

# DETERMINAÇÃO DE URÂNIO EM DENTES DE *TOXODON PLATENSIS* DO ALTO RIBEIRA (SÃO PAULO) PARA DATAÇÃO

Ana M. G. Figueiredo\*, Mitiko Saiki\*, Jorge E. S. Sarkis\*, Maurício H. Kakazu\*, Ivo Karmann\*\*

\*Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares - IPEN-CNEN/SP  
Caixa Postal 11049  
05422-970, São Paulo, Brasil

\*\*Instituto de Geociências, Universidade de São Paulo,  
Caixa Postal 11348  
05422-970, São Paulo, Brasil

## RESUMO

No presente trabalho, determinou-se o teor de urânio em dentina e esmalte de um pré-molar de *Toxodon platensis* (espécie de herbívoro) do Quaternário Sul-Americano, presente na região do Alto Ribeira, São Paulo, com o objetivo de datação desse fóssil pelo método de ESR (Electron Spin Resonance). Foram utilizadas as técnicas de Análise por Ativação com Nêutrons Epitérmicos (AANE) e a Espectrometria de Massa de Alta Resolução com Fonte de Plasma Acoplada Indutivamente (HR-ICPMS). Os resultados das análises pelas duas técnicas analíticas empregadas foram concordantes. Esses resultados, juntamente com dados de dose total da radiação ionizante depositada e da taxa de dose, permitiram encontrar uma idade ESR de  $(6,7 \pm 1,3)$  Ka para a dentina e de  $(5,0 \pm 1,6)$  Ka para o esmalte que, considerando a idade média de 6Ka, corresponde ao Holoceno Inferior a Médio, dado inédito para esta espécie na região sudeste do Brasil.

## I. INTRODUÇÃO

A determinação do exato conteúdo de urânio em materiais fósseis é extremamente importante para a datação desses fósseis pelo método de ESR (Electron Spin Resonance). Esse método consiste em determinar as concentrações de centros paramagnéticos (CP), que podem ser radicais livres criados na amostra pela radiação ambiental ao longo de milhares de anos e buscar uma correlação com a taxa de dose ambiental existente no presente. Para se calcular a idade, é necessário uma determinação da dose total de radiação ionizante depositada na amostra e uma estimativa da taxa de dose. O conhecimento do teor de urânio é indispensável para a determinação da taxa de dose. Os métodos de Análise por Ativação com Nêutrons (AAN) e a Espectrometria de Massa de Alta Resolução com Fonte de Plasma Acoplada Indutivamente (HR-ICPMS) são técnicas altamente sensíveis e reconhecidamente precisas e exatas para a análise de urânio [1,2]. O objetivo deste trabalho foi a aplicação destas técnicas à determinação de urânio, visando a datação em fósseis.

O material datado corresponde a um pré-molar de *Toxodon Platensis*, que pertence à ordem Notoungulata, grupo de herbívoros extintos típicos do Pleistoceno Sul-Americano. Sua ocorrência foi descrita na Argentina, Uruguai, Paraguai e Bolívia. No Brasil, o *Toxodon* foi

identificado em depósitos de cavernas nos Estados de Minas Gerais, Bahia e São Paulo. Em cacimbas foi descrito na Paraíba e Ceará. Nos Estados do Rio Grande do Sul e Acre sua ocorrência também é confirmada [3]. Os depósitos fossilíferos ocorrem principalmente ao longo de cavernas predominantemente verticais, chamadas de abismos [4]. Foi pesquisado o abismo Ponta de Flecha, visando recuperar vestígios paleontológicos, na região da bacia hidrográfica do rio Betari, afluente da margem esquerda do alto curso do rio Ribeira.

A presente datação foi incentivada pelo fato de não haver uma cronologia absoluta da megafauna do sudeste brasileiro. Tradicionalmente, é atribuída uma idade genérica do final do Pleistoceno para a maioria dos depósitos fossilíferos em cavernas do Brasil, com base em correlações com sítios paleontológicos do sul da Argentina [5].

## II. EXPERIMENTAL

**Amostragem.** O pré-molar de *Toxodon platensis* foi coletado no Abismo Ponta de Flecha, na região da bacia hidrográfica do rio Betari, afluente da margem esquerda do alto curso do rio Ribeira, SP. Os dentes de *Toxodon*

encontrados neste abismo são notáveis pelo excelente estado de conservação. Este dente estava semi-imerso em sedimento areno-argiloso de coloração escura, cimentado por calcita, juntamente com uma mandíbula de *Tayssuidae* (porco recente), exemplificando o retrabalhamento de material. Foi extraído um bloco com dimensões de (20x10x8)mm do pré-molar, contendo dentina e esmalte. A dentina e o esmalte foram separados e frações de cada parte foram tomadas para as análises de urânio e para datação pelo método de ESR. Neste trabalho, dosímetros termoluminescentes foram empregados para a determinação da dose externa e a AAN e a HR-ICPMS para a determinação do conteúdo de urânio.

## AAN

Preparação de amostra e padrão. Cerca de 100 mg de dentina e esmalte foram pesados separadamente em envelopes de polietileno, que foram selados a quente. Como padrão, foi utilizada uma solução padrão de urânio (nitrato) da SPEX CertiPrep, Inc. Esta solução com a concentração 1013  $\mu\text{g mL}^{-1}$  de urânio foi previamente diluída e uma alíquota contendo 49,82  $\mu\text{g}$  foi pipetada sobre tiras de 2  $\text{cm}^2$  de papel de filtro Whatman No. 40. Estas tiras de papel foram secas à temperatura ambiente e acondicionadas em envelopes de polietileno semelhantes aos utilizados para as amostras.

Irradiação e medidas. Amostras e padrões foram envolvidos em folhas de cádmio de 1,0 mm de espessura. Esse procedimento foi adotado para barrar os nêutrons térmicos, uma vez que o cádmio apresenta alta seção de choque de absorção de nêutrons térmicos ( $\sigma_a = 2,45 \times 10^3$  barns). Desse modo, pode-se aumentar a sensibilidade na análise de urânio, por este elemento apresentar seção de choque apropriada para a ativação com nêutrons epitérmicos, além de reduzir as interferências de elementos como o sódio, que se ativam muito com nêutrons térmicos. Amostras e padrões assim preparados foram acondicionados em cilindros de alumínio (“coelhos”) especialmente desenvolvidos para irradiação no reator IEA-R1m do IPEN-CNEN/SP, e submetidos a um fluxo de nêutrons térmicos de  $10^{12} \text{ n cm}^{-2} \text{ s}^{-1}$  por 8 horas. Após 24 a 48 horas de decaimento, a atividade do  $^{239}\text{Np}$ , de meia vida de 2,36 dias, produzido pela reação  $^{238}\text{U} (n, \gamma, \beta) ^{239}\text{Np}$ , foi medida em um espectrômetro de raios gama, constituído de um detector de Ge hiperpuro, Modelo GX2020 da marca Canberra, ligado a uma placa multicanal 8192 Canberra S-100 em um microcomputador. A resolução do sistema foi de 1,90 keV para o pico de 1332 keV do  $^{60}\text{Co}$ . Os espectros de raios gama foram processados por meio do programa VISPECT2 [6], que localiza os fotopicos, determina suas energias e calcula suas áreas. A concentração do elemento foi calculada pelo método comparativo.

## HR-ICPMS

Preparação de amostra e padrão. Cerca de 60 mg de dentina e esmalte finamente pulverizados foram pesados separadamente e transferidos para frascos de Teflon. As amostras foram solubilizadas em uma mistura de 6 mL de

água ultra-pura deionizada de  $18\text{M}\Omega \text{ cm}$  de resistividade (Milli-Q), 7 mL de ácido nítrico 16M Supra-pur Merck, 2 mL de ácido clorídrico 12M Supra-Pur Merck em um forno de microondas CEM modelo Mars5, usando os seguintes parâmetros: 1200W de potência a 100%, pressão máxima de 175 psi, temperatura máxima de  $210^\circ\text{C}$ , tempo de rampa de aquecimento de 30 min, tempo de aquecimento 20 min. As amostras solubilizadas foram transferidas para frascos de polietileno e o volume completado a 100 mL com água Milli-Q. Cada amostra foi preparada em triplicata. Alíquota de 1 mL da solução de dentina foi preparada com adição de solução de padrão interno de ósmio em concentração final de  $1 \text{ ng.g}^{-1}$ . Alíquota de 10mL da solução de esmalte foi preparada com adição de padrão interno de ósmio em concentração final de  $1 \text{ ng.g}^{-1}$ . As soluções para medição foram preparadas com fatores de diluição diferentes em função das concentrações de urânio diferirem em cerca de 100 vezes entre as duas amostras, como foi constatada em análise prévia. Todas as soluções foram preparadas com base em massa. Cerca de 80 mg de dentina e esmalte pesados separadamente foram usados para a determinação do teor de umidade de cada amostra. Os resultados indicaram um teor de 4,9% e 1,3% de água, respectivamente.

Calibração e medidas. A curva de calibração externa foi realizada com soluções padrão de urânio nas concentrações 0,1; 0,5; 1,0 e 1,5  $\text{ng.g}^{-1}$  a partir de solução  $1000 \mu\text{g.mL}^{-1}$  Spex Industries. Para a correção de efeito de matriz utilizou-se o método do padrão interno com solução de ósmio na concentração de  $1 \text{ ng.g}^{-1}$  preparada a partir de solução  $1000 \mu\text{g.mL}^{-1}$  Spex Industries. As medidas foram realizadas com um Espectrômetro de Massa de Alta Resolução com Fonte de Plasma Acoplada Indutivamente (HR-ICPMS) – Finnigan Mat modelo Element, equipado com câmara de nebulização tipo Scott, nebulizador tipo Meinhard. Os parâmetros instrumentais foram otimizados com uma solução padrão de índio  $1 \text{ ng.g}^{-1}$ . As medidas de concentração foram calculadas em relação a amostra seca e corrigidas em relação ao branco dos reagentes.

## III. RESULTADOS E DISCUSSÃO

Os resultados obtidos para a concentração de urânio no esmalte e na dentina do pré-molar analisado pelas duas técnicas, são apresentados na TABELA 1. No caso da AAN, os resultados apresentados são de uma única determinação e as suas incertezas foram calculadas considerando erros nas medidas de taxas de contagens da amostra e padrão. No caso do HR-ICPMS, os resultados apresentados são a média de três determinações e as suas incertezas calculadas por propagação de erro nas medidas realizadas pelo método da curva de calibração externa, considerando-se que as incertezas resultantes do preparo de soluções amostra e padrão são insignificantes em relação as medidas.

TABELA 1. Concentração de urânio ( $\mu\text{g g}^{-1}$ ) em dentina e esmalte de um pré-molar de *Toxodon platensis* por AAN e HR-ICPMS

Método de Análise	Teor de U no Esmalte	Teor de U na Dentina
AAN	$23,98 \pm 0,06$	$0,288 \pm 0,012$
HR-ICPMS	$25,05 \pm 0,07$	$0,37 \pm 0,07$

### III. CONCLUSÕES

Os resultados das análises pelas duas técnicas analíticas empregadas foram concordantes. Esses dados, juntamente com dados de dose total da radiação ionizante depositada e da taxa de dose, permitiram encontrar uma idade ESR de  $(6,7 \pm 1,3)$  Ka para a dentina e de  $(5,0 \pm 1,6)$  Ka para o esmalte que, considerando a idade média de 6Ka, corresponde ao Holoceno Inferior a Médio, dado inédito para esta espécie na região sudeste do Brasil.

### REFERÊNCIAS

- [1] BECKER, S., J., DIETZE, H., J., **Ultratrace and Precise Isotope Analysis by Double-Focusing Sector Field Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry.** J.Anal.Chem., 1998, Vol.13, 1057.
- [2] JENNER, G., A., LONGERICH, H., P., JACKSON, S.E., FRYER, B., J., **ICP-MS – A Powerful Tool for High-precision Trace-element Analysis in Earth Sciences: Evidence from Analysis of Selected U.S.G.S. Reference Samples.** Chem.Geol., 1990, Vol.83, 133.
- [3] PAULA COUTO, C., **Tratado de Paleomastozoologia.** Academia Brasileira de Ciências, 590p., Rio de Janeiro, 1979.
- [4] KARMANN, I., **Evolução e Dinâmica Atual do Sistema Cárstico do Alto Ribeira, São Paulo.** Tese de Doutorado, Instituto de Geociências, Universidade de São Paulo, 228p., 1994.
- [5] CARTELLE, C. , **Edentata e Megamamíferos Herbívoros Extintos da Toca dos Ossos (Ouroândia, Ba, Brasil),** Tese de Doutorado, Universidade Federal de Minas Gerais, 280p., 1992.
- [6] PICCOT, D. Comunicação Pessoal, 1989.

### ABSTRACT

In the present work, the concentration of uranium in dentine and dental enamel of a pre-molar of *Toxodon platensis* (kind of herbivorous) from South America Quaternary, present in the region of Alto Ribeira, São Paulo, was determined, in order to date this fossil by using the ESR method (Electron Spin Resonance). The analytical techniques Epithermal Neutron Activation Analysis (ENAA) and High Resolution Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry (HR-ICPMS) were employed. The results obtained by using the two cited analytical techniques were in good agreement. These results, together with the data of total dose of deposited ionizing radiation and of the rate dose, allowed to find a ESR age of  $(6,7 \pm 1,3)$  Ka for the dentine, and of  $(5,0 \pm 1,6)$  Ka for the dental enamel. Considering an average age of 6Ka, this date corresponds to the Low to Medium Holocene, which is an unprecedented datum for this species in the southeastern region of Brazil.