Tab. 4.3 apresenta os valores obtidos na determinação de Ir nos materiais de referência GXR-3, GXR-5 e GXR-6, que não apresentam valor de concentração na literatura para o elemento Ir.

Tabela 4.3 - resultados das análises de Ir nos materiais de referência GXR-3, GXR-5 e GXR-6 (ng g^{-1}).

n	GXR-3	GXR-5	GXR-6
1	0,066 ± 0,017	0,065 ± 0,008	0,026 ± 0,005
2	0,099 ± 0,020	0,091 ± 0,006	0,038 ± 0,005
3	0,094 ± 0,017	0,041 ± 0,005	0,069 ± 0,008
4	0,086 ± 0,016	0,048 ± 0,006	0,053 ± 0,008
5	0,047 ± 0,007	0,049 ± 0,008	
6	0,074 ± 0,009		
7	0,048 ± 0,041		
8	0,017 ± 0,005		
9	0,067 ± 0,008		
x ± s	0,066 ± 0,026	0,059 ± 0,020	0,047 ± 0,016
CV(%)	39,4	33,9	34,0

obs.: n = número de determinações, x = média, s = desvio padrão, CV = coeficiente de variação

A Tab. 4.4 apresenta os valores de Ir obtidos para as amostras fornecidas pela UNICAMP.

Tabela 4-4 - resultados das análises de Ir nos basaltos analisados (ng g^{-1})

MATERIAL	Concentração Encontrada	R (%)	CV (%)
GB02A1	0,174 ± 0,033	41	19,0
GB12	0,160 ± 0,038	43	23,7
GB04	0,323 ± 0,145	32	44,9
GB10	0,077 ± 0,011	57	10,4
GB06	0,351 ± 0,011	35	3,1

obs.: n = 2, R (%) = rendimento em porcentagem, CV = coeficiente de variação

4.3 Discussões

Os materiais geológicos de referência W-1 e SARM-7, Tab.4.1, foram utilizados para verificar a precisão e exatidão da metodologia desenvolvida.

O material W-1 apresentou concentração média de $0,275 \pm 0,098 \text{ ng g}^{-1}$, sendo que em relação ao valor certificado o erro relativo foi de 2%, o que pode ser considerado excelente por se estar trabalhando com baixas concentrações.

O material SARM-7 apresentou concentração média de $70 \pm 10 \text{ ng g}^{-1}$, apresentando um erro relativo de 5% em relação ao valor certificado.

Os coeficientes de variação no caso dos materiais certificados foi de 14,3% para o material SARM-7 e 35,6% para o material W-1. Estes coeficientes são considerados adequados para o tipo de estudo realizado.

McDonald (1998), apresentou recentemente uma discussão sobre o problema das discrepâncias entre as replicatas em análise dos EGPs e sua consequência na interpretação de dados em geoquímica. Os resultados apresentados por este autor mostram que, na análise de EGPs em diferentes materiais geológicos, o coeficiente de variação (determinado a partir de análises em replicatas) podem variar de 1 a 100%, dependendo da massa da amostra e da concentração dos EGPs. Esses dados apontam para a necessidade de análises em replicatas para contornar o problema.

Para o material de referência TDB-1, os resultados apresentaram um erro relativo de 25%. Este resultado pode ser considerado bom já que, entre os materiais que apresentam valor de referência em relação ao teor de Ir, este é o que apresenta a menor concentração do elemento, $0,15 \text{ ng g}^{-1}$.

Os resultados obtidos para a concentração de Ir no material de referência WGB-1, que apresenta o dobro de concentração do elemento Ir em relação ao material TDB-1, apresentaram um erro relativo 41%.

Os valores percentuais apresentados para o erro relativo, em relação aos materiais de referência TDB-1 e WGB-1 são altos, porém deve-se levar em conta que os valores de concentração de Ir para estes materiais são provisórios.

Na Tab. 4.5, é possível verificar que os valores obtidos neste trabalho, para os materiais de referência com dados apresentados na literatura, são coerentes com resultados obtidos em outros trabalhos com técnicas similares ou diferentes à utilizada neste trabalho.

Tabela 4.5 - Teor de irídio (ng g^{-1}) nos materiais de referência SARM-7, W-1, WGB-1 e TDB-1

Material de Referência	Teor de irídio	
	este trabalho	outros trabalhos
SARM-7	70 ± 10	$72 \pm 7^{(a)}$, $70^{(b)}$
W-1	$0,275 \pm 0,098$	$0,36 \pm 0,03^{(c)}$ $0,31 \pm 0,02^{(d)}$ $0,26 \pm 0,19^{(e)}$
WGB-1	$0,196 \pm 0,048$	$0,20 \pm 0,037^{(f)}$ $0,24 \pm 0,01^{(g)}$
TDB-1	$0,187 \pm 0,054$	$0,12 \pm 0,019^{(f)}$

(a) Chochoerie *et al.* (1986), (b) Enzweiler *et al.* (1995), (c) Stockmann (1983), (d) Oddone (1986), (e) Nadkarni & Morrison (1974), (f) Plessen & Erzinger (1998), (g) Amosse (1998)

Entre os solos analisados (Tab. 4.3) o melhor resultado obtido entre réplicas foi para o material de referência GXR-5, coeficiente de variação de 33,9%.

Os materiais de referência GXR-3 e GXR-6 apresentaram respectivamente C.V. de 39,4% e 34,0%.

Os valores do coeficiente de variação apresentados para os solos podem ser considerados bons, já que o teor encontrado do elemento irídio nestes materiais foi o mais baixo entre todos os que foram analisados.

Os resultados obtidos para os solos analisados representam uma contribuição para o conhecimento do teor de irídio presente nesses materiais, já que não há na literatura nenhuma referência em relação aos mesmos.

O problema do rendimento na coprecipitação do irídio tem sido levantado em vários trabalhos. Stockmann (1983) obteve rendimento de 60% para o Ir em análises realizadas nos materiais de referência PCC-1 e W-1, Stone & Crocket (1993) obtiveram rendimento de 80 a 90% para o Ir e outros EGPs nos materiais de referência PCC-1, W-1 e Sco-1. Nestes trabalhos, não há uma descrição da forma utilizada para se determinar os rendimentos apresentados, nem se houve diferenças percentuais para os diferentes materiais de referência analisados.

O rendimento médio obtido neste trabalho, de 49 ± 8 , pode ser considerado baixo, porém como foi realizado o acompanhamento deste rendimento para cada análise e feita a correção dos resultados, o valor numérico obtido não é relevante.

Stone & Crocket (1993), cuja metodologia era similar à de Stockmann (1983), relacionaram o maior rendimento que obtiveram à dependência da coprecipitação dos metais com o pH do meio, apesar de não terem neste trabalho conseguido determinar o irídio no material W-1, sendo que Stockmann o determinou, apesar do menor rendimento.

A Tab 4.6 apresenta os limites de detecção para o Ir em materiais de referência, realizada por vários pesquisadores, utilizando diferentes formas de pré-concentração e diferentes técnicas analíticas.

Observando a Tab.4.6, a partir da comparação do L.D. obtido para a determinação do elemento irídio em vários trabalhos, podemos afirmar que nossa metodologia apresenta uma boa sensibilidade para o tipo de análise que se objetivou realizando este trabalho, que seria a de se estudar anomalias do elemento irídio em materiais geológicos da interface K-T.

Comparando as técnicas analíticas de NAA e ICP-MS, Moens (1995) afirma que os limites de detecção das duas técnicas são competitivos. A técnica de ICP-MS apresenta limites de detecção inferiores, porém tem como desvantagem a necessidade da dissolução das amostras e diluição das soluções a um nível onde os efeitos de matriz não causem interferência.

Stone & Crocket (1993) obtiveram em seu trabalho um C.V. em torno de 20% e afirmaram que a variabilidade nos valores encontrados na literatura refletem muito mais a distribuição heterogênea dos metais do que erros analíticos.

O problema da heterogeneidade dos EGPs constitui um problema na análise química de materiais geológicos. Para se resolver ou amenizar este problema os analistas costumam utilizar massa maiores de amostra para análise. Apesar de a massa utilizada neste trabalho poder ser considerada baixa, 500 mg, a heterogeneidade não causaria problemas na aplicação da metodologia para determinação de Ir em camadas sedimentares da interface K-T, já que neste tipo de material não se encontra esse problema.

Uma das principais vantagens da análise por ativação é a de não se ter problemas com contaminação. O elemento a ser analisado se encontra “marcado”, daí a possibilidade

Tabela 4.6 – Limites de detecção para Iridio obtidos por diferentes técnicas analíticas e diferentes formas de pré-concentração

Referência	1	2	3	4	5
Técnica analítica	RNAA	RNAA	ICP-MS	ICP-MS (laser ablat.)	RNAA
pré-concentração	Coprecipitação Te	Coprecipitação Te	Coprecipitação Te	Fire assay	Coprecipitação Te
L. D. Ir (ng g ⁻¹)	0,02	0,01	0,3	0,7	0,004
Materiais	W-1, PCC-1	PCC-1	UMT-1, WPR-1, WMG-1, SARM-7	UMT-1 e WPR-1	SARM-7, W-1, WGB-1, TDB-1, GXR-3, GXR-5, GXR-6

Obs.: (1) Stockmann (1983)
 (2) Stone & Crocket (1993)
 (3) Enzweiler *et al.* (1995)
 (4) Jorge *et al.* (1998)
 (5) este trabalho

da adição de “carregador” do próprio elemento em questão. Porém, quando fazemos a análise química com o material irradiado há a possibilidade de contaminação dos materiais utilizados.

Os problemas com contaminação encontrados neste trabalho, nas placas porosas dos filtros, foi solucionado realizando-se a contagem dos filtros antes de cada análise. Este procedimento pode ser apresentado como uma vantagem da NAA, pois outras técnicas não permitiriam a determinação deste tipo de contaminação, pois filtros que apresentavam aspecto “limpo” se encontravam contaminados.

CAPÍTULO 5

CONCLUSÕES

A realização do presente trabalho permitiu, utilizando-se a técnica de NAA e separação radioquímica, a análise de ultra-traços de irídio, da ordem de sub ng g^{-1} .

A metodologia empregada apresentou uma boa precisão analítica, considerando-se que os valores de concentração determinados foram extremamente baixos.

O valor do coeficiente de variação encontrado (20-30%), está dentro dos valores obtidos comumente para análises em baixos teores.

A verificação da exatidão da metodologia foi realizada com a análise dos materiais geológicos de referência W-1 e SARM-7, sendo que para estes materiais a exatidão analítica obtida foi ótima, respectivamente 2 e 5%.

Os resultados obtidos para os materiais geológicos de referência GXR-3, GXR-5, GXR-6 são uma contribuição para o conhecimento do teor do elemento irídio presente nestes materiais, já que não há na literatura nenhuma informação.

A análise de Ir nos materiais geológicos fornecidos pelo Instituto de Geociências da UNICAMP, com interesse para o conhecimento do teor de irídio presente nas amostras, foi importante para demonstrar a importância da metodologia e a possibilidade de aplicação da mesma em diferentes tipos de matrizes.

O fato de o rendimento de matriz para matriz ser diferente não afeta a confiabilidade na metodologia, já que é possível se determinar o rendimento analítico em cada experimento.

A metodologia pode ser aplicada a diferentes matrizes e possibilitou a determinação de irídio com boa exatidão em concentrações de sub ng g^{-1} nos materiais com valores certificados para o elemento Ir, e também para os materiais para os quais não há em bibliografia valores estimados para o mesmo.

O procedimento desenvolvido é relativamente simples e apresenta a sensibilidade adequada ao estudo de anomalias de irídio.

APÊNDICE

Composição mineralógica de alguns materiais de referência analisados

Comp.	SARM-7	WGB-1	TDB-1	W-1	GXR-3	GXR-5	GXR-6
SiO ₂ (%)	52	49,1	50	52,64	13,35	41,35	46,64
MgO(%)	20	9,4	5,8	6,62	1,34	1,97	1,01
FeO(%)	9					1,23	
Al ₂ O ₃ (%)	8	11,15	13,5	14,85	12,09	38,17	33,44
CaO(%)	5	15,78	9,7	10,96	19,03	1,18	0,25
Fe ₂ O ₃ (%)	2	6,71	14,8	1,41	27,16	4,83	7,98
Na ₂ O(%)	0,8	2,15	2,2	2,07	1,13	1,05	2,25
MnO(%)		0,143	0,2	0,16	2,88	0,04	0,13
Cr ₂ O ₃ (%)	0,6						
Cr(ppm)		291			19,3	101	96
S (%)	0,4	0,01-0,03	0,03				
CO ₂ (%)	0,2						
TiO ₂ (%)	0,2	0,84	2,4	1,07			
P ₂ O ₅ (%)	0,1	0,099	0,2	0,64			
K ₂ O(%)	0,1	0,94	0,9	0,64	0,88	1,06	2,25
Ni(ppm)	0,2	0,076			60	75	27
Cu(ppm)	0,1	0,1			15	354	66
EGP(ppm)	5,71	0,054	0,034	>0,02			
Ir (ppb)	74±12	0,33	0,15	0,28			

Obs.: informações retiradas dos respectivos certificados, SARM-7 (Steel *et al.*, 1975), WGB-1 (CCRMP, 1996), TDB-1 (CCRMP 94-IE, 1994), W-1 (Abbey, 1980), GXR-3, GXR-5 e GXR-6 (Govindaraju, 1989).

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ABBEY, S.(1980) **Geostand. Newsl.**, v.4, p.163.

ALBERTÃO, G.A.; MARTINS JR, P.P. (1996) A possible tsunami deposit at the cretaceous-tertiary boundary in Pernambuco, northeastern Brazil. **Sed. Geol.**, v.104, p.189-201.

ALVAREZ, I.W.; ALVAREZ.W.; ASARO ,F.; MICHEL ,H.V. (1980) Extraterrestrial cause for the cretaceous tertiary extinction. **Science**, v. 208, p.1095-108.

AMOSSE, J. (1998) Determination of platinum group elements (PGEs) and gold in geological matrices by inductively coupled plasma-mass spectrometry (ICP-MS) after separation with selenium and tellurium carriers. **Geostand. Newsl.**, v. 22, p.93-102.

ARMELIN. M.J.A.; VASCONCELLOS, M.B.A.; PEREIRA, E.B.; SIRCILLI NETO, F. (1989) Determination of Iridium concentration in sedimentary rocks and in the Geochemical standards PCC-1 by Radiochemical Neutron Activation Analysis. **J. Radional. Nucl. Chem., Articles**, v.132, n.2, p.261-7.

BEAMISH, H.J.W. (1965) Activation Analysis. In Comner D.I. **Radiochemical Methods in Analysis**. London: Plenum Press, p.288-91.

BLUM, J.D.; CHAMBERLAIN, C.P.; HINGSTON, M.P.; KOEBERL, C.; MARIN, L.E.; SCHURAYTZ, B.C.; SHARPTON, V.L. (1993) Isotopic comparison of K/T boundary impact glass with melt rock from the Chicxulub and Manson impact structure. **Nature**, v.364, 325-7.

CCRMP 94-IE (1994), TDB-1: A certified PGE geochemical reference material.

CCRMP 96 (1996), WGB-1: Additional Certified Elements.

CHAI, C.F.; KONG, P.; MAO, X.Y.; MA, S.L.(1995) Molecular Activation Analysis for Iridium. **J. Radional. Nucl. Chem., Articles.**, v.192, n.1, p-101-8.

COCHERIE, A.; VOLFINGER, M.; MEYER, G. (1987) Determination of the noble metals in chromites and other geological materials by radiochemical neutron activation analysis. **J. Radional. Nucl. Chem., Articles**, v.113, n.1, p.133-43.

CROCKET, J. H. (1989) Geochemistry of the platinum-group elements. In: CABRI, J.C. ed., **Platinum-group elements: mineralogy, geology, recovery**. Quebec: Harpell's Press, cap.4, p.47-64.

CROCKET, J.H. & CABRI L.J. (1989) Geochemistry of the platinum-group elements. In: CABRI, J.C. ed., **Platinum-group elements: mineralogy, geology, recovery**. Quebec: Harpell's Press, cap.6.

- DE SOETE, D.; GIJBELS, R.; HOSTE, J. (1972) **Neutron Activation Analysis**. England: Wiley-Interscience.
- EASTER, A. J. (1972) **Chemical Analysis of silicate rocks methods in geochemistry and geophysics**. Amsterdam: Elsevier Publishing, p.47-70.
- ENZWEILER, J. (1999) comunicação pessoal.
- ENZWEILER, J.; POTTS, P.J.; JARVIS, K.E. (1995) Determination of Platinum, Palladium, Ruthenium and Iridium in geological samples by isotope dilution inductively coupled plasma mass spectrometry using a sodium peroxide fusion and tellurium coprecipitation. **Analyst**, v. 120, n.5, p.1391-5.
- GONZALEZ, F.B. (1972) **Introducción A La Geoquímica**. Departamento de Asuntos Científicos de la Secretaría General de la Organización de los Estados Americanos, p.5-45.
- GOVINDARAJU, K. (1989) **Geostand. Newsl.**, v.13, p.1-113.
- GRIFFITH, W.P. (1967) **Chemistry of the rarer platinum metals (Os, Ru, Ir and Rh)**. London: Interscience Publishers, p.227-303.
- HILDEBRAND, A.R.; PENFIELD, G.T.; KRING, D.A.; PILKINGTON, M.; CAMARGO, Z.A.; JACOBSEN S.B.; BOYTON, W.V. (1991) Chicxulub crater: A possible Cretaceous-Tertiary boundary impact crater on the Yucatan Peninsula, Mexico. **Geology**, v.19, p.867-71

- HINTON, R. W. (1987) A Brilliant future for Microanalysis? **Analyst**, v.122, p.1187-92.
- HOFFMAN, E.L.; NALDRETT, A.J.; VAN LOON, J.C.; HANCOCK, R.G.V.; MANSON, A. (1978) The determination of all the platinum group elements and gold in rocks and ore by neutron activation analysis after preconcentration by a cickel sulphide fire-assay technique on large samples. **Anal. Chim. Acta**, v.102, p. 157-66.
- HOUGH, R.M.; GILMOUR, I.; PILLINGER, C.T.; LANGENHORST, F.; MONTANARI, A. (1997) Diamonds from the iridium-rich K-T boundary layer at Arroyo el Mimbral, taumaulipas, Mexico. **Geology**, v.25, n.11, p.1019-22.
- JORGE, A. P. S.; ENZWEILER, J.; SHIBUYA, E. K.; SARKIS, J.E.S.; FIGUEIREDO, A. M. G. (1998) Platinum-Group Elements and Gold determination in NiS fire-assay buttons by UV Laser Ablation ICP-MS. **Geostand. Newsl.**, v.22, n.1, p. 47-55.
- KEITH, M.L. (1982) Violet volcanisms, stagnant oceans and some interferences regarding petroleum, strata-bound ores mass extinction. **Geochim. Cosmochim. Acta**, v.46, p.2621-37.
- KOEBERL, C.; SHARPTON, V.L.; SCHURAYTZ, B.C.; SHIREY, S.B.; BLUM, J.D.; MARIN, L.E. (1994) Evidence for a meteoritic componente in impact melt rock from the Chicxulub structure. **Geochim. Cosmochim. Acta**, v.58, n.6, p.1679-84.

- LAHIRI, S.; NAYAK D.; NANDY, M.; DAS, N.R. (1996) Radiochemical Preconcentration of Noble and Platinum Group Metals for nuclear activation analysis. **Radiochim. Acta**, v.73, p. 35-7.
- LEDDICOTTE, G.W. (1961) **The radiochemistry of Iridium.**, Subcommittee on Radiochemistry, National Academy on Sciences, Washington, p. 3-16.
- LEE, J.D. (1980) **Química Inorgânica.** São Paulo: tradução Maar, J.H., Ed. Edgard Blucher, p.357-65.
- LI-YUN, J.; YUN, L.; MING, Y. (1991) RNAA in PreCambrian-Cambrian Boundary samples by thiourea type chelate resin separation. **J. Radioanal. Nucl. Chem. Articles.**, v.151, n.1, p. 107-11.
- LONG, G.L. & WINEFORDER, J.D. (1983) Limit of detection - A closer look at the IUPAC definition. **Anal. Chem.**, v.55, n.7, p.712-24.
- MCDONALD, I. (1998) The need for a common Framework for collection and interpretation of data in platinum-Group Element Geochemistry. **Geostand. Newsl.**, v.22, n.1, p.85-91.
- MASON, B. (1971) **Handbook of elemental abundances in meteorites.** New York: Gordon and Breach Science Publishers, p.463-471.
- MILLARD JR, H.T. (1987) Neutron activation determination of iridium, gold, platinum, and silver in geologic samples. **Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry, Articles**, v.133, p.125-32.

MINCZEWSKI, J.; CHWASTOWSKA, J.; DYBCZYNSKI, J. (1982) **Separation and preconcentration methods in inorganic trace analysis.** England: Ellis Horwood Ltd Publishers.

MOENS, L.; DAMS, R. (1995) NAA and ICPM-S: a comparison between two methods for trace and ultra-trace element analysis. **J. Radioanal. Nucl. Chem., Articles**, v.192, n.1., p.29-38.

NADKARNI, R.A.; MORRISON, G.H. (1974) Determination of Noble Metals in Geological Materials by Neutron Activation Analysis. **Anal. Chem.**, v.46, n.2, p.232-6.

NALIMOV, V. V. (1963) **The application of Mathematical Statistics to Chemical Analysis**, London: Pergamon Press, p.40-82.

NOGUEIRA, C.A. (1995) **Determinação de Pt, Pd, Ir e Au em materiais geológicos de referência por análise por ativação com nêutrons: uma comparação entre dois métodos.** São Paulo, Dissertação (Mestrado) – Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares.

NOGUEIRA, C.A.; FIGUEIREDO, A.M.G. (1995) Radiochemical neutron activation analysis of Pt, Pd, Ir and Au in selected geological reference materials. A comparison of procedures based on aqua-regia leaching and sodium peroxide sintering. **Analyst**, v.120, p.1441-3.

ODDONE, M.; MELONI, S.; VANNUCCI, R. (1990) An accurate procedure for the determination of low levels of platinum group elements in standard materials by neutron activation analysis. **J. Radional. Nucl. Chem., Articles**, v.142, n.2, p. 489-97.

ODDONE, M.; GENOCA, N.; MELONI, S. (1986) An accurate procedure for the determination of low levels of iridium in standard reference materials by neutron activation analysis. **J. Radional. Nucl. Chem., Articles**, v.99, n.2, p.325-30.

PICOT, D. (1989), comunicação pessoal.

PING, K. & CHIFANG, C. (1989) A. new quantitative radiochemical separation procedure to determine Ir at 10^{-12} g/g level in geological samples by a long chain primary amine extraction. **J. Radioanal. Nucl. Chem., Articles**, v.130, n.2, p.321-31.

PINTA, M. (1978) **Modern Methods for trace element analysis** Michigan: Arbor Science Publishers Inc.

PLESSEN, H.G. & ERZINGER J. (1998) Determination of the platinum group elements and gold in twenty rock reference materials by inductively coupled plasma-mass spectrometry (ICP-MS) after pre-concentration by nickel sulfide fire assay, **Geostand. Newsl.**, v.22, p. 187-94.

RAMSEY, H.M. (1997) Measurement Uncertainty Arising from sampling: implication for the objectives of Geoanalysis. **Analyst**, v.122, 1255-60.

REMY, H. (1956) **Treatise on Inorganic Chemistry**. Amsterdam: Elsevier, v.1, p.334-7.

ROSTELATO, M.E.C.M.; RELA, P.R., ROCCA, H.C.C.; LEPKI, V.; DIAS, V.; RECY, M.; NIETO, W.; REIS, A. (1993) Laboratório de Produção de fontes radioativas para uso em braquiterapia. **2º. Encontro Nacional de Aplicações Nucleares**, Poços de Caldas, p.231-2.

SANCHES, W. (1974) **Ensaio não destrutivo pela técnica de raios x e raios gama**. Informação IEA n.29.

SAVCHENKO, V.I.; MAKARYAN, I.A.; DOROKHOV, V.G. (1997) Harnessing the unique properties of iridium, attractive catalyst for hydrogenation. **Platinum Metals Review**, v.41, n.4, p.176-83.

SAWLOWICZ, Z. (1993) Iridium and other platinum-group elements as geochemical markers in sedimentary environments. **Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology**, v.104, p.253-70.

SCHAFFER, J & PUCHELT, H. (1998) Platinum-Group Metals (PGM) emitted from automobile catalytic converters and their distribution in roadside soils. **J. Geochem. Explor.**, v.64, p.307-14.

SCHOELLER, W.R. & POWELL, A.R. (1919) **The analysis of minerals and ores of the rarer elements**. London: Griffin & Co Ltd.

- SIGHINOLFI, G.P.; GORGONI, C.; MOHAMED, A.H. (1984) Comprehensive analysis of precious metals in some geological standards by Flameless A. A. Spectroscopy. **Geostand. Newsl.** V.8, n.1, p.25-9.
- SIMONSON, M. B.; DAVIES, D.; WALLACE, M.; REEVES, S.; HASSLER, S. W. Iridium anomaly but no shocked quartz from Late Archean microkrystite layer: Oceanic impact ejecta? **Geology**, v.26, n.3, p.195-8, 1998.
- SKINNER, B.J. (1970) **Recursos Minerais da Terra**. Tradução Born, H e Damascenos E.C. São Paulo: Ed. Edgard Blucher, p.62-6.
- STELL, T.W.; LEVIN, J., COPELOWITZ, I. (1975), Nat. Inst. Metall. Repub. S. Afr. Rep., p. 1696.
- STOCKMAN, H.W.(1983) Neutron determination of noble metals in rocks a rapid radiochemical separation based on tellurium coprecipitation. **J. Radional. Chem.**, v.78, n. 2, p. 307-17.
- STONE, W.E. & CROCKET, J.H. (1993) Determination of noble and allied trace metals using radiochemical neutron activation analysis with tellurium coprecipitation. **Chem. Geol.**, v. 106, p. 219-28.
- SULCEK, Z. & POVONDRA, P. (1989) **Methods of Decomposition in Inorganic Analysis**. Florida: CRC Press Inc., p. 175-247.
- UKEN, E.A. & WAINERD, R.E. (1971) **Modern Methods of Geochemical Analysis**. London: Plenum Press, p.53-67.

- VANDECASTEELE, C & BLOCK, C.B. (1994) **Modern Methods for trace element determination**. England: John Wiley & Sons Ltd.
- VOGEL, D.C. & KEAYS, R.R. (1997) The petrogenesis and platinum group geochemistry of the Newer Volcanic Province, Victoria, Australia. **Chem. Geol.**, v.136, p.181-204.
- WILLIARD, H.H.; MERRIT, L.L.T.; DEAN, J.A., SETTLE, F.A. (1988) **Instrumental Methods of Analysis**. California: 7th edition, Wadsworth Publishing Company, p.407-12.
- ZOLLER, W.H.; PARRINGTON, J.R.; PHELANKOTRA, J.M. (1983) Iridium enrichment in airborne particles from Kilauea volcano. **Science**, v.222, p.1118.