

RAZÕES ISOTÓPICAS Pb/Pb OBTIDAS POR LA-ICP-MC-MS: AVALIAÇÃO E TRATAMENTO DE RESULTADOS, DETERMINAÇÃO DE IDADES E COMPARAÇÃO COM OUTRAS TÉCNICAS ANALÍTICAS

ALEXANDRE MARCOS DA SILVA AMANTE Dissertação de Mestrado

Este exemplar corresponde The a redação final da tese defendida por alexandre M. Silva Gina imante e aprovada pela Comissão Julgadora em 2 1200 ORIENTADOR

CAMPINAS - SÃO PAULO Maio - 2002





ALEXANDRE MARCOS DA SILVA AMANTE

RAZÕES ISOTÓPICAS Pb/Pb OBTIDAS POR LA-ICP-MC-MS: AVALIAÇÃO E TRATAMENTO DE RESULTADOS, DETERMINAÇÃO DE IDADES E COMPARAÇÃO COM OUTRAS TÉCNICAS ANALÍTICAS

Dissertação apresentada ao Instituto de Geociências como parte dos requisitos para obtenção do título de Mestre em Geociências.

Orientador: Prof. Dr. Alfonso Schrank
Co-orientador: Prof. Dr. Ronaldo Luiz Mincato
Co-orientador: Prof. Dr. João Frederico Azevedo da Costa Meyer

CAMPINAS - SÃO PAULO Maio - 2002



AUTOR: ALEXANDRE MARCOS DA SILVA AMANTE

RAZÕES ISOTÓPICAS Pb/Pb OBTIDAS POR LA-ICP-MC-MS: AVALIAÇÃO E TRATAMENTO DE RESULTADOS, DETERMINAÇÃO DE IDADES E COMPARAÇÃO COM OUTRAS TÉCNICAS ANALÍTICAS

ORIENTADOR: Prof. Dr. Alfonso Schrank CO-ORIENTADOR: Prof. Dr. Ronaldo Luiz Mincato CO-ORIENTADOR: Prof. Dr. João Frederico Azevedo da Costa Meyer

Aprovada em: <u>2</u>³ / <u>06</u> / 2002

PRESIDENTE: Prof. Dr. Alfonso Schrank

EXAMINADORES:

Prof. Dr. Alfonso Schrank Prof. Dra. Jacinta Enzweiler Prof. Dr. Elton Luiz Dantas

Presidente de 2002 Campinas, 28 de junto

UMIDADE 80 36 CHAMADA 77 72-1 ŝ, £Χ TOMEO BC/ 64 PROC. 16-P-00 C PRECO DATA DILO Nº CPD

Bibrd: 351634

FICHA CATALOGRAFICA ELABORADA PELA BIBLIOTECA DO IG - UNICAMP - IG

Amante, Alexandre Marcos da Silva
Am13r "Razões isotópicas Pb/Pb obtidas por LA-ICP-MC-MS: avaliação e tratamento de resultados, determinação de idades e comparação com outras técnicas analíticas" / Alexandre Marcos da Silva Amante.-Campinas,SP.: [s.n.], 2002.
Orientadores: Alfonso Schrank, Ronaldo Luiz Mincato, e João Frederico Azevedo da Costa Meyer Dissertação (mestrado) Universidade Estadual de Campinas, Instituto de Geociências.
1.Tempo geológico. 2. Chumbo. 3. Geoquímica analítica - Técnica. 4. Geologia estrutural. 5. Rochas - Análise. I. Schrank, Alfonso. II. Mincato, Ronaldo Luiz. III. Meyer, João Frederico Azevedo da Costa. IV. Universidade Estadual de Campinas, Instituto de Geociências V. Título.



Marya Sklodowka Curie (1867-1934)

" Se as conquistas úteis à humanidade vos comovem; se ficais pasmados diante da telegrafia elétrica, da fotografia, da anestesia, e de tantas outras descobertas; se estais orgulhosos e conscientes da parte que cabe ao vosso país na conquista dessas maravilhas, tomai interesse, eu vos conjuro, por esses recintos sagrados que chamamos de laboratórios. Façais o possível para que eles se multipliquem. Eles representam os templos do futuro, da riqueza e do bem-estar social. É por intermédio deles que a humanidade melhora e cresce. É neles que o homem aprende a ler os segredos da natureza e da harmonia universal, enquanto as obras do homem são quase sempre obras de barbárie, de fanatismo e de destruição..."

(Madame Curie, em seu discurso quando da inauguração do Instituto de Radium, em Paris, julho de 1914, início da 1ª Guerra Mundial).

Ao meu filho

Fellipe, você tem me dado as maiores alegrias do mundo, depois que você nasceu uma luz brilha permanentemente em minha vida, parte dessa luz se transforma em amizade, companheirismo, sorrisos, abraços, carinho, respeito, mas o principal produto dessa luz se dá através da soma de tudo isso, que se transforma em amor, um amor puro, verdadeiro e eterno. Se tudo o que fiz na minha vida até agora não tivesse valido a pena, valeria a pena ter vindo ao mundo somente para ser seu pai.

Te amo

Agradecimentos

Inúmeras são as pessoas a quem eu devo agradecer. Entretanto, agradecer é correr o risco de esquecer, ou de escrever menos do que vocês que contribuíram para a realização deste trabalho merecem.

Agradeço:

Primeiramente a **Deus**, por ter me concedido a vida e por estar sempre ao meu lado em todos os momentos. Obrigado meu Pai.

À Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior – CAPES, pela bolsa de mestrado concedida, sem a qual não seria possível a realização deste trabalho.

Ao Prof. Dr. **Alfonso Schrank**, pela orientação ao longo de todo o programa de mestrado, pelo incentivo, discussões, contribuições científicas, apoio, paciência e principalmente amizade, está sim irá perdurar por toda a vida.

Ao Prof. Dr. **Ronaldo Luiz Mincato**, co-orientador e amigo, que desde a graduação tem contribuído muito na minha formação profissional, agradeço ainda pelo que conseguimos escrever juntos, pelo apoio no formato e no avanço deste trabalho e pelas discussões numa série de questões que contribuíram bastante para a conclusão de mais esta etapa em minha vida. Muito obrigado "Tche".

Ao Prof. Dr. **João Frederico Azevedo da Costa Meyer**, co-orientador, uma pessoa com um coração imensurável e que graças a este trabalho tive a oportunidade de conhecê-lo e que hoje posso chamá-lo de amigo, um amigo que muito me ajudou na compreensão dos cálculos e do programa MATLAB[®]. Confesso que entender como se resolve uma equação transcendental não é nada fácil. Obrigado "Jonny".

À Profa. Dra. **Jacinta Enzweiler**, pela paciência, pelo tempo dedicado em ouvir e auxiliar nas minhas dúvidas, pelas dicas e sugestões feitas no exame de qualificação e sobretudo pela satisfação que tem em dividir seus conhecimentos.

Ao Prof. Dr. Élson Paiva de Oliveira, pelas sugestões feitas no seminário e no exame de qualificação.

À **Renata Lopes**, que de maneira especial, sempre esteve presente ao meu lado, apoiando e me ajudando a superar mais essa etapa da minha vida.

À Sônia Regina Paulino, pela pronta e franca colaboração no desenvolvimento do trabalho.

A toda minha família, em especial a: Maria do Rosário Silva, João Bosco da Silva Amante, Juliano Hipólito da Silva Amante, Alice Maria da Silva Amante, Iracema Lopes, João Batista, Marcos Bonatto, Jane Bonatto, Joseane Lopes, Inácio Vilela, Luis Fernando Vilela, Ronaldo Oliveira e José Maria de Oliveira, pelo carinho, compreensão, constante incentivo e sobretudo pelo apoio absolutamente inigualável, e sobre o qual as palavras no papel pouco podem dizer.

Aos professores e funcionários do Instituto de Geociências da Unicamp, pela acolhida durante o tempo em que convivemos, em especial: Asit, Elizabete, Carlos Roberto, Roberto Xavier, Bernardino, Job, Valdirene (Val), Juarez (mineiro), Ednalva (220V), Aníbal, Laércio, Maurícia (6V), Creuza, Aparecida, Dailto, Paulo (Pontepretano), Ricardo, Moacir, Valdir, Vanderlei, Cristina, Marlene, Ângela, Adriana, Valdenir, Eduardo, Helena, Josefina, Dona Maria, Valéria, Wilson, Alcides, todo o pessoal da biblioteca do IG e quem eu estiver esquecido também.

Aos amigos: Edmilson Costa Filho, Eduardo Domene, Ivan Beraldo, Edson Leite, Rodney Ortolan, Alessandra Azevedo, Daniela Cartone, Cláudia Santos, William Gama, Rodrigo Bastos, Bienvenido Palácio, Sérgio Bosso, Juliana Bueno, Janaina Lopes, Luciana Lenhari, Fabiana Martins, Carina Souza, Paulo Ravacci (Monge), Julio Carvalho, Daniel Daleffe, Fabrício Colombo, Patrícia Braga, Flávio Bocarde, Marcelo Juliano (Carrera), Hector Barrueto, Catarina Toledo, Juliano Senna, Carlos Tápia, Rúbia Constâncio, Ana Pina, Ysbelet Lobo, Alexandre Souza (Baleia), Fábio Cuoco (MacFly), Venissa Lima, Maíra Gumiero, Daniela Scarpa, Rosemery Nascimento, Irian Duarte, Daniela Yamashita, Marceli Coimbra, Talita Cristina, Solange Costa, Clauzionor (Barata), Ingrid Rodriguez, Adilson Cavalcanti, Fábio Zambello, Rachel Pinheiro, Emerson Freire, Cleuber Brito, Clarete Silva, Ionara Costa, Guilherme Oliveira, Vera Vieira, Cristina Escobar, José Scaleante, certamente devo ter esquecido uma série de nomes dos que estiveram presentes no decorrer deste trabalho a vocês os meus sinceros agradecimentos.

Alexandre Marcos da Silva Amante

Campinas, maio de 2002



Razões Isotópicas Pb/Pb Obtidas por LA-ICP-MC-MS: Avaliação e Tratamento de Resultados, Determinação de Idades e Comparação com Outras Técnicas

Analíticas

RESUMO

DISSERTAÇÃO DE MESTRADO

Alexandre Marcos da Silva Amante

Novos resultados isotópicos Pb/Pb do material de referência UQ-Z1 e do padrão de vidro sintético NBS 610, obtidos num Espectrômetro de Massas Multicoletor com Fonte de Plasma de Argônio Indutivamente Acoplado e Introdução da Amostra por Ablação a Laser - LA-ICP-MC-MS, modelo ISO PLASMA TRACE, foram availados e tratados sistematicamente. Além do cálculo das idades através das razões Pb/Pb para o UQ-Z1, tais resultados foram comparados com aqueles disponíveis na literatura obtidos por outras técnicas analíticas: ID-TIMS; LA-ICP-MS monocoletor e SHRIMP. O tratamento dos resultados consistiu: na correção do viés de massa do equipamento com base na razão de ²⁰⁵TI/²⁰³TI do NBS 610; na eliminação das interferências do ²⁰⁴Hg no pico do ²⁰⁴Pb a partir das intensidades do ²⁰²Hg; na correção do chumbo comum, com base na intensidade do ²⁰⁴Pb; e no tratamento estatístico com rejeição de até 15% das razões isotópicas Pb/Pb brutas, considerando a média ± um desvio padrão (1s). Para o NBS 610, as razões Pb/Pb obtidas neste trabalho são concordantes com aquelas obtidas pelas outras técnicas, apesar da incerteza ser maior. A idade média determinada para o UQ-Z1 foi de 1144 Ma ± 34 (2s). Esse número é próximo ao valor utilizado como referência (1143 Ma ± 1 (2s)) obtido por ID-TIMS, entretanto com uma incerteza aproximadamente 30 vezes maior. Na comparação com as outras técnicas, as idades obtidas fornecem idades médias mais próximas da idade de referência do que aquelas determinadas por LA-ICP-MS monocoletor (1116 Ma ± 47 (1s) (Machado & Gautier, 1996); 1146 ± 56 (1s) (Machado et al., 1996) e 1148 ± 5 (2s) (Bruguier et al., 2001)) e por SHRIMP (1138 ± 32 (2s) (Schrank et al. 1997)). Os resultados alcancados demonstram a vantagem relativa da técnica LA-ICP-MC-MS em relação às demais técnicas, tanto na agilidade, como no tempo dispendido, quanto no custo das análises. Na comparação com a técnica ID-TIMS, o LA-ICP-MC-MS apresenta, ainda, a vantagem da análise ser feita diretamente na amostra sólida, sem haver a necessidade de ataques químicos. Os estudos realizados permitem concluir também que o LA-ICP-MC-MS é uma técnica analítica apropriada para estudos sobre a proveniência de sedimentos detríticos, que necessitam de uma grande quantidade de dados de razões isotópicas, de forma a permitir a identificação de zircões com distintas origens.



Isotopic Ratios Pb/Pb by LA-ICP-MC-MS: An Evaluation and Treatment of Results, Determination of Ages and Comparison with Other Analytical Techniques

ABSTRACT

MASTER DISSERTATION Alexandre Marcos da Silva Amante

New isotopic results Pb/Pb of the UQ-Z1 standard reference and the synthetic glass standard NBS 610, obtained by Laser Ablation Inductively Coupled Plasma Multicollector Mass Spectrometry - LA-ICP-MC-MS, model ISO PLASMA TRACE, have been evaluated and systematically treated. Besides the calculation of the ages through the Pb/Pb ratios for UQ-Z1, such results have been compared with those available in literature by other analytical techniques: ID-TIMS; monocollector LA-ICP-MS and SHRIMP. The results of treatment consisted in: 1) the mass bias correction of the equipment based on the ²⁰⁵TI/²⁰³TI ratios of NBS 610; 2) the elimination of the ²⁰⁴Hg interferences on the peak of ²⁰⁴Pb from the ²⁰²Hg intensities; 3) the common lead correction based on the ²⁰⁴Pb intensities; 4) the statistical treatment with rejection of up to 15% of raw isotopic Pb/Pb ratios, considering the average ± 1 standard deviation (1s). The Pb/Pb ratios of the NBS 610obtained in this work agree with other techniques, despite the larger uncertainty. The average age determined for the UQ-Z1 was 1144 Ma \pm 34 (2s). This number is close to the value used as reference (1143 Ma \pm 1 (2s)) obtained by ID-TIMS, however, approximately 30 times larger uncertainty. Compared with other techniques, the ages obtained yielded average ages closest to the reference age than the ages determined by monocollector LA-ICP-MS (1116 Ma ± 47 (1s) (Machado & Gautier, 1996); 1146 ± 56 (1s) (Machado et al., 1996) and 1148 ± 5 (2s) (Bruquier et al., 2001)) and by SHRIMP (1138 ± 32 (2s) (Schrank et al. 1997)). The achieved results demonstrate the advantage of the LA-ICP-MC-MS technique in relation to others, as well as in speed, in the time spent and in the lower cost of the analyses. In comparison with the ID-TIMS technique, the LA-ICP-MC-MS presents still another advantage as the measurements are made directly on the solid sample without previous chemical attacks. From these studies it can also be concluded that the LA-ICP-MC-MS is an appropriate analytical technique for studies on the provenience of detritic sediments that need a great amount of data of isotopic ratios, to allow the identification of zircon with distinct origins.

Sumário

Índice

| 8 | In | Introdução | | |
|---|-------|--|----|--|
| | 1.1 | Apresentação da Dissertação | 3 | |
| | 1.1.1 | Objetivos | 3 | |
| | 1.1.2 | Justificativas | 3 | |
| | 1.2 | Fundamentos da Geocronologia | 5 | |
| | 1.2.1 | Decaimento Radioativo | 6 | |
| | 1.2.2 | Meia-Vida | 7 | |
| | 1.2.3 | Decaimento Alfa | 7 | |
| | 1.2.4 | Decaimento Beta | 8 | |
| | 1.2.5 | Decaimento Gama | 8 | |
| | 1.2.5 | Equação Fundamental da Geocronologia | 9 | |
| | 1.3 | O Sistema U-Th-Pb | 10 | |
| | 1.3.1 | Características do U | 10 | |
| | 1.3.1 | Características do Th | 11 | |
| | 1.3.1 | Características do Pb | 12 | |
| | 1.4 | Datação de Zircões | 18 | |
| | 1.5 | Técnicas de Medidas de Razões Isotópicas | 21 | |
| | 1.5.1 | Diluição Isotópica e Espectrometria de Massas por Ionização | | |
| | | Termal ID-TIMS | 21 | |
| | 1.5.2 | Evaporação Térmica ou Evaporação Direta | 22 | |
| | 1.5.3 | Microsonda Iônica de Alta Resolução e Sensibilidade - SHRIMP | 22 | |
| | 1.5.4 | Espectrômetro de Massas com Fonte de Plasma de Argônio | | |
| | | Indutivamente Acoplado com Introdução da Amostra por Ablação à | | |
| | | Laser – LA-ICP-MS | 23 | |
| | 1.6 | Limites de Detecção | 26 | |
| | 1.7 | Equipamentos de ICP-MS | 26 | |
| | 1.8 | Análise e Calibração de um LA-ICP-MS | 30 | |

| 1.9 | Viés de Massa (mass bias) | 31 |
|-----------|--|----|
| 1.10 | Lasers | 32 |
| 1.10.1 | Fracionamento Químico | 35 |
| ll. Ma | iteriais e Métodos | 37 |
| 2.1 | Obtenção de Dados Pb-Pb | 37 |
| 2.2 | Descrição das Amostras | 37 |
| 2.2.1 | Condições de Operação do Laser do LA-ICP-MS | 38 |
| 2.2.2 | Procedimentos Analíticos | 38 |
| 2.3 | Tratamento dos Dados | 42 |
| 2.4 | Interpretação dos Resultados | 42 |
| III. Re | sultados e Discussão | 47 |
| 3.1 | Padrão de Vidro Sintético NBS 610 | 47 |
| 3.2 | Material de Referência Natural de Zircão UQ-Z1 | 53 |
| 3.3 | Amostra de titanita SCL-1 | 66 |
| 3.4 | Amostras de monazitas PAP-3 e QF-1 | 68 |
| IV. Co | nclusões | 71 |
| | | 70 |
| Referênci | as Bibliográficas | 73 |
| Anexos | | 80 |

LISTA DE FIGURAS

| Figura 1.1 | Curva para determinação de idades Pb/Pb, extraído de | | | |
|-------------|---|----|--|--|
| | Geyh & Schleicher (1990). | 18 | | |
| Figura 1.2 | Diagrama concórdia e curva de discórdia, extraído de Wetherill, (1956). | 20 | | |
| Figura 1.3 | Figura 1.3 Esquema típico de uma câmara de amostra, adaptado a partir de Potts (1993). | | | |
| Figura 1.4 | Esquema típico de um quadrupolo, extraído de Jarvis (1997). | 25 | | |
| Figura 1.5 | ICP-MS monocoletor de alta resolução, Element Finnigan, adaptado a | | | |
| | partir de GieBmann & Greb (1994). | 27 | | |
| Figura 1.6 | VG Elemental Plasma 54, adaptado a partir de Rehkamper et al. (2000). | 28 | | |
| Figura 1.7 | ICP-MS multicoletor, Isoprobe da Micromass. Extraído de Poitrasson (2001). | 29 | | |
| Figura 1.8 | Esquema típico de um instrumento Nu Plasma multicoletor, extraído | | | |
| | de Rehkamper <i>et al</i> . (2000). | 30 | | |
| Figura 1.9 | Interface de um ICP-MS, adaptado a partir de Jarvis (1997). | 33 | | |
| Figura 1.10 | Comparações entre diâmetros de lasers IR (1064 nm) e UV (266 nm). Fryer <i>et al</i> . (1995). | 34 | | |
| Figura 2.1 | Cristal de titanita, colado com resina epóxi. | 39 | | |
| Figura 2.2 | Cristal de NBS 610, colado com resina epóxi. | 39 | | |
| Figura 2.3 | Cristal de monazita PAP-3, colado com resina epóxi. | 40 | | |
| Figura 2.4 | Cristal de monazita QF-1, colado com resina epóxi. | 40 | | |
| Figura 2.5 | Cristal de UQ-Z1, colado com resina epóxi. | 41 | | |
| Figura 2.6 | Cristal do material de referência UQ-Z1, vista geral de todas as | | | |
| | crateras. | 43 | | |
| Figura 2.7 | Cratera no cristal do UQ-Z1, sem borda de ejeção. | 44 | | |
| Figura 2.8 | Cratera no cristal do UQ-Z1, com borda de ejeção. | 44 | | |

| Figura 2.9 | Cratera no cristal do UQ-Z1, parcialmente recoberta | |
|---------------|---|-----------|
| | pela borda de ejeção. | 45 |
| Figura 2.10 | Cratera no cristal de titanita. | 45 |
| Figura 2.11 | Cratera no cristal de titanita. | 46 |
| Figura 2.12 | Cratera no cristal de titanita. | 46 |
| Figura 3.1 | Comparação das razões 208Pb/204Pb no NBS 610 | |
| | com ID-TIMS e LA-ICP-MC-MS. | 50 |
| Figura 3.1.a. | Comparação das razões 207Pb/204Pb no NBS 610 | 50 |
| | com ID-TIMS e LA-ICP-MC-MS. | 00 |
| Figura 3.1.b. | Comparação das razões 206Pb/204Pb no NBS 610 | |
| | com ID-TIMS e LA-ICP-MC-MS. | 51 |
| Figura 3.1.c. | Comparação das razões 208 Pb/206 Pb no NBS 610 | |
| | com ID-TIMS e LA-ICP-MC-MS. | 51 |
| Figura 3.1.d. | Comparação das razões ²⁰⁷ Pb ^{/206} Pb no NBS 610 | |
| | com ID-TIMS e LA-ICP-MC-MS. | 52 |
| Figura 3.2 | Média dos pontos analisados no UQ-Z1 por LA-ICP-MC-MS, | |
| | comparado com a idade de referência calculada por ID-TIMS. | 54 |
| Figura 3.3 | Média dos pontos analisados no UQ-Z1 por LA-ICP-MS monocoletor, | 55 |
| | comparado com a idade de referência calculada por ID-TIMS. | 55 |
| Figura 3.4 | Média dos pontos analisados no UQ-Z1 por LA-ICP-MS monocoletor, | |
| | comparado com a idade de referência calculada por ID-TIMS. | 55 |
| Figura 3.5 | Média dos pontos analisados no UQ-Z1 por LA-ICP-MC-MS, | |
| | utilizando 5 medidas e comparado com a idade de referência | |
| | calculada por ID-TIMS. | 57 |
| Figura 3.5.a | Média dos pontos analisados no UQ-Z1 por LA-ICP-MC-MS | 50 |
| | utilizando a primeira medida. | 58 |
| Figura 3.5.b | . Média dos pontos analisados no UQ-Z1 por LA-ICP-MC-MS | _ |
| | utilizando as duas primeiras medidas. | 58 |
| | | |

| Figura 3.5.c. | Média dos pontos analisados no UQ-Z1 por LA-ICP-MC-MS | |
|---------------|---|----|
| | utilizando as três primeiras medidas. | 59 |
| Figura 3.5.d. | Média dos pontos analisados no UQ-Z1 por LA-ICP-MC-MS | |
| | utilizando as quatro primeiras medidas. | 59 |
| Figura 3.6 | Comparação entre o número de medidas e a referência do UQ-Z1. | 60 |
| Figura 3.7 | Média dos pontos analisados no UQ-Z1 por SHRIMP comparados | |
| | com a idade de referência calculada por ID-TIMS. | 61 |
| Figura 3.8 | Comparação entre as técnicas. | 62 |
| Figura 3.9 | Gráfico dos pontos analisados no UQ-Z1 por LA-ICP-MC-MS. | 63 |
| Figura 3.9.a. | Gráfico dos pontos analisados no UQ-Z1 por LA-ICP-MC-MS. | 64 |
| Figura 3.9.b. | Gráfico dos pontos analisados no UQ-Z1 por LA-ICP-MC-MS | 65 |
| Figura 3.10 | Gráfico dos pontos analisados na amostra SCL-1 por LA-ICP-MC-MS. | 67 |
| Figura 3.11 | Média dos pontos analisados na titanita SCL-1. | 68 |
| Figura 3.12 | Gráfico dos pontos analisados na amostra PAP-3. | 69 |
| Figura 3.13 | Gráfico dos pontos analisados na amostra QF-1. | 70 |

LISTA DE TABELAS

| Tabela 1.1 | Sistemas usados em geocronologia. Modificado a partir de | |
|-------------|---|----|
| | Heaman & Parrish (1991). | 6 |
| Tabela 1.2 | Isótopos estáveis, extraído de Lee (1980). | 7 |
| Tabela 1.3 | Relações entre valência, coordenação e raio iônico, dados extraídos de White (2000a). | 10 |
| Tabela 1.4 | Concentrações de U e Th em rochas e minerais, com base em Adams <i>et al</i> . (1959) e Herman & Parrish (1991). | 11 |
| Tabela 1.5 | Razões Pb/Pb do CDT, extraído Tatsumoto et al. (1973) | 40 |
| | e Chen & Wasserburg (1983). | 13 |
| Tabela 1.6 | Pb em % extraído de Stacey & Kramers (1975). | 13 |
| Tabela 1.7 | Razões de Pb em função da idade em Ga. | 17 |
| Tabela 1.8 | Razões U-Pb usadas na construção da curva concórdia, | |
| | extraído de Rollinson (1993). | 19 |
| Tabela 1.9 | Limites de detecção de um ICP-MS, dados obtidos | |
| | (Poitrasson, 2001). | 26 |
| Tabela 1.10 | Relação do limite de detecção com o diâmetro da cratera. Dados | |
| | extraídos de Poitrasson & Chenery (1995), e Gunther et al. (1999). | 35 |
| Tabela 3.1 | Razões isotópicas de Chumbo, medidas no NBS SRM 610 | |
| | por LA-ICP-MC-MS. | 48 |
| Tabela 3.2 | Comparação entre as técnicas utilizando as razões de Pb | |
| | medidas no NBS610. | 49 |
| Tabela 3.3 | Razões Isotópicas de Chumbo obtidas no material de referência | |
| | UQ-Z1 por LA-ICP-MC-MS. | 53 |
| Tabela 3.4 | Relação do número de medidas com a idade média e a incerteza. | 60 |
| Tabela 3.5 | Razões isotópicas de Pb, medidas na titanita por LA-ICP-MC-MS. | 66 |
| Tabela 3.6 | Razões isotópicas de Pb, medida na amostra de | |
| | monazita PAP-3 por LA-ICP-MC-MS. | 68 |
| Tabela 3.7 | Razões isotópicas de Pb, medida na amostra de | |
| | monazita QF-1 por LA-ICP-MC-MS. | 69 |

Razões Isotópicas Pb/Pb Obtidas por LA-ICP-MC-MS. Avaliação e Tratamento de Resultados, Determinação de Idades e Comparação com Outras Técnicas Analíticas.

I. Introdução

Nos estudos geoquímicos, os isótopos radiogênicos são usados de duas maneiras distintas. Primeiramente em geocronologia, na determinação de idades absolutas de rochas e minerais e, mais recentemente, na geologia ou geoquímica isotópica, em estudos petrogenéticos na identificação e caracterização de fontes e processos geológicos, extensamente abordados na literatura (*e.g.* Faure, 1986; Dickin, 1997). Nos últimos anos, as razões isotópicas têm permitido, inclusive, a quantificação dos modelos físicos de processos geológicos (*e.g.* DePaolo, 1997).

A radioatividade foi descoberta por Henri Becquerel, em 1896, quando trabalhava com sais de urânio. Entretanto, de acordo com Ozima (1987), somente no início do século passado os fundamentos da moderna geocronologia foram firmados com base na radioatividade natural. Na época, foi demonstrado que o decaimento radioativo, transformação de um radionuclídeo num nuclídeo estável, é um processo espontâneo, que ocorre a velocidade constante e independe das condições físicas ou químicas. Isso assegura que a taxa de decaimento independe dos processos geológicos. Portanto, é a mesma no manto, no magma, num mineral ou numa rocha (Fairchild *et al.*, 2000).

Este aumento constante de nuclídeos estáveis é essencial para determinação do tempo transcorrido desde o fechamento do sistema, que pode coincidir com algum fenômeno ou evento geológico, cuja idade seja de interesse. Vários sistemas isotópicos são utilizados. Dentre eles, o sistema U-Th-Pb é largamente utilizado na obtenção de idades, em interpretações petrogenéticas e da evolução da Terra e do Sistema Solar (Ozima, 1987).

A determinação das razões isotópicas é uma etapa essencial e crítica para a obtenção de idades e para as interpretações petrogenéticas. Para esse fim, atualmente, vários métodos da técnica de espectrometria de massas, se destacam:



Diluição Isotópica e Espectrometria de Massas por Ionização Termal - ID-TIMS (Scott & Gauthier, 1996); Microssonda Iônica de Alta Sensibilidade e Resolução - SHRIMP (Compston *et al.*, 1984); Espectrometria de Massas com Fonte de Plasma de Argônio Indutivamente Acoplado com Introdução de Amostra por Ablação a Laser - LA-ICPMS (Machado & Gauthier 1996); Evaporação Térmica (*e.g.* Köber, 1986; Gaudette *et al.*, 1993).

O princípio do ICP-MS é baseado na formação de um plasma de argônio numa tocha de quartzo através de uma fonte de radiofreqüência. A quantidade de energia liberada pela fonte excita o argônio formando um plasma. Na tabela periódica apenas F, He, Ne, Br, C, Cl, Hg, I, O, P e S não são totalmente ionizados quando em contato com o plasma de argônio, por possuírem potenciais de ionização próximos ou superiores ao do argônio (Potts, 1993).

O ICP-MS é comumente usado nas determinações de concentrações de elementos traços em amostras geológicas. A técnica é capaz de medir intensidades isotópicas e muito interesse tem sido devotado à obtenção de dados isotópicos de Pb. Neste papel, o ICP-MS oferece várias vantagens, como o tempo de análise relativamente rápido e a facilidade com que são determinadas baixas concentrações. Porém, a principal desvantagem na aplicação em pesquisa geoquímica é a precisão relativa, limitada à cerca de 0,5%, em comparação ao 0,1% obtido, rotineiramente, por TIMS. A técnica, todavia, vem sendo usada em trabalhos preliminares e em aplicações especiais, como a determinação de razões isotópicas de Pb em minerais, onde grandes variações são esperadas.

No ICP-MS, a amostra é usualmente introduzida na forma de solução e convertida pelo nebulizador em aerosol que é disperso num fluxo transportador de argônio e conduzido ao plasma, onde é ionizada. Nesta técnica, o desenvolvimento da ablação a laser (LA-ICP-MS) representa um dos últimos avanços com enormes vantagens sobre os métodos tradicionais de ICP-MS (Halliday *et al.*, 1995; Poitrasson, 2001).

2



1.1. Apresentação da Dissertação

No Brasil, os estudos geocronológicos visando a obtenção de idades absolutas foram iniciados no final da década de 40 em Belo Horizonte, com as primeiras medidas isotópicas de Pb, U, Th em monazitas extraídas de uma mina de estanho de São João Del Rei – MG. Apenas em 1964 foi instalado o primeiro laboratório de geocronologia da América do Sul, na USP, que trabalhou inicialmente com a técnica K/Ar (Torquato & Kawashita, 1990).

Na década de 80 foi instalado o laboratório de geocronologia de Belém, que em 1983 já havia desenvolvido a sistemática e obtinha dados Rb/Sr. No início dos anos 90, o laboratório de geocronologia da USP tinha bem estabelecidas as rotinas K/Ar e Rb/Sr e trabalhava experimentalmente com as técnicas Pb/U e Sm/Nd.

Atualmente, o Brasil dispõe de laboratórios de geocronologia dedicados ao sistema U-Th-Pb, que trabalham com diferentes técnicas, como evaporação térmica na UFPA, TIMS – diluição isotópica na UnB e na USP.

1.1.1. Objetivos

Este trabalho visa: **a**) calcular as idades Pb-Pb da amostra de referência do zircão UQ-Z1 a partir de intensidades obtidas em equipamento LA-ICP-MC-MS; **b**) avaliar comparativamente os resultados através da qualidade das razões isotópicas obtidas nas amostras analisadas e **c**) comparar as idades Pb-Pb obtidas por LA-ICP-MC-MS, com aquelas obtidas por meio de outros resultados, disponíveis na literatura, apontando as vantagens e desvantagens relativas.

1.1.2. Justificativas

A técnica de LA-ICP-MS tem tido grande utilização nas áreas biológicas, de plásticos, de metalurgia. Todavia, o seu maior campo de aplicação é a geologia onde é usada na análise pontual para determinação de concentrações de elementos traços, em análises isotópicas *in situ* e na análise global de sólidos.

A análise pontual por LA-ICP-MS deve-se à capacidade de análise de elementos traços com resolução de alguns mícrons, em sólidos heterogêneos, típicos de materiais geológicos. Uma das primeiras aplicações foi a determinação de coeficientes de partição (distribuição) dos elementos no magma a partir de análises de elementos traços em minerais (Horn *et al.*, 1994). Permite, ainda, evidenciar as zonações de elementos traços, como de terras raras em granadas (Jackson *et al.*, 1992), sendo possível a execução de perfilagens tanto laterais, como em profundidade, úteis para estudar a alteração de minerais (Poitrasson *et al.*, 1996).

A análise pontual possibilita também a obtenção de informações diretas da geoquímica dos fluidos hidrotermais, através da determinação da composição de inclusões fluidas (Audétat *et al.*, 1998). Além disso, esta técnica é adaptada para estudos microestratigráficos, como de isótopos de Pb em nódulos de ferro e manganês do fundo oceânico (Christensen *et al.*, 1997), que necessitariam de um longo tempo de trabalho a partir de outros métodos (Fallon *et al.*, 1999).

Na análise isotópica *in situ*, os analisadores isotópicos dos equipamentos de ICP-MS foram adaptados para medições geocronológicas *in situ* de minerais, como os zircões, com o LA-ICP-MS (Machado & Gauthier, 1996). Tais medidas são exatas e podem ser obtidas bem mais rapidamente do que por outras técnicas que exigem separações químicas. Esta rapidez na obtenção das idades é muito útil nos estudos que necessitam de muitas idades, como aqueles que visam identificar a proveniência de sedimentos detríticos e caracterizar modas de idades de zircões de bacias sedimentares detríticas (Ludden *et al.*, 1995).

Análises isotópicas *in situ* são aplicadas também em estudos petrogenéticos de kimberlitos, como, por exemplo, na análise de razões de Hf em zircões (Griffin *et al.*, 2000).

Na análise global de sólidos, o interesse da ablação a laser resulta da dificuldade de decomposição de amostras sólidas, por ataque ácido, ou também quando se quer evitar problemas de contaminação decorrentes da digestão. Neste caso, a análise direta de pastilhas compactadas, requer uma preparação mínima que permite contornar estes problemas (Poitrasson, 2001). A análise global é vantajosa

4





quando se pretende aproveitar a amostra preparada para análises complementares, como por exemplo, por fluorescência de raios X.

Outra vantagem do LA-ICP-MS é a de ser um método pouco restritivo quanto à maneira que as amostras podem ser introduzidas na célula de ablação. Assim, cacos de vidro vulcânico podem ser introduzidos sem nenhuma preparação na célula de ablação e serem analisados diretamente (Westgate *et al.*, 1994). Mais ainda, Gunter *et al.* (1997) mostraram que é possível analisar diretamente soluções, introduzindo-as em um béquer na célula de ablação, sendo os sinais obtidos a partir dessas soluções, comparáveis aos obtidos por ablação no vidro em longo prazo. Enfim, Tanaka *et al.* (1998) também demonstraram que a análise global permite analisar diretamente partículas sobre filtros recolhidos após filtração de um fluido, como a água de um rio ou o ar.

1.2. Fundamentos da Geocronologia

O número de massa de um átomo é expresso pela soma do número de prótons e de nêutrons. Elementos com o mesmo número atômico, mas com diferentes números de massa, são conhecidos como isótopos. A maioria dos isótopos é estável. Atualmente, são conhecidos cerca de 1700 nuclídeos, sendo 318 naturais e, destes, 58 são radioativos. Os isótopos instáveis, radioativos ou radiogênicos, têm grande importância na geologia, uma vez que suas taxas ou constantes de decaimento são usadas para determinar idades absolutas de materiais geológicos, especialmente, rochas e minerais.

Estudos geocronológicos realizados, pela primeira vez, por William Thompson (1893), englobavam investigações nas quais a escala de tempo, em termos de anos, eram aplicados à evolução da Terra e de todas as suas formas de vida. Em 1955, Swiley redefiniu-a como uma ciência que engloba os métodos científicos que servem para fixar temporalmente os eventos da história da Terra (Basei & Kawashita, 1981).

A determinação de razões isotópicas permite a obtenção das idades e, assim, constituem uma ferramenta fundamental para a geocronologia, geologia e geoquímica isotópica. Na Tabela 1.1 estão apresentados os radionuclídeos mais utilizados em

5



geocronologia com seus respectivos tipos de decaimentos, produto final e meia-vida, além das constantes de desintegração.

| Nuclídeo | Nuclídeo | Tipo de | Constante de | Meia-Vida |
|-------------|--------------|------------|-------------------------------------|-----------|
| Radioativo | Radiogênico | Decaimento | desintegração (anos ⁻¹) | T1/2 (Ga) |
| Potássio-40 | Argônio-40 | CaptK | 0,581 x 10 ⁻¹⁰ | 1,25 |
| Potássio-40 | Cálcio-40 | β- | 4,962 x 10 ⁻¹⁰ | |
| Rubídio-87 | Estrôncio-87 | β- | 1,42 x 10 ⁻¹¹ | 48,8 |
| Samário-147 | Neodímio-143 | α | 0,654 x 10 ⁻¹¹ | 106,3 |
| Lutécio-176 | Háfnio-176 | β- | 1,98 x 10 ⁻¹¹ | 35 |
| Rênio-187 | Ósmio-187 | β- | 1,61 x 10 ⁻¹¹ | 43 |
| Tório-232 | Chumbo-208 | 6α + 4β- | 4,9475 x 10 ⁻¹¹ | 14,01 |
| Urânio-235 | Chumbo-207 | 7α + 4β- | 9,8485 x 10 ⁻¹⁰ | 0,704 |
| Urânio-238 | Chumbo-206 | 8α + 6β- | 1,55125 x 10 ⁻¹⁰ | 4,468 |

Tabela 1.1 – Sistemas usados em geocronologia. Modificado a partir de Heaman & Parrish (1991).

Ga = Bilhões de anos

1.2.1. Decaimento Radioativo

Decaimento radioativo é uma reação nuclear espontânea, onde um núcleo de um átomo instável torna-se estável, depois de toda uma série de decaimentos radioativos. Os exemplos mais comuns são os decaimentos alfa, beta e gama.

Elementos de número atômico par apresentam maior número de isótopos e nunca possuem menos de três isótopos estáveis. Já, os elementos de número atômico ímpar freqüentemente possuem apenas um isótopo estável, mas nunca mais do que dois (Lee, 1980). Observa-se, no núcleo, uma tendência para número par de prótons e de nêutrons, Tabela 1.2.

A taxa de decaimento em torno de um número, N, de nuclídeos é:

$$-\frac{dN}{dt} = \lambda N$$
 Equação 1.1

Onde λ representa a constante de desintegração de um determinado radionuclídio, ou seja, a probabilidade que um átomo tem para se desintegrar na



unidade de tempo (t) e N é o número de átomos radioativos presentes. Essa equação é uma lei de primeira ordem, conhecida como a equação fundamental do decaimento radioativo. Que também pode ser descrita assim:

$$\ln(N/N_0) = -\lambda t \Longrightarrow N = N_0 \cdot e^{-\lambda t} \Longrightarrow t = -\lambda \ln N/N_0$$
 Equação 1.2

Onde N_0 é o número de radionuclídeos presente inicialmente (Aswathanarayana, 1986).

| Número de Prótons | Número de Nêutrons | Número de isótopos estáveis |
|-------------------|--------------------|-----------------------------|
| par | par | 164 |
| par | ímpar | 55 |
| ímpar | par | 50 |
| ímpar | ímpar | 4 |

Tabela 1.2 - Isótopos estáveis, extraído de Lee (1980).

1.2.2. Meia-Vida (T_{1/2})

Tempo de meia-vida é definido como o tempo necessário para que um certo número de átomos originais seja reduzido à metade, expressa da seguinte forma:

$$T_{1/2} = \frac{\ln 2}{\lambda} = \frac{0,69315}{\lambda}$$
 Equação 1.3

1.2.3. Decaimento Alfa (α)

A radiação α consiste em um feixe de partículas carregadas positivamente, com carga +2 e massa 4 (dois prótons e dois nêutrons). A partícula α é equivalente ao núcleo do átomo de hélio. A emissão de uma partícula α faz com que o número atômico decresça em duas unidades e a massa atômica decresça em quatro unidades.



Assim, a perda de uma partícula α pelo urânio resulta num átomo de tório. Em um grama de ²³⁸U, aproximadamente 12000 átomos sofrem esta reação a cada segundo (Masterton *et al.*, 1990).

1.2.4. Decaimento Beta (β)

A radiação β , consiste em um feixe de partículas carregadas negativamente, uma partícula β corresponde a um elétron. Num decaimento β^{-} o número atômico é aumentado em uma unidade enquanto que o número de nêutrons é diminuído em uma unidade, originando um isóbaro.

1.2.5. Decaimento Gama (γ)

A radiação γ consiste de fótons de alta energia, ou seja, radiação eletromagnética, de comprimento de onda curto variando entre 0,0005 a 0,1 nm. Emissão de raios γ é comum na maioria das reações nucleares, sendo resultado de uma mudança de energia dentro do núcleo. A emissão γ não muda o número atômico nem o número de massa, raios γ são raios x de comprimento de onda curto. Sua reação nuclear é escrita como:

$$h\nu = E_{\mu} - E_{1}$$
 Equação 1.5

Onde E_u é energia do estado superior (excitado) e E_1 é do estado inferior (fundamental). Logo:

$${}^{A}Z^{*} \rightarrow {}^{A}Z + \gamma$$
 Equação 1.6

Onde ^AZ* é o elemento atômico, antes de emitir raios γ e ^AZ é o elemento após a emissão γ .



1.2.6. Equação Fundamental da Geocronologia

A partir da equação fundamental do decaimento radioativo (Equação 1.2) é obtida a seguinte equação de idade em t:

$$t = \frac{1}{\lambda} \cdot \ln \frac{N_0}{N}$$
 Equação 1.7

Para calcular a idade utilizando a Equação 1.7 é necessário conhecer o valor de N_0 em t=0, quando o sistema foi fechado. No entanto, para um sistema fechado, para qualquer t:

$$N_0 = N(t) + F(t)$$
 Equação 1.8

Onde N(t) é o número de átomos radioativos e F(t) o de átomos estáveis. Desta forma, a Equação 1.8 torna-se:

$$t = \frac{1}{\lambda} \cdot \ln\left(\frac{N(t) + F(t)}{N(t)}\right)$$
 Equação 1.9

Ou,

$$t = \frac{1}{\lambda} \cdot \ln \left(1 + \frac{F(t)}{N(t)} \right)$$
 Equação 1.10

A Equação 1.10 é a equação fundamental da geocronologia, que em função de F e N, pode ser reescrita da seguinte forma:

$$F(t) = N(e^{\lambda t} - 1)$$
 Equação 1.11

Substituindo $e^{\lambda t} = 1 + \lambda t$, teremos:

$$t = \frac{F(t)}{\lambda N(t)}$$
 Equação 1.12

Ou seja, o tempo decorrido a partir de um instante inicial até o momento da análise é a razão do número de átomos estáveis pelo número de átomos radioativos. Esta razão fornece uma boa aproximação para calcular a idade (Torquato & Kawashita, 1990).

introdução



1.3. O sistema U-Th-Pb

Urânio (U) e Tório (Th) pertencem à série dos Actinídeos e possuem valência +4. Sob condições oxidantes, essa valência pode passar a ser +6. Seus raios iônicos combinados com carga, fazem com que U e Th não sejam acomodados nos sítios dos cristais da maioria dos minerais das rochas comuns. Na Tabela 1.3 estão relacionados o U e o Th com seus respectivos raios iônicos.

| Valência | № de coordenação | Geometria | Raio Iônico (Å |
|------------------|------------------|------------|----------------|
| +4U | 6 | Octaédrica | 0,89 |
| *4U | 8 | Cúbica | 1,00 |
| +6U | 6 | Octaédrica | 0,73 |
| +°U | 8 | Cúbica | 0,86 |
| ⁺⁴ Th | 6 | Octaédrica | 0,94 |
| ⁺⁴Th | 8 | Cúbica | 1,05 |

Tabela 1.3 – Relações entre valência, coordenação e raio iônico, dados extraídos de White (2000a).

1.3.1. Características do U

Os isótopos radioativos ²³⁵U e ²³⁸U, de acordo com suas abundâncias naturais, têm uma razão ²³⁸U/²³⁵U de 137,88 (Shields, 1960), sendo esta razão considerada uma constante atual na natureza. A única exceção é a da mina de Oklo, no Gabão, que possui pouco ²³⁵U, devido à fissão ocorrida naturalmente há um bilhão de anos (Kuroda, 1982).

Na valência U⁶⁺, os isótopos ²³⁵U e ²³⁸U são estáveis e formam óxidos anfóteros (UO₃). Estes óxidos produzem uranatos, que são compostos geralmente solúveis, além de sais de urânio. Na valência U⁴⁺ forma um dióxido (UO₂). Por redução é possível passar de sais de U⁶⁺ ou de uranila para sais de U⁴⁺ e, inversamente, por oxidação pode-se passar de U⁴⁺ para uranila. Estes fatores possuem implicações importantes em geocronologia. Se o U presente nas rochas ou minerais ocorrer como nos zircões,



badeleita e uraninita, na forma U⁴⁺ insolúvel, e sofrerem uma oxidação, a uranila poderá ser lixiviada pelas águas. Esta pode ser uma das razões para as discordâncias isotópicas encontradas nestes minerais. O U e o Th também podem ser concentrados em outros minerais acessórios como a apatita $Ca_5(PO_4)_3$ e esfeno CaTiSiO₅. No entanto, o zircão é de longe o mineral mais importante na perspectiva da geocronologia. Na Tabela 1.4 são listados outros minerais que contém urânio e tório (Adams *et al.* 1959) e (Herman & Parrish 1991).

 Tabela 1.4 – Concentrações de U e Th em rochas e minerais, Adams et al. (1959) e Herman & Parrish (1991).

| Rocha / Mineral | U (ppm) | Th (ppm) | Pb (ppm) | Th / U | U / Pb |
|--------------------|-----------|--------------|----------|---------|--------|
| Granito (baixo Ca) | 3,0 | 17 | 19 | 5,7 | 0,16 |
| Granito (alto Ca) | 3,0 | 8,5 | 15 | 2,8 | 0,20 |
| Gabro | 0,8 | 3,8 | 2,7 | 4,5 | 0,31 |
| Basalto | 1,0 | 4 | 6 | 4 | 0,17 |
| Ultramáfica | 0,0 | 0,05 | 0,3 | 3,6 | 0,05 |
| Carbonática | 2,2 | 1,7 | 9 | 0,77 | 0,24 |
| Zircão | 1-10000 | 100-2500 | n.d | 0,4-0,5 | n.d |
| Badeleita | 5-150 | n.d | n.d | n.d | n.d |
| Monazita | 280-13730 | 25000-200000 | n.d | n.d | n.d |
| Esfeno / Titanita | 4-700 | 100-600 | n.d | n.d | n.d |
| Apatita | 5-114 | 20-150 | n.d | n.d | n.d |
| Alanita | 30-700 | 500-5000 | n.d | n.d | n.d |
| Perowskita | 20-350 | n.d | n.d | n.đ | n.d |
| Rutilo | 0-390 | n.d | n.d | n.d | n.d |
| Epidoto | 20-50 | 50-500 | n.d | n.d | n.d |
| K-Feldspato | 0,2-3,0 | 3-7 | n.d | n.d | n.d |
| Plagioclásio | 0,2-0,5 | 0,5-3,0 | n.d | n.d | n.d |
| Biotita | 1-40 | 0,5-50 | n.d | n.đ | n.d |
| Hornblenda | 1-30 | 5-50 | n.d | n.d | n.d |
| Piroxênio | 0,01-40 | 2-25 | n.d | n.d | n.d |

n.d = não disponível

1.3.2. Características do Th

O Th é relativamente imóvel na maioria das condições naturais. O isótopo ²³²Th possui valência Th⁴⁺, é encontrado em minerais como torianita (ThO₂), torita (ThSiO₄), torogumita (Th₂SiO₄OH₄), monazita (CePO₄), zircão (ZrSiO₄) e badeleita (ZrO₂). No zircão e na badeleita o Th aparece substituindo o Zr. O Th também pode substituir



alguns ETR como o cério e o lantânio em minerais como as monazitas ([La, Ce, Th] PO₄). Embora a monazita não seja considerada mineral de tório, nela é comum teores de 4 a 9% de ThO₂ (White, 1979). Devido ao raio iônico do Zr^{4+} ser 0,80 Å e não diferir muito da do U⁴⁺ e do Th⁴⁺, a entrada deles na estrutura do zircão é favorecida.

1.3.3. Características do Pb

O Pb é um elemento traço presente em todos os tipos de rochas do manto e da crosta (Faure, 1986). Relativamente volátil, ele possui tendência calcófila e, sendo assim, parte do Pb numa rocha pode aparecer na forma de sulfeto, cujo mineral mais comum e importante é a galena (PbS), que apresenta composições isotópicas variáveis, dependendo do tipo de rocha, de que se derivou e da idade.

O isótopo ²⁰⁴Pb é o único não radiogênico e estável, já os isótopos ²⁰⁶Pb, ²⁰⁷Pb e ²⁰⁸Pb, são produtos de decaimento radioativo do ²³⁸U, ²³⁵U e ²³²Th, respectivamente, conforme Anexos 1,2 e 3.

O Pb possui dois estados de valência, Pb²⁺ e Pb⁴⁺. O Pb²⁺ é mais comum e é característico de rochas ígneas. Já, o Pb⁴⁺ é raro e restrito a soluções altamente alcalinas ou oxidantes, característico de rochas básicas. O raio iônico do Pb²⁺ é 1,19 Å na coordenação 6 e 1,29 Å na 8. Devido ao seu raio iônico, o Pb é um elemento incompatível com ETR leves, ao contrário do que ocorre com o U e Th. Em silicatos, o potássio (K), de raio iônico 1,33 Å, é substituído pelo Pb. A grande parte dos compostos são insolúveis e, como resultado, normalmente o Pb é razoavelmente imóvel. Entretanto, sob condições de baixo pH e alta temperatura, os complexos clorídricos e sulfídricos de Pb se tornam, de alguma forma, solúveis e o Pb é prontamente transportado pelas soluções hidrotermais (White, 2000a).

Devido às diferenças no tamanho do raio iônico, o Pb²⁺ não é facilmente aceito na estrutura do Zr⁴⁺. Esta característica é importante para a geocronologia pois explica a ausência ou a pouca quantidade de Pb original no zircão, Isso também ocorre com os pegmatitos portadores de U e Th, onde todo o Pb é radiogênico. Todo o Pb de uma rocha ou mineral é a soma de Pb original e radiogênico (Nier, 1938).



O Pb original, de acordo com sua composição isotópica, é na maioria das vezes uma incógnita, diferente do Pb primordial, quando da formação da Terra. Esta composição isotópica de Pb primordial é igualada à dos meteoritos. As composições isotópicas de Pb primordial têm sido estimadas a partir de troilita (FeS) desde 1953. Entretanto, as análises no meteorito Canyon Diablo (CDT) feitas por Tatsumoto *et al.*, (1973) e Chen & Wasserburg, (1983) fornecem razões mais precisas conforme Tabela 1.5.

Tabela 1.5 - Razões Pb/Pb do CDT, extraído Tatsumoto et al. (1973) e Chen & Wasserburg (1983).

| Referência | ²⁰⁷ Pb/ ²⁰⁶ Pb | ²⁰⁶ Pb/ ²⁰⁴ Pb (A ₀) | ²⁰⁷ Pb/ ²⁰⁴ Pb (B ₀) | ²⁰⁸ Pb/ ²⁰⁴ Pb (C ₀) |
|-------------------|--------------------------------------|--|--|--|
| Tatsumoto et al. | 1,1060 | 9,307 ± 0,006 | 10,294 ± 0,006 | 29,476 ± 0,018 |
| Chen & Wasserburg | 1,1060 | 9,3066 | 10,293 | 29,475 |

As razões da Tabela 1.5 podem ser descritas da seguinte forma 204 = 1,000; 206 = 9,307; 207 = 10,294; 208 = 29,476, ou em porcentagem conforme Tabela 1.6, que além da abundância percentual, compara a composição do Pb terrestre moderno, de acordo com o modelo proposto por Stacey & Kramers (1975), através da curva de evolução em duplo estágio.

| Chumbo (Pb) | Peso Atômico | ²⁰⁴ Pb (%) | ²⁰⁶ Pb(%) | ²⁰⁷ Pb(%) | ²⁰⁸ Pb(%) |
|-------------|--------------|-----------------------|----------------------|----------------------|----------------------|
| Moderno | 207,20 | 1,348 | 25,213 | 22,359 | 52,079 |
| Primordial | 207,32 | 1,997 | 18,585 | 20,556 | 58,861 |

Tabela 1.6 - Pb em % extraído de Stacey e Kramers (1975).



O sistema U –Th - Pb é certamente o melhor relógio geocronológico, pois possui três geocronômetros independentes:

$${}^{206}Pb_{204}Pb = \left(\frac{{}^{206}Pb}{{}^{204}Pb}\right)_0 + \frac{{}^{238}U}{{}^{204}Pb}\left(e^{\lambda_t t} - 1\right)$$
 Equação 1.13

Introdução

$${}^{207}Pb_{204}Pb = \left(\frac{{}^{207}Pb}{{}^{204}Pb}\right)_0 + \frac{{}^{235}U}{{}^{204}Pb}\left(e^{\lambda_2 t} - 1\right)$$
 Equação 1.14

$${}^{208}Pb_{204}Pb = \left(\frac{{}^{208}Pb}{{}^{204}Pb}\right)_0 + \frac{{}^{232}Th}{{}^{204}Pb}\left(e^{\lambda_3 t} - 1\right)$$
 Equação 1.15

Y = a + x. M Equação da reta 1.16

Onde, de acordo com Faure (1986):

²⁰⁶Pb/²⁰⁴Pb, ²⁰⁷Pb/²⁰⁴Pb, ²⁰⁸Pb/²⁰⁴Pb são as razões dos isótopos de Pb nos minerais na época das análises;

(²⁰⁶Pb/²⁰⁴Pb)₀, (²⁰⁷Pb/²⁰⁴Pb)₀, (²⁰⁸Pb/²⁰⁴Pb)₀ são as razões iniciais de isótopos de Pb incorporadas ao mineral, na época de sua formação;

²³⁸U/²⁰⁴Pb, ²³⁵U/²⁰⁴Pb, ²³²Th/²⁰⁴Pb são as razões dos isótopos no mineral na época da análise;

 $\lambda_1,\ \lambda_2,\ \lambda_3,\ são$ as constantes de decaimento de 238 U, 235 U e 232 Th, respectivamente;

E t é o tempo que se passou desde o fechamento do mineral para U, Th, Pb e todos os isótopos filhos intermediários.

Para calcular as idades de minerais que contenham U, Th, utilizando as Equações 1.13, 1.14 e 1.15, as concentrações de U, Th e Pb, são medidas por diluição isotópica e a composição do Pb é determinada num espectrômetro de massas. Sendo assim, as equações podem ser resolvidas em t, usando valores hipotéticos para as razões iniciais de Pb.

$$t_{206} = \frac{1}{\lambda_1} \ln \left(\frac{\frac{206 Pb}{^{204}Pb} - \left(\frac{206 Pb}{^{204}Pb} + 1\right)}{\frac{238 U}{^{204}Pb}} + 1 \right)$$
 Equação 1.17



As outras equações são resolvidas similarmente. Sendo assim, as três idades serão concordantes se:

 1 – O mineral for um sistema fechado em relação a U, Th e Pb, e todos os isótopos filhos intermediários através de sua história;

2 - A composição inicial for bem conhecida, ou puder ser desprezada;

3 - Os valores corretos são usados para as razões isotópicas de Pb inicial;

4 – Todos os resultados analíticos são acurados e livres de erros sistemáticos;

5 – A composição isotópica de U é normal e não tem se modificado através do fracionamento do isótopo ou pela ocorrência de uma reação em cadeia natural baseada na fissão do ²³⁵U.

O problema 1 é minimizado pelo cálculo de uma idade ²⁰⁷Pb – ²⁰⁶Pb. A razão ²⁰⁷Pb/²⁰⁶Pb é insensível à perda de Pb.

A razão para a eficiência do método U-Th-Pb é que existem três isótopos pais decaindo para três isótopos de Pb. Os dois isótopos de U decaem para Pb com meiavida muito diferentes. Este aspecto é melhor ilustrado nas Equações 1.18 e 1.19 de decaimento de cada um dos sistemas de U.

$${}^{207}Pb^* = {}^{235}U(e^{\lambda_2 t} - 1)$$
Equação 1.18
$${}^{206}Pb^* = {}^{238}U(e^{\lambda_1 t} - 1)$$
Equação 1.19

Onde o ²⁰⁶Pb* e ²⁰⁷Pb* são radiogênicos e λ_2 e λ_1 são as constantes de decaimento para ²³⁵U e ²³⁸U, respectivamente. Dividindo-se a Equação 1.18 pela 1.19 obtem-se:

$$\frac{\binom{207}{Pb^*}}{\binom{206}{Pb^*}} = \frac{\binom{235}{U(e^{\lambda_2 t} - 1)}}{\binom{238}{U(e^{\lambda_1 t} - 1)}}$$
Equação 1.20

Entretanto, se a razão dos isótopos de U for a mesma em todo lugar (na data presente) a Equação 1.20 pode ser escrita desta maneira:



$$\frac{{}^{207}Pb^*}{{}^{206}Pb^*} = \frac{1(e^{\lambda_2 t} - 1)}{137,88(e^{\lambda_1 t} - 1)}$$

Equação 1.21

A única variável do lado direito desta equação é o tempo, sendo assim ²⁰⁷Pb*/²⁰⁶Pb* é uma função somente de tempo.

Isso significa que a idade é independente da razão pai/filho, isto é, não é preciso medi-la. Essa propriedade permite relaxar os parâmetros de que o sistema U-Th-Pb permaneça fechado. Todavia haveria pouca vantagem em escrever uma equação similar para Equação 1.19, usando ²³²Th e ²⁰⁸Pb ao invés de ²³⁵U e ²⁰⁷Pb, porque Th e U são elementos diferentes e podem ser perdidos ou incorporados em quantidades diferentes.

A Equação 1.21 é transcendental, não pode ser resolvida algebricamente em t. Esta equação é imune às perdas recentes tanto de U quanto de Pb. Assim, a composição isotópica não é afetada. A idade calculada como 207/206 pode ser determinada a partir de uma tabela de razões selecionadas em t e ,assim, interpolar t para qualquer valor desejado de ²⁰⁷Pb/²⁰⁶Pb (Tabela 1.7). Um gráfico de valores compatíveis dessas razões é mostrado na Figura 1.1 com base nos dados da Tabela 1.7.

Entretanto, para t igual a zero a Equação 1.21 é indeterminada. O problema é resolvido pela aplicação da regra de *l'Hopital*.

A razão de ²⁰⁷Pb/²⁰⁶Pb radiogênico produzida pelo decaimento de ²³⁵U e ²³⁸U no tempo presente, t igual a zero, é dado por

$$({}^{207}Pb/{}^{206}Pb)^{*} = {}^{235}U/{}^{238}U(\lambda_{2}/\lambda_{1})$$
 Equação 1.22

$$\left(\frac{207}{Pb}/\frac{206}{Pb}\right)^* = \frac{1}{137,88} x \left(\frac{9,8485x10^{-10}}{1,55125x10^{-10}}\right) = 0,04604$$
 Equação 1.23



| t (10 ⁹ anos) | ²⁰⁷ Pb/ ²⁰⁶ Pb | ∆ (p/ 0,2 Ga) | t (10 ^º anos) | ²⁰⁷ Pb/ ²⁰⁸ Pb | Δ (p/ 0,2 Ga) |
|--------------------------|--------------------------------------|---------------|--------------------------|--------------------------------------|----------------------|
| | | | | | |
| 0 | 0,04607 | - | 2,4 | 0,15492 | 0,01702 |
| 0,2 | 0,05014 | 0,00407 | 2,6 | 0,17447 | 0,01955 |
| 0,4 | 0,05473 | 0,00459 | 2,8 | 0,19693 | 0,02246 |
| 0,6 | 0,05994 | 0,00521 | 3,0 | 0,22279 | 0,02586 |
| 0,8 | 0,06584 | 0,00590 | 3,2 | 0,25257 | 0,02978 |
| 1,0 | 0,07254 | 0,00670 | 3,4 | 0,28690 | 0,03433 |
| 1,2 | 0,08017 | 0,00763 | 3,6 | 0,32653 | 0,03963 |
| 1,4 | 0,08886 | 0,00869 | 3,8 | 0,37232 | 0,04610 |
| 1,6 | 0,09877 | 0,00991 | 4,0 | 0,42525 | 0,05293 |
| 1,8 | 0,11010 | 0,01133 | 4,2 | 0,48651 | 0,06126 |
| 2,0 | 0,12306 | 0,01296 | 4,4 | 0,55746 | 0,07095 |
| 2,2 | 0,13790 | 0,01484 | 4,6 | 0,63969 | 0,08223 |

Tabela 1.7 - Razões de Pb em função da idade em Ga.

Outra forma de resolver a Equação 1.21 é a utilização de recursos computacionais. O computador permite, em curto intervalo de tempo, fazer uma série de aproximações sucessivas de t até que um valor seja encontrado que resolva a equação, para uma razão em especial (²⁰⁷Pb/²⁰⁶Pb)^{*} dentro de um nível desejado de precisão.

A Equação 1.21 é similar à Equação 1.24:

$$\frac{\Delta \binom{207 Pb}{204} Pb}{\Delta \binom{206 Pb}{204} Pb} = \frac{1(e^{\lambda_2 t} - 1)}{137,88(e^{\lambda_1 t} - 1)}$$
 Equação 1.24

Entretanto, há outras situações a considerar. Quando t for zero ou no fechamento do sistema U-Th-Pb, sempre haverá uma quantidade de Pb inicial ou comum. Neste caso, utiliza-se a Equação 1.21. Quando não há Pb inicial significativo ou a quantidade inicial de Pb é suficientemente pequena para que seja possível fazer uma estimativa da sua composição isotópica e corrigi-la, como é o caso da utilização



de zircões e outros minerais ricos em Pb radiogênico, a composição isotópica é calculada a partir da curva de evolução do Pb, como descrita por Stacey & Kramers (1975). Portanto a Equação 1.24 deve ser utilizada quando o Pb inicial estiver em quantidades significantes e tem uma composição desconhecida.



Figura 1.1 – Curva para determinação de idades Pb/Pb, extraído de Geyh & Schleicher (1990).

1.4. Datação de Zircões

O zircão possui altas concentrações de U em coordenação 8, o que indica que a coordenação 8 é a mais comum para este elemento. É um mineral com propriedades que o tornam útil para a geocronologia. A dureza é 7,5 por isso ele é extremamente resistente ao intemperismo mecânico, químico e ao metamorfismo. Tais propriedades permitem que permaneça como um sistema fechado e que, mais ainda, concentre U (e Th numa quantidade menor) e exclua o Pb, devido ao tamanho do raío iônico, resultando numa razão alta de ²³⁸U/²⁰⁴Pb (White, 2000b).



Razões altas de ²³⁸U/²⁰⁴Pb nos zircões, que são ricos em U, fornecem um diagrama concórdia (Figura 1.2) que correlaciona as razões ²⁰⁶Pb/²³⁸U *versus* ²⁰⁷Pb/²³⁵U, ambas proporcionais ao tempo. A Tabela 1.8 lista as razões utilizadas para construção de um diagrama concórdia. Para cálculos da isócrona, discórdia e intercessão existem vários métodos de regressão (*e.g.* York, 1969; Ludwig 1980), cada um deles mostra algumas particularidades.

Qualquer zircão que permanecer como um sistema fechado, a idade de cristalização cairá sobre a concórdia. Mas o zircão pode tanto ganhar quanto perder U ou Pb. Quando isso ocorre os pontos são denominados de discordantes e, nesse caso, temos que traçar uma linha denominada de discórdia.

| ldade (Ga) | Razão ²⁰⁶ Pb/ ²³⁸ U | Razão ²⁰⁷ Pb/ ²³⁵ U |
|------------|---|---|
| 0.0 | 0.0000 | 0.0000 |
| 0.4 | 0.06402 | 0 48281 |
| 1.0 | 0.16780 | 1.67741 |
| 1,4 | 0,24256 | 2,97009 |
| 1,8 | 0,32210 | 4,88690 |
| 2,2 | 0,40674 | 7,72917 |
| 2,6 | 0,49679 | 11,94371 |
| 3,0 | 0,59261 | 18,19308 |
| 3,4 | 0,69456 | 27,45973 |
| 3,6 | 0,74796 | 33,65562 |
| 3,8 | 0,80304 | 41,20041 |
| 4,0 | 0,85986 | 50,38776 |
| 4,2 | 0,91846 | 61,57526 |
| 4,4 | 0,97892 | 75,19836 |
| 4,6 | 1,04128 | 91,78732 |
| | | |

Tabela 1.8 – Razões U-Pb usadas na construção da curva concórdia, extraído de Rollinson (1993).





A perda de Pb é mais comum num sistema de zircões aberto. A perda contínua de Pb nos zircões dificulta a interpretação, pois não define uma discórdia em linha reta, mas ligeiramente curva. Porém, a idade do zircão que perde Pb tenderá à origem (Heaman & Parrish, 1991).

O ganho de Pb nos zircões não é previsível, porque a composição isotópica do Pb ganho não necessita ser a mesma composição isotópica do Pb do zircão. Desta forma o ganho de Pb poderia destruir qualquer relacionamento de idade. Entretanto, o ganho de Pb é menos provável do que em outros comportamentos de sistema aberto (White, 2000b).



Figura 1.2 – Diagrama concórdia e curva de discórdia, extraído de Wetherill, (1956).

O ganho de U afeta a posição de zircões na concórdia, da mesma maneira que a perda de Pb. Os dois processos são essencialmente indistinguíveis na concórdia.

A perda de U é menos comum do que a perda de Pb, por duas razões. Primeiro, o U é melhor acomodado na estrutura do zircão do que o Pb. Segundo, o Pb ocupará


introdução

um local danificado por radiação, promovendo sua difusão para fora desse campo mais facilmente. Esse campo de radiação é um problema significativo para a geocronologia do zircão. É uma das razões pelas quais as idades podem ser imprecisas. Os zircões ricos em U são particularmente sujeitos à radiação. Cristais danificados são facilmente reconhecidos sob um microscópio e são chamados de metamíticos (White, 2000b).

Os zircões que sofreram múltiplos episódios de comportamento de sistema aberto têm uma razão U/Pb de difícil interpretação ou até mesmo de interpretação incorreta.

1.5. Técnicas de Medidas de Razões Isotópicas

1.5.1. Diluição Isotópica e Espectrometria de Massas por Ionização Termal-ID-TIMS

A técnica de diluição isotópica consiste na adição de um *spike* na amostra a ser analisada, com a finalidade de modificar as razões isotópicas, que são medidas no espectrômetro de massas. A concentração do elemento na amostra é calculada a partir da razão medida, conhecendo-se a massa da amostra e do *spike* e as abundâncias isotópicas do elemento normal e do *spike*.

Antigamente, os zircões eram dissolvidos após fusões em cadinhos de platina com adição de tetraborato de sódio. No entanto, o precipitado de Pb, na forma de PbS, era afetado por um branco analítico que podia exceder 100 ng. Para diminuir este efeito e melhorar a confiabilidade das idades, a única alternativa era utilizar grandes guantidades de zircões (da ordem de até 100 mg) (e.g. Silver *et al.*, 1963).

Atualmente, as determinações de idades por ID-TIMS são obtidas através de dissoluções hidrotermais de um único grão de zircão (Lancelot *et al.*, 1976) em cápsulas de Teflon com ácidos superpuros, seguido de separações cromatográficas através de colunas de troca iônica (Krogh, 1973). Após todo o procedimento de preparação química, uma alíquota dessa solução é depositada sobre o filamento de rênio (Re), onde é aquecida para evaporação do solvente e analisada no espectrômetro de massas. No entanto, as razões isotópicas de Pb obtidas devem ser corrigidas para o valor do branco, que é avaliado independentemente, isto é, sem a presença da amostra, somente com os reagentes utilizados na digestão química e

21





separação, incluindo eventuais contaminações na deposição de amostras de Pb com solução de sílica gel sobre filamentos de Re previamente limpo. Assim, o branco total, depende da qualidade dos reagentes, materiais e do ambiente.

Esta técnica é absoluta e não requer calibração com soluções de concentração conhecida. O tratamento químico não precisa ser quantitativo, sendo assim, qualquer alíquota é representativa, além de possuir elevada precisão. Suas desvantagens são o custo elevado, a demora na obtenção dos resultados, a sensibilidade à contaminação e a calibração do *spike*.

1.5.2 Evaporação térmica ou evaporação direta

A determinação de razões isotópicas do Pb em zircões e a obtenção das idades mínimas ²⁰⁷Pb/²⁰⁶Pb, analisadas em grãos de zircão depositados diretamente sobre filamentos de Re é denominada de evaporação térmica ou evaporação direta (*e.g.* Gaudette *et al.*, 1993; Köber, 1986). Ela consiste no aquecimento gradativo do zircão no filamento de Re, até o aparecimento do sinal dos íons de Pb no espectrômetro de massas. É uma técnica de análise direta.

Em geral, as razões ²⁰⁷Pb/²⁰⁶Pb variam no decorrer da análise. Entretanto idades obtidas onde o Pb evaporado é proveniente de retículos com uma melhor cristalização, são mais próximas da idade t₀, ou seja, idade de cristalização do zircão. As idades mínimas de ²⁰⁷Pb/²⁰⁶Pb de zircões bem conservados são muito próximas ou concordantes, com idades t₀ obtidas por U-Pb (*e.g.* Macambira *et al.*, 1994).

1.5.3. Microsonda lônica de Alta Resolução e Sensibilidade – SHRIMP

O SHRIMP foi desenvolvido em Canberra, na Universidade Nacional da Austrália, e consiste de uma micro sonda iônica acoplada a um espectrômetro de massa de alta resolução e sensibilidade (Compston *et al.*, 1984).

Nesta técnica, os cristais ou grãos de uma amostra são montados numa resina epóxi de dimensões definidas, e polidos. Além disso, a resina é recoberta com uma fina camada de ouro, sob vácuo.



A montagem é colocada em um microposicionador, de onde é visualizada através de um microcomputador. Com a incidência de um feixe primário de íons negativos de oxigênio de alta energia (5 – 22 KeV), sobre o grão de zircão, são obtidos íons positivos secundários. Isto possibilita analisar vários pontos em um único cristal e obter assim uma discórdia. O objetivo do SHRIMP não é obter uma discórdia, mas sim obter pontos que se posicionem junto à concórdia. Isto é conseguido, em geral, após 20 análises em cristais homogêneos.

Os teores de U e Pb são calculados com base na resposta da calibração do instrumento, que é feita através de um zircão padrão com teores e composição isotópica de U e Pb conhecidos e homogêneos. Assim, a idade t₀ é calculada pela razão ²⁰⁷Pb/²⁰⁶Pb de pontos sobre a concórdia ou, ainda, por pontos cujas idades U-Pb não sejam discordantes. Na inexistência de tais pontos é usada a técnica de extrapolação das discórdias, onde os erros são maiores (Froude *et al.*, 1983).

1.5.4. Espectrômetro de Massas com Fonte de Plasma de Argônio Indutivamente Acoplado com Introdução da Amostra por Ablação a Laser - LA-ICP-MS

O LA-ICP-MS é um equipamento analítico que permite determinar de maneira pontual as concentrações elementares de traços e sub-traços e razões isotópicas. Além disso, é uma técnica de analise direta, pois não necessita de qualquer tipo de ataque químico à amostra.

A amostra a ser analisada é colocada em uma câmara de amostra, conforme Figura 1.3. O laser é focalizado na superfície da amostra e produzirá um aérosol, que será transportado por um fluxo de argônio em direção ao plasma, gerado por um campo magnético induzido por um bobina transversal, alimentada por uma corrente alternada de alta freqüência.

A temperatura no plasma varia de 6.000 °K a 10.000 °K. Nessa temperatura as partículas são atomizadas e ionizadas antes de serem introduzidas no espectrômetro de massas. No espectrômetro, a separação dos íons ocorre em função da razão massa sobre carga (m/z) (Silverstein *et al.*, 1994) e, posteriormente, esses íons são

23



detectados seqüencialmente ou simultaneamente por um sistema monocoletor ou multicoletor, dependendo do arranjo utilizado.



Figura 1.3 - Esquema típico de uma câmara de amostra, adaptado a partir de Potts (1993).

Geralmente, a precisão das medidas isotópicas nos equipamentos ICP-MS quadrupolos, mesmo em condições ideais, não é melhor do que 2‰ (± 2s) e para muitas aplicações ela é maior do que 5‰ (Jarvis *et al.*, 1992). Resultados um pouco melhores são obtidos através do uso de equipamentos de ICP-MS de campo setorial com dupla focalização e com coletor simples.

Em equipamentos de ICP-MS, o analisador mais utilizado é do tipo quadruplo (Figura 1.4), embora instrumentos mais caros, façam uso de um espectrômetro de massa setorial, magnético e eletrostático, de alta resolução.

O quadrupolo é um analisador de massa que usa quatro pólos elétricos e nenhum campo magnético. Os íons são introduzidos no analisador a velocidade constante, numa direção paralela aos pólos (direção z), e, então, passam a oscilar nas direções x e y. Isto é obtido pela aplicação simultânea de uma voltagem de corrente contínua (DC) e de uma voltagem de radiofreqüência (RF) nos pólos. Dessa forma, ocorre uma oscilação estável que permite ao íon passar de um extremo ao outro do quadrupolo sem chocar-se com os pólos. Esta oscilação depende da razão massa/carga (m/z) do íon. Assim, apenas os íons com uma determinada razão m/z, a serem contados, conseguirão atravessar o analisador. Os demais íons terão oscilações instáveis e chocar-se-ão com os pólos (Silverstein *et al.*, 1994).

24



O quadrupolo pode ser operado de vários modos: 1) DC e RF fixos, quando somente um valor m/z é transmitido. É um modo de operação chamada monitoração simples de íons ou "*single*"; 2) DC e RF são mudados para valores discretos sob controle do computador, sendo possível variar rapidamente entre valores pré-selecionados de m/z. Este modo de operação é chamado de saltos entre picos ou "*peak jumping*"; 3) DC e RF são alterados continuamente sob controle do computador, quando o quadrupolo varre um intervalo pré-determinado de valores m/z. Este modo de operação é chamado de valores m/z. Este modo de Pré-determinado de valores m/z. Este modo de operação é chamado de valores m/z.

Nos equipamentos monocoletores, o quadrupolo funciona como um selecionador de íons, através da relação m/z pré-estabelecida. Nesse caso, a capacidade do equipamento limita-se a ler apenas um íon ou isótopo por vez, operando no modo *"peak jumping"*, o tempo de analise é maior devido ao intervalo entre as leituras.



Figura 1.4 - Esquema típico de um quadrupolo, extraído de Jarvis (1997).

Nos equipamentos multicoletores, o quadrupolo funciona somente como um condutor do feixe iônico. A vantagem desse equipamento sobre o monocoletor é que a partir de uma única incidência do laser sobre a amostra pode-se ler várias razões isotópicas ao mesmo tempo tornando o método mais preciso.



1.6. Limites de detecção

Os limites de detecção de um ICP-MS dependem de três parâmetros principais. Primeiro, as interferências isobáricas. Segundo, a massa, quanto maior melhor os íons serão detectados, pois os sinais transmitem melhor no equipamento e em particular na interface. Neste caso esta ferramenta é adaptada para medida de concentrações e de razões isotópicas de elementos pesados, que recebem menos interferências, do que os elementos mais leves. Em terceiro, o potencial de ionização, quanto maior o potencial, menor será a ionização dos íons no plasma de argônio.

A Tabela 1.9, mostra os limites de detecção de um ICP-MS, quadrupolar, para amostras em solução.

| Elementos | Limites de Detecção (ppb) | | |
|--|---------------------------|--|--|
| H, He, C, N, O, F, Ne, Ar, Kr, Xe, Po, At, Rn, Fr, Ra, Ac, Rf, | Não analisados | | |
| Ha, Pm, Pa, Np, Pu, Am, Cm, Bk, Cf, Es, Fm, Md, No, Lr | | | |
| B, Al, Sc, Ni, Zn, Ge, As, Sn, I, Os, Pt, Au | 0,01 - 0,1 | | |
| Na, Si, P, Cl, K, Ca, Se, Br | 0,1 - 10 | | |
| Fe, S | > 10 | | |
| Tc, Ce, Th, U | 0,0001 | | |
| Li, Be, Mg, Ti, V, Cr, Mn, Co, Cu, Ga, Rb, Sr, Y, Zr, Nb, Mo, | | | |
| Ru, | 0,001 | | |
| Rh, Pd, Ag, Cd, In, Sb, Te, Cs, Ba, La, Hp, Ta, W, Re, Ir, Hg, | | | |
| TI, Pb, Bi, Pr, Nd, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb, Lu | | | |

Tabela 1.9 - Limites de detecção de um ICP-MS, dados obtidos (Poitrasson, 2001).

ppb = partes por bilhão

1.7. Equipamentos de ICP-MS

Neste tópico estão apresentados alguns equipamentos de ICP-MS, cada um com características particulares.

O Element Finnigan é um ICP-MS monocoletor com setor magnético e alta resolução de massa (Figura 1.5). Possui atrás da interface e das lentes eletrostáticas, um setor magnético para separar os íons em função de sua razão m/z e um setor



eletrostático para filtrar os íons em energia. Este setor eletrostático, também pode ser utilizado para rastrear parte do espectro de massa para um dado valor de campo do setor magnético. Existem também duas fendas, antes e após estes dois setores, cujo espaçamento permite variar a resolução em massa do instrumento (GieBmann & Greb 1994).



Figura 1.5 - ICP-MS monocoletor de alta resolução, Element Finnigan, adaptado a partir de GieBmann & Greb (1994).

A alta resolução de massa permite analisar elementos cujas massas recebem interferências de baixa resolução, isto é, com a resolução de um ICP-MS quadrupolo, (aproximadamente 300 m/Δm). O ferro ⁵⁶Fe e o fósforo ³¹P são difíceis de ser analisados em baixas concentrações. Entretanto, uma alta resolução de massa (3.000 m/Δm) permite separar o ³¹P das interferências geradas por ¹⁵N e ¹⁶O. O mesmo ocorre com o ⁵⁶Fe que pode ser separado das interferências geradas pelo ⁴⁰Ar e ¹⁶⁰. Estas interferências são comuns, pois os átomos são ionizados em um plasma de argônio à pressão atmosférica. Entretanto, a medida em que se aumenta a resolução, diminui a sensibilidade (GieBmann & Greb, 1994).

Os equipamentos de LA-ICP-MS multicoletores combinam a eficiência da ionização do plasma com o espectrômetro de massas com setor magnético. São utilizados em determinações isotópicas de elementos com altos potenciais de



ionização, difíceis de ser analisados por TIMS. Os resultados demonstraram que as composições isotópicas desses elementos (tais como Sr e Nd) no LA-ICP-MS multicoletor são similares ao TIMS (Halliday *et al.*, 1995).

Nos equipamentos multicoletores, as lentes eletrostáticas, após a interface, podem incorporar um setor eletrostático, em seguida um setor magnético e finalmente um multicoletor, do tipo Faraday. O primeiro equipamento deste tipo comercializado foi o VG Elemental Plasma 54 (Figura 1.6), com sete copos Faraday (Rehkamper *et al.*, 2000).



Figura 1.6 – VG Elemental Plasma 54, adaptado a partir de Rehkamper et al. (2000).

O Isoprobe da Micromass (Figura 1.7) é o único ICP-MS multicoletor de foco simples. É um equipamento mais sensível, pois dispõe de um hexapolo com célula de colisão ao invés de um setor eletrostático. Nessa célula, os íons incidentes provenientes da interface irão entrar em colisão sob um fluxo de gás hélio (He), usado para medida de elementos de massa menor (Li, B), ou argônio (Ar), usado para elementos pesados (massa atômica maior que 40 amu) (Turner *et al.*, 1998).





Figura 1.7 – ICP-MS multicoletor, Isoprobe da Micromass. Extraído de Poitrasson (2001).

O hexapolo possui duas funções. A primeira, por meio de colisões entre espécies iônicas, permite quebrar moléculas de argetos (compostos formados por argônio), que interferem na análise. A segunda é diminuir o amplo espectro de energia dos íons incidentes, permitindo assim um aumento da transmissão do instrumento e, consegüentemente, um aumento da sensibilidade do equipamento.

O instrumento Nu Plasma, (Figura 1.8) utiliza uma fonte mantida em alto potencial e um analisador eletrostático que fornece energia necessária para focalização. Dessa forma, a separação de massa dos isótopos no setor magnético não é afetada pela ampla dispersão das energias dos íons no feixe e nos picos. O Nu Plasma ainda apresenta um sistema de lentes de "zoom" de dispersão variável, que está situado atrás do setor magnético. Com esse arranjo, a distância entre os coletores não precisa ser mudada, para obtenção das medidas de razões isotópicas de diferentes elementos, de maneira que não são requeridos detectores Faraday móveis.

O VG Elemental Axion é o multicoletor mais compacto. Caracterizado por uma configuração vertical e uma fonte de voltagem alta, seu sistema óptico de focalização dupla apresenta uma geometria de Nier-Johnson (o íon passa através do setor eletrostático antes do setor magnético) e fornece resolução de massa variável. Assim, este equipamento pode ser operado tanto com uma resolução de massas alta (> 5000) e um coletor simples, ou com uma resolução de massas baixa e múltiplos coletores.





Figura 1.8 – Esquema típico de um instrumento Nu Plasma multicoletor, extraído de Rehkamper et al., (2000).

O Finnigan Mat Neptune combina o bloco detector multicoletor do Triton (instrumento TIMS da Finnigan Mat) com uma fonte de plasma e uma interface do Element 2 com um coletor simples, que oferece uma alta capacidade de resolução de massas que varia entre 300 e 10.000. O Neptune utiliza, ainda, focalização dupla com uma geometria Nier-Johnson.

1.8. Análise e calibração de um LA-ICP-MS

Para efetuar uma análise por LA-ICP-MS, primeiro obtém-se um sinal analítico, durante um curto intervalo de tempo (alguns segundos), para medir o ruído de fundo sobre as massas analisadas. Em seguida, aciona-se o laser, por um curto intervalo de tempo, e depois examina-se o espectro do sinal em tempo determinado e seleciona-se, para integração, um intervalo no qual o sinal é estabilizado, retirando-se assim o ruído de fundo registrado no início.

A calibração do equipamento deve ser feita sobre um padrão e uma amostra, efetuando as operações descritas acima. Isso porque para diversas concentrações de



um elemento, a resposta do equipamento não é linear ou não passa pela origem. Desta forma, é necessário utilizar uma série de padrões e calibrar através de regressão se o objetivo for a determinação de concentrações. Num LA-ICP-MS é indispensável o uso de padrão interno, que permite normalizar o sinal medido. Portanto, não é possível quantificar a amostra abladada por unidade de tempo. Essa quantidade pode variar entre amostras, em função da absorção do laser pela matéria abladada. Isto implica que para a amostra a ser analisada é necessário conhecer a concentração de uma substância, tendo, se possível um comportamento na ablação, similar a substância a ser analisada. A concentração do padrão interno deve ser estimada sobre a base de considerações estequiométricas quando possível. Por exemplo, com o uso de uma microsonda eletrônica. Diferentes parâmetros podem ser ajustados: a energia utilizada pelo laser, sua freqüência de repetição, o tamanho da cratera os parâmetros de aquisição do sinal por ICP-MS, como o tempo passado sobre cada massa por ocasião do rastreamento, o número de rastreamentos utilizados para calcular as intensidades de sinal por massa e etc. A Equação abaixo mostra como calcular a concentração do elemento na amostra.

$$CE_{amostra} = \frac{\left(\frac{\Pi e_{amostra}}{\Pi e_{padrão}}\right) x(Ce_{padrão})}{\left(\frac{\Pi e.sti_{amostra}}{\Pi e.sti_{padrão}}\right) x(Ce.sti_{padrão})} x(Ce.sti_{padrão})$$
Equação 1.25

Onde *CE* é a concentração do elemento na amostra, *lle* é a intensidade líquida do elemento, *lle.sti* é a intensidade líquida do elemento utilizado como padrão interno, *Ce* é a concentração do elemento na amostra padrão, *Ce.sti* é a concentração do elemento padrão interno na amostra padrão e finalmente *Csti* é a concentração do padrão interno na amostra.

1.9. Viés de massa (mass bias)

É a medida de transmissão preferencial dos íons mais pesados (ou mais leves) através do espectrômetro de massa. Geralmente expresso como um desvio da razão



isotópica medida (r) em relação ao valor de referência (R) para uma diferença de massa (ΔM) de 1 unidade de massa atômica (u.m.a.):

Mass bias =
$$\frac{(r/R) - 1}{\Delta M}$$
 Equação 1.26

Para os elementos mais pesados, inclusive Pb e U, essa distorção de massa é de 0,5 a 1,5%/u.m.a., que equivale a uma ordem de magnitude maior do que o fracionamento observado durante as medições por TIMS. Para elementos leves essa distorção varia de 15 a 40%/ u.m.a.(*cf.* Rehkamper et al., 2000).

1.10. Lasers

Inicialmente os LA-ICP-MS utilizavam lasers de rubis, ou Nd-YAG, no infravermelho (IR). Atualmente os LA-ICP-MS utilizam lasers de Nd-YAG no ultravioleta (UV), quadruplicados em freqüência ou lasers Excimer. A maioria dos laboratórios utiliza o sistema Nd-YAG que é composto de uma haste de granada (Y₃Al₅O₁₅), dopada com aproximadamente 3%, em peso, de Nd₂O₃. Com relação ao modo de funcionamento normal desses lasers, gerando impulsos da ordem de algumas centenas de microssegundos, é preferível utilizar os impulsos gerados por lasers em modo denominado de Q-switch. Neste modo de operação, os impulsos são mais intensos e mais curtos, tipicamente de 10 a 20 ns, dessa forma, minimizam os efeitos térmicos responsáveis pelos fracionamentos químicos quando ocorre a ablação (Fryer *et al.*, 1995).

Nos sistemas adaptados às aplicações geológicas, o raio laser é idealmente focalizado por intermédio de um microscópio petrográfico, que permite observar as amostras com luz refletida coaxial e, eventualmente, transmitida, no caso de lâminas delgadas (Jackson *et al.*, 1992).

O sinal do laser é arranjado de forma a focalizar a superfície da amostra conforme visto na Figura 1.3. A operação do laser libera um pulso de fótons com energia de 0,5 a 1 J num intervalo de tempo de 10⁻⁶ a 10⁻⁹ s. O pulso ablada a área da amostra no local focalizado, formando uma pequena pluma, cujo conteúdo transportado

32



para o plasma consiste de vapor com micropartículas de até 3 µm de diâmetro. A massa do material é estimada em 50 a 100 µg para uma cratera com 100 µm de diâmetro.

No plasma, a amostra é ionizada. Depois os íons são introduzidos no espectrômetro de massas através de uma interface, própria de todos os equipamentos de ICP-MS (Figura 1.9), o que permitirá que eles passem rapidamente da pressão atmosférica a uma pressão de 10⁻⁴ mbar.

Essa interface é responsável pela transmissão relativamente ruim do ICP-MS em relação a outras técnicas como TIMS. Uma parte das partículas é perdida nessa interface, principalmente, quando se trata de massas leves, o que explica o fracionamento de massa relativamente importante desses instrumentos. Esse viés, entretanto, é constante ao longo do tempo e pode ser corrigido com facilidade (Jarvis, 1997).



Figura 1.9 – Interface de um ICP-MS, adaptado a partir de Jarvis (1997).

Os primeiros LA-ICP-MS utilizavam lasers no IR. Porém esses lasers não se adaptavam muito bem com materiais claros. Nas ablações, partículas grossas eram arrancadas das amostras. Além disso, esses lasers geravam um efeito térmico, onde



ocorria ejeção de matéria fundida e fracionamento químico elevado. Com a utilização do laser UV esses efeitos matriz foram reduzidos sensivelmente, pois esses lasers se adaptam muito melhor aos materiais transparentes e trabalham com uma resolução espacial muito melhor (Figura 1.10) (Fryer *et al.*, 1995). Lasers IR não permitem fazer crateras com uma resolução melhor do que 40 µ. Já os lasers UV realizam facilmente ablações com menos de 10 µ de diâmetro. Além disso, com o laser Nd:YAG de 266 nm de comprimento de onda, é possível obter crateras com 300 nm de diâmetro. Com essa resolução espacial, o limite para que seja possível fazer uma boa análise num LA-ICP-MS é a quantidade mínima de matéria que é necessário abladar (Tabela 1.10) (Poitrasson & Chenery, 1995).



Figura 1.10 – Comparações entre diâmetros de lasers IR (1064 nm) e UV (266 nm). Fryer et al. (1995).

Como técnica microanalítica, esta forma de instrumentação oferece uma importante vantagem, em vista do curto intervalo de tempo no qual o material é abladado, há poucas possibilidades de fracionamento das espécies voláteis (Potts, 1993).



Tabela 1.10 – Relação do limite de detecção com o diâmetro da cratera. Dados extraídos de Poitrasson & Chenery (1995), e Gunther et al. (1999).

| Diâmetro da Cratera (µm) | Limites de Detecção | Precisão (1 σ) | | |
|--------------------------|---------------------|----------------|--|--|
| 30 - 35 | 100 – 1 ppb | 5% | | |
| 10 - 15 | 1 ppm – 100 ppb | 5% | | |
| 4 - 5 | Alguns ppm | 5% | | |
| 3 | Dezenas de ppm | 5% | | |
| < 2 | Centenas de ppm | 5 – 20% | | |
| < 1 | Elementos Maiores | 15 – 45% | | |

1.10.1. Fracionamento Químico

O fracionamento químico devido à ablação é o maior problema a ser resolvido no LA-ICP-MS. Uma ablação prolongada (5 minutos) de um padrão de vidro mostra que a composição química obtida varia ao longo do tempo. Assim, elementos como o TI, Pb e Zn serão enriquecidos progressivamente na ablação, em comparação ao Ca, Nd e U. Esse fenômeno impõe a utilização de padrões internos, tendo um comportamento ao longo da ablação, similar aos elementos a serem analisados. Por exemplo, utilizar o Ca como padrão interno para analisar terras raras nos piroxênios ou anfibólios (Fryer *et al.*, 1995).

Com a substituição dos lasers IR por UV, houve um enorme progresso, mas esta troca não solucionou o problema do fracionamento. Estudos mostraram, por intermédio de ablações prolongadas (Horn *et al.*,2000) e do estudo do material ejetado nas bordas das crateras (Eggins *et al.*,1998), que esses lasers sempre fracionam quimicamente mesmo sendo esse efeito mais limitado para os lasers de comprimento de onda maior. Com a utilização de lasers UV e de condições analíticas apropriadas, é possível reduzir esses efeitos de fracionamento, porém, nas análises isotópicas *in situ* é necessário ainda corrigir as interferências isobáricas (por exemplo, o ⁸⁷Rb com relação ao ⁸⁷Sr) (Poitrasson *et al.*, 2000). A troca dos lasers com impulsos longos, da ordem de algumas centenas de microssegundos ("N-modo") para lasers com impulsos da ordem



de uma dezena de nanosegundos ("Q-switched") permitiram reduzir sensivelmente os efeitos matriz decorrentes da ablação. Entretanto, mesmo esses lasers nanosegundos continuam gerando efeitos térmicos responsáveis por esses fracionamentos químicos.

A utilização de lasers com impulsos mais curtos da ordem de 10⁻¹⁵s (um milhão de vezes mais rápidos que os utilizados atualmente) resultam em crateras sem bordas, sem cones de ejeção em diversos materiais, sugerindo uma ausência de fenômenos térmicos. Esses lasers não abladam a matéria na base de fenômenos termomecânicos (que ocorre nos lasers nanosegundos ou mais longos), mas na base de explosões de Coulomb (Hopkins e Sibbett, 2000).



Razões Isotópicas Pb/Pb Obtidas por LA-ICP-MC-MS: Avaliação e Tratamento de Resultados, Determinação de Idades e Comparação com Outras Técnicas Analíticas

II. Materiais e Métodos

2.1 Obtenção de Dados Pb-Pb

Os dados Pb-Pb das amostras foram obtidos pelo Prof. Dr. Alfonso Schrank, na cidade de Manchester, na Inglaterra, nos laboratórios da indústria de equipamentos analíticos Micromass UK LTD, utilizando um equipamento de LA-ICP-MC-MS modelo ISO PLASMA TRACE, nos dias 23 a 25 de fevereiro de 1998.

Para atingir as metas estabelecidas foi obedecida a seguinte rotina de trabalhos: obtenção dos dados Pb/Pb, conforme citado acima, no material de referência UQ-Z1 (zircão natural) e no padrão NBS 610 (vidro sintético) e em uma amostra de titanita e duas amostras de monazita naturais; tratamento estatístico e cálculo das idades a partir dos dados obtidos; avaliação e interpretação dos dados em relação aos disponíveis na literatura. Cumpre relatar ainda, que as etapas de tratamento estatístico, cálculo das idades, avaliação, interpretação e comparação dos dados não foram subseqüentes, mas que exigiram reavaliações contínuas, com retornos às etapas anteriores. Em seguida, são descritos os materiais analisados e os procedimentos executados no desenvolvimento do trabalho.

2.2 Descrição das amostras

As amostras utilizadas foram as seguintes: material de referência UQ-Z1, padrão NBS 610, monazitas e titanita.

A amostra do padrão NBS 610 é um vidro sintético do então National Bureau of Standards (NBS), hoje conhecido como National Institute of Standard and Technology (NIST).

O UQ-Z1 é um material de referência natural de zircão, do laboratório GEOTOP da Universidade de Québec – Canadá.



Materiais e Métodos

Os cristais de monazitas foram coletados na Praia da Areia Preta – ES (cedidos pelo Dr. Nuno Machado) e no Quadrilátero Ferrífero – MG (Super Grupo Minas) (cedidos pelo Prof. Romano).

A titanita provém da Suíte Alcalina Braço do Gavião do Cráton Luis Alves – SC (Fornari, 1998).

2.2.1. Condições de Operação do Laser do LA-ICP-MC-MS

Laser:

- ✓ Modo de operação do laser: Q-switched;
- ✓ Laser Ultravioleta: 266 nm;
- ✓ Freqüência: 10 Hz;
- ✓ Energia de saída do feixe de laser: 0,6 mJ;
- ✓ Diâmetro do feixe do laser: 30 µ;
- ✓ Tempo de medida: 2 segundos para cada razão.

2.2.2. Procedimentos Analíticos

A primeira etapa realizada antes da análise foi à montagem dos cristais de NBS 610, UQ-Z1, titanita e monazitas a serem analisados numa célula específica e colados com resina epóxi, conforme ilustrado nas Figuras 2.1. a 2.5 que mostram os cristais colados nesta resina. Em seguida, esses cristais foram analisados. Nas Figuras 2.6. a 2.12. podemos observar através de fotos tiradas em um Microscópio Eletrônico de Varredura (MEV) as crateras feitas pelo laser em alguns dos cristais analisados.

Durante as análises, a interferência do mercúrio ²⁰⁴Hg no pico do ²⁰⁴Pb foi corrigida utilizando o ²⁰²Hg. Essa interferência ocorre porque o ²⁰⁴Hg está presente no gás de transporte (Ar). De acordo com a União Internacional de Química Pura e Aplicada (IUPAC) o valor da razão ²⁰⁴Hg/²⁰²Hg é igual a 0,2293. Com isso, medidas do isótopo ²⁰²Hg podem ser usadas para corrigir a contribuição do ²⁰⁴Hg no ²⁰⁴Pb pois a composição isotópica do Hg é constante na natureza. No material de referência UQ-Z1 e

nas amostras de titanita e monazitas, o ²⁰⁴Pb está abaixo do limite de detecção (3 vezes a intensidade da leitura do branco).



Figura 2.1 - Cristal de titanita, colado com resina epóxi.



Figura 2.2 - Cristal de NBS 610, colado com resina epóxi.



÷., ,

Figura 2.3 - Cristal de monazila PAP-3, colado com resina epóxi.





Figura 2.5 - Crisial de UQ-Z1, colado com resina apóxi.

Em cada ponto, foram analisadas as intensidades do ²⁰²Hg, ²⁰⁴Pb, ²⁰⁶Pb, ²⁰⁷Pb, ²⁰⁸Pb, ²⁰⁸Pb, ²⁰⁵Ti e obtidas as razões ²⁰⁸Pb/²⁰⁴Pb, ²⁰⁷Pb/²⁰⁴Pb, ²⁰⁶Pb/²⁰⁴Pb, ²⁰⁶Pb/²⁰⁴Pb, ²⁰⁷Pb/²⁰⁶Pb, ²⁰⁷Pb/²⁰⁶Pb, ²⁰⁸Pb/²⁰⁸Pb, ²⁰³Ti/²⁰⁵Ti e Pb cps.

No UQ-Z1 foram analisados 20 pontos, do ponto 1 ao 5 foram feitas 20 medidas, do ponto 6 ao 14 foram 15 medidas, no ponto 15 foram lidas 60 medidas e do ponto 16 ao 20, 30 medidas.

No NBS 610 foram 14 os pontos analisados e em todos os pontos foram feitas 20 medidas. Junto com as análises no Padrão NBS 610, foi medida a intensidade do isótopo 205 do tálio (²⁰⁵Ti), para corrigir o efeito do viés de massa "mass bias" do equipamento. O valor teórico da razão ²⁰³Ti/²⁰⁵Ti é igual a 0,4188422. E os valores determinados nas medidas estão no Anexo 4. O cálculo através da Equação 1.26, formece um viés de massa de 0,0028919 amu, que foi utilizado para corrigir todas as razões medidas.

Na titanita SCL-1, foram analisados 7 pontos, nos pontos 1, 4, 5 ,6 e 7 foram feitas 15 medidas, no ponto 2, 20 medidas e no ponto 3, 16 medidas.



Materials e Métodos

Machado & Gautier (1996) (Anexo 10) e Machado et al. (1996) (Anexo 11), por SHRIMP obtidos no Serviço Geológico do Canadá, Ottawa em 1997, por Alfonso Schrank, Richard Stern e Nuno Machado (Anexo 12).

As razões medidas no NBS-610 foram comparadas com as obtidas por Hirata & Nesbitt (1995), Walder et al. (1993) e Belshaw et al. (1991).



Figura 2.6 - Cristal do material de referência UQ-Z1, vista geral de todes as crateres.





Figura 2.7 - Cratera no cristal do UQ-21 sem borda de eleção.



Figura 2.8 - Cratera no cristal do UQ-21 com borda de ejeção.





Figura 2.9 - Cretere no cristal do UQ-Z1 parcialmente recoberta pela borda de ejeção.



Figura 2.10 - Cratera no cristal de tilanile.





Malenais e Métodos

Figura 2.11 - Cratere no cristel de litanita.



Figura 2.12 - Cratera no cristal de titanita.



Materiais e Métodos

Nas monazitas, foram analisados 3 pontos na amostra da Praia da Areia Preta denominada de PAP-3. Nos pontos 1 e 2 foram obtidas 30 medidas e no ponto 3, 46 medidas. Na amostra do Quadrilátero Ferrífero, denominada de QF-1 foram analisados 2 pontos. O ponto 1 com 75 medidas e o ponto 2 com 20 medidas.

Os dados brutos das análises do padrão NBS 610, do material de referência UQ-Z1 e das amostras SCL-1, PAP-3 e QF-1 estão disponíveis nos Anexos 5, 6, 7, 8 e 9, respectivamente, onde já foram corrigidas as interferências do ²⁰⁴Hg para todas os dados e o viés de massa, com exceção dos dados do NBS 610.

2.3. Tratamento dos Dados

Os dados das análises foram disponibilizados pelo laboratório da Micromass como razões isotópicas em planilhas impressas – já corrigidos a interferência do ²⁰⁴Hg e o efeito do viés de massa.

Primeiramente as razões foram digitadas em planilhas eletrônicas Excel (Microsoft[®]).

Após a digitação foi feito tratamento estatístico. Primeiro foi calculada a média dos dados brutos, a seguir o desvio padrão. Com isso, os dados fora da média mais ou menos um desvio padrão foram rejeitados, respeitando um limite máximo de 15 %. E uma nova média foi calculada.

Em seguida, exceto para os dados do NBS 610, foram calculadas as idades Pb-Pb de acordo com o método de cálculo Newton-Raphson, utilizando o aplicativo MATLAB R12[®]. O método Newton-Raphson, em termos matemáticos, trabalha com aproximações sucessivas e estimativas de erro (*e.g.* Ruggiero & Lopes, 1997).

2.4. Interpretação dos Resultados

Na etapa de interpretação dos resultados, as idades calculadas para o UQ-Z1 com suas respectivas estimativas de erros foram comparadas com aquelas obtidas por outras técnicas analíticas e disponíveis na literatura. Assim, foram comparadas com idades obtidas por LA-ICP-MS monocoletor e TIMS extraídas de Bruguier *et al.* (2001),



Razões Isotópicas Pb/Pb Obtidas por LA-ICP-MC-MS: Avaliação e Tratamento de Resultados, Determinação de Idades e Comparação com Outras Técnicas Analíticas

III. Resultados e Discussão

Neste capítulo, os dados obtidos no desenvolvimento da pesquisa são apresentados e discutidos. Os resultados são avaliados, tanto nos seus significados particulares, em função das técnicas e procedimentos utilizados, como, também, no significado relativo, quando são comparados com outros dados, disponíveis na literatura especializada, obtidos nesses mesmos materiais através de outras técnicas analíticas.

3.1. Padrão de vidro sintético NBS 610.

Na Tabela 3.1 são apresentados os resultados médios dos pontos analisados nas razões de Pb no padrão NBS 610, antes e após o tratamento estatístico. O número total de pontos analisados no NBS 610 foi 14. Entretanto, os 7 primeiros pontos não foram utilizados para compor a média, pois o detector axial estava sendo ajustado para medir a massa 205 do TI, mas ainda não estava posicionado corretamente, como pode ser observado na Tabela 3.1, fato que resultou numa leitura incorreta das intensidades.

A Tabela 3.1 mostra também os resultados obtidos por (1) Walder *et al.* (1993) utilizando um equipamento de LA-ICP-MC-MS, (2) Hirata & Nesbitt (1995) utilizando a técnica de ID-TIMS, (3) Belshaw *et al.* (1991) utilizando as técnicas de ID-TIMS e SIMS.

A comparação dos dados obtidos com os resultados publicados pelos autores citados acima, mostra diferenças que possivelmente estão relacionadas às técnicas utilizadas. Entretanto, utilizando a mesma técnica, a diferença existente na média das razões analisadas, mostrada na Tabela 3.2, pode estar relacionada ao número de medidas. Enquanto que Walder *et al.* (1993) utilizou 70 pontos com 5 medidas em cada um desses pontos, totalizando 350 medidas, na média obtida na amostra NBS 610, nós utilizamos 7 pontos com 20 medidas em cada ponto, totalizando 140 medidas.



| Pontos | ²⁰⁸ Pb/ ²⁰⁴ Pb ± 1s | ²⁰⁷ Pb/ ²⁰⁴ Pb ± 1s | ²⁰⁶ Pb/ ²⁰⁴ Pb ±1s | ²⁰⁸ Pb/ ²⁰⁶ Pb ± 1s | ²⁰⁷ Pb/ ²⁰⁶ Pb ± 1s | Detector Axial | ²⁰³ TI/ ²⁰⁵ TI | Nº de Medidas | | |
|------------------------|--|--|---|--|--|-------------------|--------------------------------------|-------------------------|--|--|
| 01 | 37,2480± 0,1964 | 15,5265±0,0392 | 16,9476±0,0452 | 2,1949±0,0012 | 0,9162±0,0007 | 204,855 | - | 20 | | |
| 02 | 37,1805± 0,2160 | 15,5007±0,0576 | 16,8675±02105 | 2,1948±0,0012 | 0,9160±0,0008 | 204,850 | • | 20 | | |
| 03 | 37,2515±0,1154 | 15,5473±0,0453 | 16,9719±0,0553 | 2,1949±0,0016 | 0,9161±0,0009 | 204,854 | - | 20 | | |
| 04 | 37,3463±0,1550 | 15,5872±0,0635 | 17,0192±0,0717 | 2,1945±0,0018 | 0,9159±0,0010 | 204,854 | - | 20 | | |
| 05 | 37,0413±0,1301 | 15,4637±0,0536 | 16,8417±0,2035 | 2,1928±0,0013 | 0,9155±0,0008 | 204,859 | - | 20 | | |
| 06 | 37,1187±0,1752 | 15,4941±0,0721 | 16,9226±0,0870 | 2,1939±0,0021 | 0,9156±0,0009 | 204,859 | - | 20 | | |
| 07 | 37,1598±0,1699 | 15,5219±0,0721 | 16,9546±0,0802 | 2,1917±0,0022 | 0,9155±0,0012 | 204,862 | - | 20 | | |
| 08 | 36,6292±0,1261 | 15,4072±0,0522 | 17,0162±0,0587 | 2,1622±0,0013 | 0,9075±0,0007 | 205,000 | 0,4167636 | 20 | | |
| 09 | 36,6649±0,1582 | 15,4200±0,0652 | 17,0244±0,0763 | 2,1633±0,0018 | 0,9078±0,0011 | 205,000 | 0,4168238 | 20 | | |
| 10 | 36,6743±0,1502 | 15,4268±0,0628 | 17,0319±0,0713 | 2,1629±0,0017 | 0,9078±0,0010 | 205,000 | 0,4162677 | 20 | | |
| 11 | 36,5852±0,1365 | 15,3908±0,0597 | 16,9946±0,0613 | 2,1625±0,0011 | 0,9077±0,0008 | 205,000 | 0,4169498 | 20 | | |
| 12 | 36,5408±0,1941 | 15,3682±0,0793 | 16,9755±0,0933 | 2,1623±0,0019 | 0,9074±0,0009 | 205,000 | 0,4168837 | 20 | | |
| 13 | 36,6697±0,1575 | 15,4270±0,0668 | 17,0353±0,0734 | 2,1622±0,0013 | 0,9076±0,0008 | 205,000 | 0,4169201 | 20 | | |
| 14 | 35,9942±0,4879 | 15,0977±0,2054 | 16,6164±0,2208 | 2,1769±0,0025 | 0,9113±0,0014 | 205,000 | 0,4147022 | 20 | | |
| Média \pm 1s | 36,5369±0,2015 | 15,3625±0,0845 | 16,9563±0,0936 | 2,1646±0,0017 | 0,9082±0,0010 | | | | | |
| | Dados Tratados | | | | | | | | | |
| 8 | 37.0335+0.0769 | 15.5334±0.0322 | 17.1174+0.0413 | 2.1746+0.0010 | 0.9101+0.0007 | 205,000 | 0,4167608 | 17 de 20 * [#] | | |
| 9 | 37.1218±0.0884 | 15.5684±0.0348 | 17.1303+0.0512 | 2.1758+0.0014 | 0.9103+0.0010 | 205,000 | 0,4167114 | 17 de 20 * | | |
| 10 | 37.0558±0.1204 | 15.5540±0.0508 | 17.1219±0.0574 | 2.1751±0.0012 | 0.9105±0.0008 | 205,000 | 0,4161773 | 17 de 20 | | |
| 11 | 37,0018±0,1149 | 15,5420±0,0452 | 17,1001±0,0500 | 2,1751±0,0008 | 0,9102±0,0006 | 205,000 | 0,4170275 | 17 de 20 | | |
| 12 | 36.9566±0.1614 | 15.5102±0.0653 | 17.0677+0.0770 | 2.1748±0.0015 | 0.9098+0.0008 | 205,000 | 0,4168482 | 17 de 20 * | | |
| 13 | 37,0534±0,1350 | 15,5541±0,0579 | 17,1266±0,0635 | 2,1748±0,0010 | 0,9102±0,0006 | 205,000 | 0,4165863 | 17 de 20 | | |
| 14 | 36,4758±0,3751 | 15,2554±0,1613 | 16,7393±0,1703 | 2,1896±0,0019 | 0,9140±0,0012 | 205,000 | 0,4148266 | 17 de 20 | | |
| Média ± 1s | 36,957±0,1532 | 15,503±0,0639 | 17,058±0,0730 | 2,177±0,0013 | 0,9107±0,0008 | | 0,4164197 | | | |
| Média ± 2s | 36,957±0,3064 | 15,503±0,1278 | 17,058±0,1460 | 2,177±0,0026 | 0,9107±0,0016 | | | | | |
| Média ± 2sª | $36,948 \pm 0,038$ | $15,509 \pm 0,018$ | 17,051 ± 0,016 | $2,167 \pm 0,018$ | $0,9096 \pm 0,0007$ | | | | | |
| Média $\pm 2s^{b}$ | - | - | 17,064 ± 0,007 | 2,171 ± 0,001 | $0,\!9098 \pm 0,\!0002$ | | | | | |
| Média $\pm 2s^{\circ}$ | $36,989 \pm 0,024$ | 15,506 ± 0,010 | 17,049 ± 0,012 | $2,170 \pm 0,002$ | $0,9095 \pm 0,001$ | | | | | |
| Média ± 2s° | - | • | - | $2,160 \pm 0,006$ | 0,9056 ± 0,003 | | | | | |

(*) Walder et al., 1993;

(^b) Hirata & Nesbitt, 1995;

(°) Belshaw et al., 1991;

(*) As razões ²⁰⁸Pb/²⁰⁴Pb e ²⁰⁷Pb/²⁰⁴Pb, foram rejeitadas quatro medidas;

(*) As razões ²⁰³TI/²⁰⁵TI, foram rejeitadas duas medidas.



| Deelee | Referência | LA-ICP-MC-MS | LA-ICP-MC-MS | Diferença de a | Diferença de a | |
|--------------------------------------|----------------------|--------------|--------------|----------------|----------------|--|
| kazoes | ID-TIMS ^a | b | c | para b | para c | |
| ²⁰⁸ Pb/ ²⁰⁴ Pb | 36,989 | 36,948 | 36,957 | + 0,041 | + 0,032 | |
| ²⁰⁷ Pb/ ²⁰⁴ Pb | 15,506 | 15,509 | 15,5025 | - 0,003 | + 0,0035 | |
| ²⁰⁶ Pb/ ²⁰⁴ Pb | 17,049 | 17,051 | 17,0576 | + 0,002 | - 0,0086 | |
| ²⁰⁸ Pb/ ²⁰⁶ Pb | 2,170 | 2,1670 | 2,1771 | - 0,003 | - 0,0071 | |
| ²⁰⁷ Pb/ ²⁰⁶ Pb | 0,9095 | 0,9096 | 0,9157 | + 0,0001 | - 0,0062 | |
| | | | ······ | | | |

Tabela 3.2 – Comparação entre as técnicas utilizando as razões de Pb medidas no NBS 610.

^a = Beishaw et al. (1991)

 b = Walder *et al.* (1993)

^c = Resultados deste trabalho

Os dados obtidos na Inglaterra no LA-ICP-MC-MS são comparados com dados publicados na literatura pelos autores citados anteriormente e as razões Pb/Pb são analisadas e discutidas separadamente.

A Tabela 3.2, mostra o viés de massa do equipamento, quanto maior a diferença de massa e quanto maior for massa no numerador, maior a diferença da razão medida comparada com a referência (ID-TIMS Belshaw *et al*, 1991). Contudo, a razão ²⁰⁷Pb/²⁰⁴Pb possui a menor diferença das razões medidas, mesmo não sendo a razão com a menor diferença de massa.

As Figuras 3.1., 3.1.a., 3.1.b. e 3.1.d., mostram respectivamente as razões ²⁰⁸Pb/²⁰⁴Pb, ²⁰⁷Pb/²⁰⁴Pb, ²⁰⁶Pb/²⁰⁴Pb e ²⁰⁷Pb/²⁰⁶Pb, onde as médias obtidas pelas análises, somadas aos erros calculados com 2 desvios padrões são concordantes com a referência. A Figura 3.1.c. mostra a razão ²⁰⁸Pb/²⁰⁶Pb, aonde a barra da média das análises mais o erro não chega a alcançar a linha de referência.

49



Figura 3.1. – Comparação das razões ²⁰⁸Pb^{/204}Pb no NBS 610 com ID-TIMS e LA-ICP-MC-MS.



Figura 3.1.a. – Comparação das razões ²⁰⁷Pb^{/204}Pb no NBS 610 com ID-TIMS e LA-ICP-MC-MS.



Figura 3.1.b. - Comparação das razões ²⁰⁶Pb^{/204}Pb no NBS 610 com ID-TIMS e LA-ICP-MC-MS.



Figura 3.1.c. - Comparação das razões ²⁰⁸Pb^{/206}Pb no NBS 610 com ID-TIMS e LA-ICP-MC-MS.





Figura 3.1.d. - Comparação das razões ²⁰⁷Pb^{/206}Pb no NBS 610 com ID-TIMS e LA-ICP-MC-MS.





3.2. Material de referência natural de zircão UQ-Z1

Na Tabela 3.3 são apresentados os resultados médios de cada ponto, antes e após a rejeição, das razões 207 Pb/ 206 Pb, seus desvios padrões e a idade média ± 2s, obtidas no UQ-Z1 por LA-ICP-MC-MS.

Tabela 3.3 – Razões Isotópicas de Chumbo obtidas no material de referência UQ-Z1 por LA-ICP-MC-MS.

| Material de referência UQ-Z1 | | | | | | | | |
|------------------------------|------------|-------|------------------------------------|------------------|-------------------------------------|------------------|-------------------|-----------------|
| Pontos | Data | Hora | Razão 207/206 Antes da rejeição | Desvio Padrão | Razão 207/206 Depois da rejeição | Desvio Padrão | Razões Aceitas | ldade (Ma) ± 2s |
| 01 | 23/02/1998 | 17:57 | 0 0805055 | 0.0067135 | 0 0779417 | 0.0020046 | 17 de 20 | 1145 + 102 |
| 02 | 23/02/1998 | 18:04 | 0.0786643 | 0.0010869 | 0.0783451 | 0 0004514 | 18 de 20 | 1156 + 22 |
| 03 | 23/02/1998 | 18:14 | 0.0777664 | 0.0036994 | 0 0765423 | 0.0021903 | 17 de 20 | 1109 + 112 |
| 04 | 23/02/1998 | 18:20 | 0.0792563 | 0.0030582 | 0 0783724 | 0.0012904 | 18 de 20 | 1156 + 66 |
| 05 | 24/02/1998 | 11:55 | 0.0831516 | 0.0111994 | 0.0790350 | 0.0006158 | 17 de 20 | 1173 ± 30 |
| 06 | 24/02/1998 | 12:00 | 0.0781838 | 0.0005061 | 0.0781656 | 0.0003309 | 13 de 15 | 1151 ± 16 |
| 07 | 24/02/1998 | 12:03 | 0.0774363 | 0.0003660 | 0.0773879 | 0.0001883 | 13 de 15 | 1131 ± 10 |
| 08 | 24/02/1998 | 12:06 | 0.0783507 | 0.0023121 | 0.0777870 | 0.0007897 | 14 de 15 | 1141 ± 40 |
| 09 | 24/02/1998 | 12:08 | 0.0782007 | 0.0007356 | 0.0779527 | 0.0003071 | 13 de 15 | 1146 ± 14 |
| 10 | 24/02/1998 | 12:11 | 0.0783698 | 0,0008124 | 0.0782062 | 0.0005279 | 14 de 15 | 1152 ± 26 |
| 11 | 24/02/1998 | 12:14 | 0,0781702 | 0.0001432 | 0.0781890 | 0.0001281 | 14 de 15 | 1152 ± 6 |
| 12 | 24/02/1998 | 12:16 | 0,0781701 | 0,0003398 | 0,0780752 | 0,0002479 | 13 de 15 | 1149 ± 12 |
| 13 | 24/02/1998 | 12:19 | 0,0781116 | 0,0003134 | 0,0781089 | 0,0002100 | 13 de 15 | 1150 ± 10 |
| 14 | 24/02/1998 | 12:21 | 0,0779525 | 0.0003887 | 0,0779409 | 0,0003260 | 13 de 15 | 1145 ± 18 |
| 15 | 24/02/1998 | 16:32 | 0,0769555 | 0,0016485 | 0.0768013 | 0,0008783 | 52 de 60 | 1116 ± 46 |
| 16 | 24/02/1998 | 16:44 | 0,0787424 | 0,0056145 | 0,0777326 | 0,0009816 | 29 de 30 | 1140 ± 50 |
| 17 | 24/02/1998 | 16:49 | 0,0775137 | 0,0023259 | 0,0771388 | 0,0008240 | 29 de 30 | 1125 ± 42 |
| 18 | 24/02/1998 | 16:53 | 0,0786215 | 0,0031073 | 0,0780690 | 0,0007168 | 29 de 30 | 1149 ± 36 |
| 19 | 24/02/1998 | 16:56 | 0,0779372 | 0,0007911 | 0,0779245 | 0,0005172 | 25 de 30 | 1145 ± 26 |
| 20 | 24/02/1998 | 17:00 | 0,0780225 | 0,0005159 | 0,0779931 | 0,0003591 | 25 de 30 | 1147 ± 18 |
| | | Média | 0,0782713 | 0,0016745 | 0,0779680 | 0,0005718 | | 1144 ± 34 |

Os resultados dos pontos analisados por LA-ICP-MC-MS na amostra UQ-Z1 Figura 3.2 e por LA-ICP-MS monocoletor (Figura 3.3) (Machado & Gauthier, 1996) e (Figura 3.4) (Machado *et al.*, 1996), permitem compará-los independentemente com a idade ID-TIMS que é de 1143 Ma \pm 1, utilizada como idade de referência.

De acordo com os dados da Tabela 3.3, as razões 207 Pb/ 206 Pb medidas neste estudo, em um equipamento de LA-ICP-MC-MS, numa média de 20 pontos com uma variação de 15 e 30 medidas em cada ponto, forneceu uma idade de 1144 Ma \pm 36, onde a incerteza associada foi calculada com base em 2 desvios padrões.



As idades calculadas através das razões ²⁰⁷Pb/²⁰⁶Pb do UQ-Z1 obtidas por LA-ICP-MS monocoletor por Machado & Gauthier (1996), com 5 leituras em cada ponto forneceram para um total de 24 pontos, uma idade média de 1116 Ma ± 47. Todavia, o mesmo equipamento, operado nas mesmas condições, forneceu para um total de 19 pontos, uma idade média de 1146 Ma ± 56 (Machado *et al.*, 1996). Apesar da diferença verificada entre estes dois estudos, as idades médias obtidas associadas às incertezas, calculadas com 1 desvio padrão, concordam com a idade de referência determinada por ID-TIMS. Talvez, essa diferença verificada possa ser explicada pelas próprias características peculiares, como heterogeneidades na estrutura cristaloquímica das distintas porções do UQ-Z1 analisadas.



Figura 3.2 - Média dos pontos analisados no UQ-Z1 por LA-ICP-MC-MS, comparado com a idade de referência calculada por ID-TIMS.





Figura 3.3 – Média dos pontos analisados no UQ-Z1 por LA-ICP-MS monocoletor, comparado com a idade de referência calculada por ID-TIMS.



Figura 3.4 - Média dos pontos analisados no UQ-Z1 por LA-ICP-MS monocoletor, comparado com a idade de referência calculada por ID-TIMS.





Devemos levar em consideração que a média dos resultados do equipamento monocoletor foi feita utilizando 5 medidas em cada ponto, enquanto que a média dos resultados do equipamento multicoletor foi feita utilizando entre 15 e 30 medidas em cada ponto. A utilização de apenas 5 medidas é feita na busca de reproduzir as condições de análises de grãos de idade desconhecida. De fato, os grãos "desconhecidos", são pequenos e finitos, permitindo fazer poucas medidas, em geral menos que 5 medidas utilizando laser IR.

Considerando este aspecto, para efeito de comparação utilizamos apenas as 5 primeiras medidas dos pontos analisados pelo equipamento multicoletor e calculamos a idade através da média desses pontos. O resultado foi uma idade de 1152 Ma \pm 31. A Figura 3.5 compara a idade média dos 5 pontos obtidos no equipamento multicoletor com a idade de referência.

Em todos estes casos, as idades calculadas através das razões ²⁰⁷Pb/²⁰⁶Pb do UQ-Z1 por LA-ICP-MS monocoletores ou multicoletores, associadas às incertezas respectivas, concordam com a idade de referência ID-TIMS. Entretanto, analisando as Figuras 3.2, 3.3, 3.4 e 3.5, podemos verificar que as médias dos pontos analisados no equipamento multicoletor Figuras 3.2 e 3.5, são mais concordantes com a idade de referência e as incertezas em torno das médias são menores.

No LA-ICP-MC-MS, quando se utilizam todas as medidas, há 2 pontos discrepantes (Figura 3.2). Com apenas 5 medidas (Figura 3.5) as discrepâncias são também duas, mas não são as mesmas. Enquanto isso, o LA-ICP-MS monocoletor (Figuras 3.3 e 3.4) possui 8 e 5 pontos discrepantes, respectivamente. Esses números de pontos discrepantes no monocoletor estão relacionados com o desvio padrão. No caso foi utilizado 1 desvio padrão para fazer os cálculos, o que representa 68,3% de probabilidade da média associada à incerteza calculada com 1 desvio padrão interceptar a linha de referência. No multicoletor foram utilizados 2 desvios padrões para calcular a incerteza. Neste caso, a probabilidade é de 95% dos pontos associados a essas incertezas cruzarem a linha de referência.

56






A utilização de apenas 5 medidas forneceu uma incerteza um pouco menor (5 Ma) comparado com os cálculos utilizando entre 15 e 30 medidas. Com isso, foram calculadas as idades médias mais as incertezas para verificar se existia uma relação com a profundidade do laser na amostra, isto é, se conforme o laser fosse aprofundando na amostra a incerteza aumentaria, os resultados mostraram que não há essa relação.

As Figuras 3.5.a., 3.5.b., 3.5.c., 3.5.d. e a Tabela 3.4, mostram, respectivamente as idades médias mais as incertezas calculadas com 1, 2, 3 e 4 medidas. Observa-se que com o aumento no número de medidas, a idade média se aproxima da idade de referência (Figuras 3.5.a. a 3.5.d. e 3.6) embora a incerteza seja variável (Tabela 3.4).



Resultados e Discussão



Figura 3.5.a. – Média dos pontos analisados no UQ-Z1 por LA-ICP-MC-MS utilizando a primeira

medida.



Figura 3.5.b. – Média dos pontos analisados no UQ-Z1 por LA-ICP-MC-MS utilizando as duas primeiras medidas.









Figura 3.5.d. – Média dos pontos analisados no UQ-Z1 por LA-ICP-MC-MS utilizando as quatro primeiras medidas.



| Número de Medidas | Idade ²⁰⁷ Pb/ ²⁰⁶ Pb (Ma) | Incerteza (2s) | | |
|-------------------|---|----------------|--|--|
| 1 | 1160 | 56 | | |
| 2 | 1157 | 28 | | |
| 3 | 1155 | 31 | | |
| 4 | 1153 | 32 | | |
| 5 | 1152 | 31 | | |
| 15 e 30 | 1144 | 36 | | |

Tabela 3.4 – Relação do número de medidas com a idade média e a incerteza.

Todas as idades calculadas na Tabela 3.4 são médias de 20 pontos analisados no UQ-Z1 por LA-ICP-MC-MS.



Figura 3.6 – Comparação entre o número de medidas e a referência do UQ-Z1.

Os resultados obtidos através das razões 207 Pb/ 206 Pb por SHRIMP no UQ-Z1 também foram comparados com a idade de referência, Figura 3.7. O cálculo da média dos pontos fornece uma idade de 1138 ± 32 Ma. Podemos verificar também, que a



variação da idade média em cada ponto é pequena em comparação com os equipamentos de LA-ICP-MS monocoletores e multicoletores. Outra diferença importante para o propósito de exatidão, é que há somente um ponto discrepante.



Figura 3.7 – Média dos pontos analisados no UQ-Z1 por SHRIMP comparados com a idade de referência calculada por ID-TIMS.

Na Figura 3.8, as quatro técnicas são comparadas, através das idades médias calculadas sobre as razões ²⁰⁷Pb/²⁰⁶Pb, obtidas no material de referência natural de zircão UQ-Z1 por LA-ICP-MS multicoletor, LA-ICP-MS monocoletor, SHRIMP e ID-TIMS, sendo a técnica de ID-TIMS usada como referência.

As idades calculadas pelas técnicas de LA-ICP-MC-MS, LA-ICP-MS monocoletor e SHRIMP, no UQ-Z1 através das razões ²⁰⁷Pb/²⁰⁶Pb, são concordantes com a idade de referência calculada por ID-TIMS. Entretanto, os resultados obtidos pela técnica de LA-ICP-MC-MS fornecem uma idade que mais se aproxima da idade de referência e os resultados obtidos por Machado & Gauthier (1996), utilizando um LA-ICP-MS



monocoletor, fornece a idade mais discordante. É importante notar um resultado melhor do LA-ICP-MC-MS sobre o SHRIMP.

As técnicas de SHRIMP, LA-ICP-MS multicoletor e monocoletor são técnicas de análises diretas e pontuais, e possuem um desvio padrão elevado, característico de suas metodologias analíticas. Entretanto, os resultados de Bruguier *et al.* (2001) utilizando um LA-ICP-MS monocoletor fornecem uma idade de 1148 Ma \pm 5, sendo este um resultado muito próximo da idade obtida por ID-TIMS com a vantagem ainda de apresentar uma baixa incerteza analítica, com base em 2 desvios padrões.



Figura 3.8 – Comparação entre as técnicas.

Nas Figuras 3.9, 3.9.a. e 3.9.b. são mostrados os gráficos dos 20 pontos analisados no UQ-Z1. As setas indicam os pontos descartados e as idades médias são





calculadas antes da rejeição (AR), com todos os pontos, e depois da rejeição (DR) sem a participação dos pontos indicados pelas setas.

O que se observa nesses gráficos é que as medidas rejeitadas correspondem às situações de início ou final das análises, os grãos não foram polidos, com isso, parte da resina de colagem deve estar sendo analisada, juntamente com o grão o que possivelmente justificaria os pontos discrepantes no início ou no final das análises, quando o laser já perfurou todo o grão. Da mesma forma, há variações abruptas em porções internas dos grãos, que devem resultar de irregularidades, como fraturas e ou inclusões naturais. Assim sendo, seria justificável proceder a uma análise visual dos resultados, para a rejeição de medidas discrepantes dentro da análise.

No caso do UQ-Z1, aparentemente por ser mais homogêneo, a retirada de no máximo 15% das medidas que estão além de 1 desvio padrão, é suficiente para eliminar pontos naturalmente discrepantes.



Figura 3.9 – Gráfico dos pontos analisados no UQ-Z1 por LA-ICP-MC-MS.





Figura 3.9.a. - Gráfico dos pontos analisados no UQ-Z1 por LA-ICP-MC-MS.





Figura 3.9.b. - Gráfico dos pontos analisados no UQ-Z1 por LA-ICP-MC-MS.



3.3. Amostra de titanita SCL-1.

Na Tabela 3.5 e na Figura 3.10 são apresentados os resultados das razões 207 Pb/ 206 Pb obtidas na amostra de titanita analisada no LA-ICP-MC-MS, onde os cálculos dessas razões fornecem uma idade de 2446 ± 36 Ma. Comparada com o estudo geológico realizado por Fornari (1998) a idade é concordante com o intervalo de idade sugerida para a Suíte Alcalina Braço do Gavião, no limite entre o Paleoproterozóico e o Arqueano (1.8 a 2.5 Ga).

| Pontos | Data | Hora | Média Antes da Rejeição | Desvio Padrão | Média Depois da Rejeição | Desvio Padrão | Razões Aceitas | ldade (Ma) ±1s |
|--------|------------|----------|-------------------------------|------------------|--|------------------|-------------------|-------------------|
| 01 | 24/02/1998 | 14:45:45 | 0,1642302 | 0,0151887 | 0,1604126 | 0,0036067 | 14 de 15 | 2460 ± 38 |
| 02 | 24/02/1998 | 14:48:28 | 0,1717642 | 0,0330394 | 0,1627289 | 0,0123314 | 16 de 20 | 2443 ± 43 |
| 03 | 24/02/1998 | 14:51:15 | 0,1790806 | 0,0400545 | 0,1656375 | 0,0140331 | 12 de 16 | 2463 ± 32 |
| 04 | 24/02/1998 | 14:55:33 | 0,1818467 | 0,0470429 | 0,1656241 | 0,0175641 | 11 de 15 | 2442 ± 28 |
| 05 | 24/02/1998 | 14:58:37 | 0,1564167 | 0,0025150 | 0,1556519 | 0,0015972 | 13 de 15 | 2409 ± 17 |
| 06 | 24/02/1998 | 15:01:09 | 0,2043425 | 0,0900656 | 0,1762582 | 0,0442932 | 11 de 15 | 2484 ± 45 |
| 07 | 24/02/1998 | 15:04:31 | 0,1753465 | 0,0674402 | 0,1589609 | 0,0236837 | 13 de 15 | 2424 ± 47 |
| | | | | | ······································ | ····· | Média | 2446 ± 36 |

Tabela 3.5 – Razões isotópicas de Pb, medidas na titanita por LA-ICP-MC-MS.

Na Figura 3.11 são mostrados os gráficos dos 7 pontos analisados na titanita. Onde, além da rejeição de 15% nas medidas fora do intervalo de 1 desvio padrão foi efetuada também em alguns pontos, uma rejeição visual.

Os pontos 1, 2 e 5 possuem uma medida inicial discrepante, que pode estar relacionada com a resina de colagem, já que neste caso o grão não foi polido. Nos pontos 2, 3, 4, 5 e 6 as medidas finais das análises são discrepantes o que demonstra que todo o grão foi perfurado pelo laser e está perfurando a resina de colagem novamente. No ponto 7, as medidas rejeitadas estão relacionadas com variações abruptas em porções internas dos grãos, como fraturas ou inclusões naturais.



Resultados e Discussão



Figura 3.11. - Gráfico dos pontos analisados na amostra SCL-1 por LA-ICP-MC-MS.





Figura 3.10. – Média dos pontos analisados na titanita SCL-1.

3.4. Amostras de monazitas PAP-3 e QF-1.

Nas Tabelas 3.6 e 3.7 são apresentados os resultados das análises nas amostras de monazita PAP-3 e QF-1. As idades calculadas através das razões 207 Pb/ 206 Pb obtidas por LA-ICP-MC-MS, na amostra PAP-3 é de 958 Ma ± 83 e na amostra QF-1 é de 1610 Ma ± 153. A magnitude do erro associado é típico da metodologia analítica utilizada. E ainda, pode estar relacionado também com heterogeneidades do cristal analisado.

| Tabela 3.6 - Razões isotópicas de Pt | , medida na amostra de monazita | PAP-3 por LA-ICP-MC-MS. |
|--------------------------------------|---------------------------------|-------------------------|
|--------------------------------------|---------------------------------|-------------------------|

| Pontos | Data | Hora | Média Antes da Rejeição | Desvio Padrão | Média Depois da Rejeição | Desvio Padrão | Razões Aceitas | Idade (Ma) ± 1s |
|------------|-------|-------|----------------------------|------------------|-----------------------------|------------------|-------------------|--------------------|
| PAP 3 - 01 | 24/02 | 17:13 | 0,0801881 | 0,0224188 | 0,0736998 | 0,0017072 | 23 de 30 | 1033 ± 28 |
| PAP 3 - 02 | 24/02 | 17:17 | 0,0710254 | 0,0032150 | 0,0729555 | 0,0008036 | 21 de 30 | 1013 ± 22 |
| | | | | | | | Media | 1023 ± 25 |
| PAP 3 - 03 | 24/02 | 17:31 | 0,0698003 | 0,0088003 | (1) 0,0700627 | 0,0007620 | 13 de 46 | 930 ± 22 |
| | | | | | (2) 0,0620092 | 0,0004048 | 10 de 46 | 674 ± 14 |



| Tabela 3.7 – Razões is | sotópicas de Pb, medida | na amostra de monazita QF-1 | por LA-ICP-MC-MS. |
|-------------------------------|-------------------------|-----------------------------|-------------------|
|-------------------------------|-------------------------|-----------------------------|-------------------|

| Pontos | Data | Hora | Média Antes da Rejeição | Desvio Padrão | Média Depois da Rejeição | Desvio Padrão | Razões Aceitas | ldade (Ma) ± 1s |
|-----------|-------|-------|----------------------------|------------------|-----------------------------|------------------|--------------------------|---------------------------------|
| QF 1 - 01 | 24/02 | 17:37 | 0,1224727 | 0,0521656 | 0,1041166 | 0,0281400 | 14 de 20 | 1482 ± 140 |
| QF 1 - 02 | 24/02 | 17:47 | 0,1360808 | 0,0742032 | 0,1138157 | 0,0255706 | 54 de 75 Média | 1738 ± 166 1610 ± 153 |

As Figuras 3.12 e 3.13, mostram os gráficos das análises dos pontos analisados nas amostras PAP-3 e QF-1, respectivamente, onde as setas, indicam os pontos excluídos das médias nos cálculos das idades.

Nas monazitas, além da rejeição de 15% nas medidas fora do intervalo de 1 desvio padrão foi efetuada também uma rejeição visual em todos os pontos. Esta rejeição visual deve-se ao fato da heterogeneidade cristaloquímica dos grãos analisados. As medidas discrepantes nos pontos analisados nas monazitas seguem o mesmo critério de interpretação usado na titanita. Entretanto, o ponto 3 da amostra PAP-3, nos fornece duas idades diferentes dentro do mesmo ponto.



Figura 3.12. - Gráfico dos pontos analisados na amostra PAP-3.





Figura 3.13. - Gráfico dos pontos analisados na amostra QF-1.



Razões Isotópicas Pb/Pb Obtidas por LA-ICP-MC-MS: Avaliação e Tratamento de Resultados, Determinação de Idades e Comparação com Outras Técnicas Analíticas

IV. Conclusões

A técnica de LA-ICP-MS, independentemente da característica monocoletor ou multicoletor, é muito apropriada para estudos sobre a proveniência de cristais ou sedimentos detríticos, pois nesses estudos são necessárias análises de uma grande quantidade de cristais. Isso se deve a rapidez na obtenção dos dados nos cristais individuais e a rapidez de se poder analisar estes resultados.

Mesmo a incerteza sendo elevada, é possível neste estudo de proveniência separar populações com origens diferentes, tanto por estudos petrográficos dos cristais que possuem características diferentes e, portanto, que podem representar fontes diferentes, quanto por estudos estatísticos simples identificando uma multi-modalidade de idades.

Na amostra de NBS 610, as razões Pb/Pb obtidas neste trabalho são concordantes com aquelas obtidas pelas outras técnicas, apesar da incerteza ser maior.

A técnica de LA-ICP-MS com sistema multicoletor fornece resultados muito bons para o material de referência natural UQ-Z1 tanto em relação à idade média comparada com a referência, quanto à incerteza associada. Já, o sistema monocoletor, por sua vez, fornece para este mesmo material de referência resultados, onde os três casos analisados possuem diferenças significativas nas idades médias, duas próximas e outra distante em comparação com a idade de referência e ainda, incertezas associadas elevadas, aproximadamente 3 vezes maior em comparação ao sistema multicoletor em dois dos três casos analisados utilizando um LA-ICP-MS monocoletor.

Essa incerteza elevada nos resultados obtidos em dois dos três casos analisados no sistema monocoletor, pode estar relacionada, com o modo de operação do equipamento, neste caso o salto entre picos ou "*peak jumping*", neste modo, o laser ablada a amostra e é obtida a intensidade de um isótopo, ai muda-se a razão m/z e obtém a intensidade de outro isótopo e assim sucessivamente até obter todas as

71



intensidades dos isótopos. No sistema multicoletor, uma única incidência do laser sobre a amostra obtém todas as intensidades de uma única vez. Isso faz com que esse sistema se torne mais representativo, pois se evita comparar porções diferentes da amostra.

Os resultados obtidos no sistema multicoletor para as análises do UQ-Z1 são semelhantes aos resultados obtidos por SHRIMP. Entretanto, a idade média é melhor no LA-ICP-MC-MS mas a incerteza é um pouco maior. Mesmo com a incerteza maior, é justificável o uso do LA-ICP-MS, pois é mais rápido na obtenção dos dados e possui um custo muito menor tanto do próprio equipamento, quanto do preço por análise.



Razões Isotópicas Pb/Pb Obtidas por LA-ICP-MC-MS: Avaliação e Tratamento de Resultados, Determinação de Idades e Comparação com Outras Técnicas Analíticas

V. Referências Bibliográficas

- ADAMS, J.A.S.; OSMOND, J.K.; ROGERS, J.J.W. 1959. The Geochemistry of Thorium and Uranium. *In*: AHRENS, L.H.; PRESS, F.; RANKAMA, K.; RUNCORN, S.K. *Physics and Chemistry of the Earth*, **3**: 298-348.
- ASWATHANARAYANA, U. 1986. *Principles of Nuclear Geology*. A. A. Balkema/Rotterdam. 389p.
- AUDÉTAT, A.; GÜNTHER, D.; HEINRICH, C.A. 1998. Formation of a Magmatic-Hydrothermal Ore Deposit: Insights with LA-ICP-MS Analysis of Fluid Inclusions. *Science*, **279**: 2091-2094.
- BASEI, M.A.S.; KAWASHITA, K. 1981. Novos Rumos em Geocronologia. Ciências da Terra, 1: 31-37.
- BELSHAW, N.S.; BURTON K.W.; MARTEL, D.J.; O'NIONS, R.K. appud WALDER, A.J.; ABELL, I.D.; PLATZNER, I.; FREEDMAN, P.A. 1993. Lead isotope ratio measurement of NIST 610 glass by laser ablation inductively coupled plasma mass spectrometry. Spectrochimica Acta, 48B (3): 397-402.

BROWNLOW, A.H. 1993. Geochemistry. 2nd. Ed. Prentice Hall. 573p.

- BRUGUIER, O.; TÉLOUK, P.; COCHERIE, A.; FOUILLAC, A.M.; ALBARÈDE, F. 2001. Evaluation of Pb-Pb and U-Pb Laser Ablation ICP-MS Zircon Dating using Matrix-Matched Calibration Samples with a Frequency Quadrupled (266 nm) Nd-YAG Laser. *Geostandards Newsletter: The Journal of Geostandards and Geoanalysis*, **25** (2-3): 361-373.
- CHEN, J.H.; WASSERBURG, G.J. 1983. The least radiogenic Pb in iron meteorites Fourteenth Lunar and Planetary Science Conference, Abstracts, Part 1, Lunar and Planetary Institute, Houston, Texas: 103-104.
- CHRISTENSEN, J.N.; HALLIDAY, A.N.; GODFREY, L.V.; HEIN, J.R.; REA, D.K. 1997. Climate and ocean dynamics and the lead isotopic records in Pacific ferromanganese crusts. *Science*, **277**: 913-918.
- COMPSTON, W.; WILLIAMS, I.S.; MEYER, C. 1984. U-Pb geocronology of zircons from de lunar breccia 73217 using a sensitive hight mass-resolution ion Micro-Probe. *Journal Geophysical Research*, **89**: 525-534.



- DePAOLO, D.J. 1997. "Studies of magmatic processes using isotopic ratios in igneous rocks". *In: "South American Symposium on Isotope Geology*". Campos do Jordão SP, 1997. Extended Abstracts. Campos do Jordão IG USP p.3-7.
- DICKIN, A.P. 1995. Radiogenic Isotope Geology. Cambridge: Cambridge University Press, 490p.
- EGGINS, S.M.; KINSLEY, L.P.J.; SHELLEY, J.M.G. 1998. Deposition and element fractionation processes during atmospheric pressure laser sampling for analysis by ICP-MS. *Applied Surface Science*, **127/129**: 278-286.
- FAIRCHILD, R.F.; TEIXEIRA, W.; BABINSKI, M. 2000. Em Busca do Passado do Planeta: Tempo Geológico. In: TEIXEIRA, W.; TOLEDO, M.C.M.; FAIRCHILD, T.R.; TAIOLI, F. 2000. Decifrando a Terra. Oficina de Texto – USP p.305-326.
- FALLON, S.J.; McCULLOCH, M.T.; van WOESIK, R.; SINCLAIR, D.J. 1999. Corals at their latitudinal limits: laser ablation trace element systematics in Porites from Shirigai Bay, Japan. *Earth and Planetary Science Letters*, **172**: 221-238.
- FAURE, G. (ed.) 1986. Principles of Isotope Geology. 2^a ed. New York. John Wiley & Sons. 393p.
- FORNARI, A. 1998. Geologia e Metalogênese da Porção Meridional do Cráton Luís Alves – SC. Instituto de Geociências, Universidade Estadual de Campinas, Campinas – SP, Tese de Doutoramento, 137p.
- FRYER, B.J.; JACKSON, S.E.; LONGERICH, H.P. 1995. The design, operation and role of the laser-ablation microprobe coupled with an inductively coupled plasma-mass spectrometer (LAM-ICP-MS) in the earth sciences. *Canadian Mineralogist*, **33**: 303-312.
- FROUDE, D.O.; IRELAND, T.R.; KINNY, P.D.; WILLIAMS, I.S.; COMPSTON, W. 1983. Ion microprobe identification of 4.100-4.200 my-old terrestrial zircons. *Nature*, **304**: 616-618.
- GAUDETTE, H.E.; LAFON, J.M.; MOURA, C.A.V.; SCHELLER, T. 1993. "Datação de monocristais de zircão por evaporação de Pb no Laboratório de Geologia Isotópica da UFPa. Metodologia e Primeiros Resultados". *In* "Congresso Brasileiro de Geoquímica". Brasília – DF, 1993. *Resumos Expandidos*, SBGq p.236-237.
- GEYH, M.A. & SCHLEICHER, H. 1990. Absolute Age Determination: Physical and Chemical Dating Methods and Their Application. Springer Verlag. 486p.
- GIEBMANN, U.; GREB, U. 1994. High resolution ICP-MS a new concept for elemental mass spectrometry. *Fresenius' Journal of Analytical Chemistry*, **350**: 186-193.

Referências Bibliográficas



- GRIFFIN, W.L.; PEARSON, N.J.; BELOUSOVA, E.; JACKSON, S.E.; van ACHTERBERGH, E.; O'REILLY, S.Y.; SHEE, S.R. 2000. The Hf isotope composition of cratonic mantle: LAM-MC-ICP-MS analysis of zircon megacrysts in kimberlites. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, **64**: 133-147.
- GÜNTHER, D.; FRISCHKNECHT, R.; MÜSCHENBORN, H.J.; HEINRICH, C.A. 1997. Direct liquid ablation: a new calibration strategy for LA-ICP-MS microanalysis of solids and liquids. *Fresenius' Journal of Analytical Chemistry*, **359**: 390-393.
- GÜNTHER, D.; JACKSON, S.E.; LONGERICH, H.P. 1999. Laser ablation and arc/spark solid sample introduction into inductively coupled plasma mass spectrometers. *Spectrochimica Acta*, v**54**B: 381-409.
- HALLIDAY, A.N.; LEE, D.C.; CHRISTENSEN, J.N.; WALDER, A.J.; FREEDMAN, P.A.; JONES, C.E.; HALL, C.M.; YI, W.; TEAGLE, D. 1995. Recent developments in inductively coupled plasma magnetic sector-multiple colletor-mass spectrometry. International Journal of Mass Spectrometry and Ion Processes, **146/147**: 21-33.
- HEAMAN, L.; PARRISH, R. 1991. U-Pb Geocronology of Acessory Minerals. In: HEAMAN, L. & LUDDEN, J.N. (eds.). Short course handbook on applications of radiogenic isotope systems to problems in geology. Toronto, Mineralogical Association of Canada. p.59-101.
- HIRATA, T.; NESBITT, R.W. 1995. U-Pb isotope geochronology of zircon: Evaluation of the laser probe-inductively coupled plasma mass spectrometry technique. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, **59**: 2491-2500.
- HOPKINS, J.M. & SIBBETT, W. 2000. Lasers à impulsions ultra-courtes. *Pour La Science*, **277**: 86-94.
- HORN, I.; FOLEY, S.F.; JACKSON, S.E.; JENNER, G.A. 1994. Experimentally determined partitioning of hight field strength and selected transition elements between spinel and basaltic melt. *Chemical Geology*, **117**: 193-218.
- HORN, I.; RUDNICK, R.L.; McDONOUGHT, W.F. 2000. Precise elemental and isotope ratio determination by simultaneous solution nebulization and laser ablation-ICP-MS: application to U-Pb geochronology. *Chemical Geology*, **164**: 281-301.
- JACKSON, S.E.; LONGERICH, H.P.; DUNNING, G.R.; FRYER, B.J. 1992. The application of laser-ablation microprobe-inductively coupled plasma-mass spectrometry (LAM-ICP-MS) to in situ trace-element determinations in minerals. *Canadian Mineralogist*, **30**: 1049-1064.
- JARVIS, K.E. 1997. ICP-MS. In: GILL, R. Modern analyical geochemistry: an introduction to quantitative chemical analysis for earth, environmental and material scientists. Essex, Longman. p.171-187.



- JARVIS, K.E.; GRAY, A.L.; HOUK, R.S. 1992. Handbook of Inductively coupled plasmamass spectrometry. Chapman and Hall. 380p.
- KÖBER, B. 1986. Whole-grain evaporation for 207Pb/206Pb age investigations on single zircons using a double-filament thermal ion source. *Contribution to Mineralogy and Petrology*. **93**: 482-490.
- KROGH, T.E. 1973. A low contamination method for hydrothermal decomposition of zircon and extraction of U and Pb for isotopic age determinations. *Geochimica et Cosmochimica Acta* **37**: 485-494.
- KURODA, P.K. 1982. The origin of the chemical elements and the Oklo phenomenon. Springer Verlag. 165p.
- LANCELOT, J.R.; VITRAC, A.; ALLÉGRE, C.J. 1976. Uranium and lead isotopic dating with grain by zircon analysis: A study of complex geological history with a single rocks. *Earth Planetary Science Letters*, **29**: 357-366.
- LEE, J.D. 1980. *Química Inorgânica: Um novo texto conciso.* Edgard Blücher. 3^a Edição. 507p.
- LUDDEN, J.N.; FENG, R.; GAUTHIER, G.; STIX, J.; SHI, L.; FRANCIS, D.; MACHADO, N.; WU, G. 1995. Applications of LAM-ICP-MS analysis to minerals. *Canadian Mineralogist*, **33**: 419-434.
- LUDWIG, K.R. 1980. Calculation of uncertainties of U-Pb isotopic data. *Earth Planetary Science Letters*, **46**: 212-220.
- MACAMBIRA, M.J.B.; MOURA, C.A.V.; LAFON, J.M.; SCHELLER, T.; GAUDETTE, H.E. 1994. "O Método Pb-Pb por evaporação em zircão – avaliação dos dados obtidos em Laboratório de Geologia Isotópica da UFPa". In "XXXVIII Congresso Brasileiro de Geologia". Camboriú – SC, 1994. Resumos Expandidos, SBG 2: 404-406.
- MACHADO, N.; SCHRANK, A.; NOCE, C.M.; GAUTHIER, G. 1986. Ages of detrital zircon from Archean-Paleoproterozoic sequences: Implications for Greenstone Belt setting and evolution of a Transamazonian foreland basin in Quadrilátero Ferrífero, southeast Brazil. *Earth and Planetary Science Letters*, **141**: 259-276.
- MACHADO, N. & GAUTHIER, G. 1996. Determination of 207Pb/206Pb ages on zircon and monazite by laser-ablation ICPMS and application to a study of sedimentary provenance and metamorphism in southeastern Brazil. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, **24**: 5063-5073.
- MASTERTON, W.L.; SLOWINSK, E.J.; STANITSKI, C.L. 1990. *Princípios de Química*. Guanabara Koogan. 6^a Edição. 681p.
- NIER, A.O. 1938. Variations in the relative abundance of the isotopes of common lead from various sources. *Journal American Chemistry Society*, **60**: 1571-1576.



OZIMA, M. 1987. Geohistory: Global Evolution of the Earth. Springer - Verlag. 171p.

- POITRASSON, F. & CHENERY, S. 1995. A high spatial resolution laser inductively coupled plasma mass spectrometer and its application for fluid-accessory mineral interaction studies. European Union of Geosciences VIII, Strasbourg, 344p.
- POITRASSON, F.; CHENERY, S.; BLAND, D.J. 1996. Contrasted monazite hydrothermal alteration mechanisms and their geochemical implications. *Earth and Planetary Science Letters*, **145**: 79-96.
- POITRASSON, F.; CHENERY, S.; SHEPHERD, T.J. 2000. Electron microprobe and LA-ICP-MS study of monazite hydrothermal alteration: Implications for U-Th-Pb geochronology and nuclear ceramics. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, **64**: 3283-3297.
- POITRASSON, F. 2001. Principe et utilization du LA-ICP-MS en Sciences de le Terre. Bulletin de liaison de la Société Française de Minéralogie et de Cristallographie, **13**: 9-24.
- POTTS, P.J. 1993. Laboratory methods of analysis. In: RIDDLE, C. Analysis of geological materials. Toronto. Wiley & Sons. 463p.
- PERKINS, W.T.& PEARCE, J.G. 1995. Mineral microanalysis by laser probe inductively coupled plasma mass spectrometry. *In:* POTTS, P.J.; BOWLES, J.F.W.; REED, S.J.B.; CAVE, M.R. 1995. *Microprobe Techniques in the Earth Sciences*. London, Chapman & Hall. p.291-323.
- REHKÄMPER, M.; SCHÖNBÄCHLER, M.; STIRLING, C.H. 2000. Multiple Collector ICP-MS: Introduction to Instrumentation, Measurement Techniques and Analytical Capabilities. Geostandards Newsletter: The Journal of Geostandards and Geoanalysis, **25** (1): 23-40.
- ROLLISON, H. 1993. Using Geochemical Data: Evaluation, Presentation, Interpretation. Longman. 344p.
- RUGGIERO, M.A.G.; LOPES, V.L.R. 1997. Cálculo Numérico Aspectos Teóricos e Computacionais. 2ª Edição. Makron Books do Brasil Editora Ltda. 401p.
- SCHRANK, A; MACHADO, N; STERN, R. 1997. Dados Inéditos Obtidos no Serviço Geológico do Canadá.
- SCOTT, D.J. & GAUTHIER, G. 1996. Comparison of TIMS (U-Pb) and laser ablation microprobe ICP-MS (Pb) techniques for age determination of detrital zircons from Paleoproterozoic metasedimentary rocks from northeastern Laurentia, Canada, with tectonic implications. *Chemical Geology*, **131**: 127-142.

Referências Bibliográficas



- SILVER, L.T.; McKINNEY, C.R.; DEUTSCH, S.; BOLINGER, J. 1963. Precambrian age determinations in the western San Gabriel Mountains, California. *Journal of Geology*, **71**: 196-214.
- SILVERSTEIN, R.M.; BASSLER, G.C.; MORRILL, T.C. 1994. *Identificação Espectrométrica de Compostos Orgânicos.* Rio de Janeiro. Guanabara Koogan. 387p.
- STACEY, J.S.; KRAMERS, J.D. 1975. Aproximation of terrestrial lead isotope evolution by a two-stage model. *Earth and Planetary Science Letters*, **26**: 207-221.
- TANAKA, S.; YASUSHI, N.; SATO, N.; FUKASAWA, T.; SANTOSA, S.J.; YAMANAKA, K.; OOTOSHI, T. 1998. Rapid and simultaneous multi-element analysis of atmospheric particulate matter using inductively coupled plasma mass spectrometry with laser ablation sample introduction. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, **13**: 135-140.
- YORK, D. 1969. Least Squares Fitting of a Straight Line with correlated Errors. *Earth Planetary Science Letters*, **5**: 320-324.
- TATSUMOTO, M.; KNIGHT, R.T.; ALLEGRE, C.J. 1973. Time differences in the formation of meteorites as determined from the ratio of lead 207 to lead 206. *Science*, **180**: 1279-1283.
- TORQUATO, J.R.; KAWASHITA, K. 1990. Radioatividade e Princípios Físicos da Geocronologia. *Revista de Geologia*, **3**: 101-121.
- WALDER, A.J.; ABELL, I.D.; PLATZNER, I.; FREEDMAN, P.A. 1993. Lead isotope ratio measurement of NIST 610 glass by laser ablation inductively coupled plasma mass spectrometry. *Spectrochimica Acta*, **48**B (**3**): 397-402.
- WESTGATE, J.A.; PERKINS, W.T.; FUGE, R.; PEARCE, N.J.G.; WINTLE, A.G. 1994. Trace-element analysis of volcanic glass shards by laser ablation inductively coupled plasma mass spectrometry: application to tephrochronological studies. *Applied Geochemistry*, **9**: 323-335.
- WETHERILL, G.W. 1963. Discordant uranium-lead ages Discordant ages resulting from diffusion of lead and uranium. *Journal of Geophysics Research*, **68**: 2957-2965.
- WHITE, M.G. 1979. *Minerais de Urânio e Tório: Guia para Determinação de Minerais.* Cia Editora Nacional. 151p.
- WHITE, W.M. 2000a. Geochronology IV: The U-Th-Pb system. Spring 2000. Disponível em:<http://www.geo.cornell.edu/geology/classes/Geo656/00notes/656>. Acesso em: 09 de março de 2001.



Referências Bibliográficas

WHITE, W.M. 2000b. Geochronology V - The U-Th-Pb system: Zircon Dating. Spring 2000. Disponível em:http://www.geo.cornell.edu/geology/classes/Geo656/>. Acesso em: 09 de março de 2001.



Anexos

| Isótopo | Partícula Emitida | Meia Vida |
|---------------------------------|--------------------|-------------------------------|
| $^{232}_{90}Th$ | α | 1,401 x 10 ¹⁰ anos |
| ²²⁸ 88 Ra | β | 6,7 anos |
| ²²⁸ 89 Ac | β | 6,13 horas |
| $^{228}_{90}Th$ | α | 1,90 anos |
| $^{224}_{88}Ra$ | α | 3,64 dias |
| $^{220}_{86} Rn$ | α | 54,53 segundos |
| ²¹⁶ ₈₄ Po | α | 0,158 segundos |
| $^{212}_{82}Pb$ | β | 10,67 horas |
| ²¹² ₈₃ Bi | α(33,7%). β(66,3%) | 60,48 minutos |
| ²¹² ₈₄ Po | α | 0,29 µsegundos |
| $^{208}_{81}Tl$ | β | 3,1 minutos |
| $^{208}_{82}Pb$ | | estável |

Anexo 1 – Série de decaimento radioativo do 232 Th.

Tabela 1 – Série de decaimento do tório 232, extraído de Brownlow (1996).

Anexo 2 – Série de decaimento radioativo do ²³⁵U.

| Isótopo | Partícula Emitida | Meia Vida |
|---------------------------------|-------------------|----------------------------------|
| ²³⁵ ₉₂ U | α | 0,7038 x 10 ⁹ anos |
| $^{231}_{90}Th$ | β | 25,6 horas |
| $^{231}_{91}Pa$ | α | 3,43 x 10 ⁴ anos |
| $^{227}_{89}Ac$ | β | 22,0 anos |
| $^{227}_{90}Th$ | α | 18,6 horas |
| ²²³ ₈₈ Ra | α | 11,2 dias |
| $^{219}_{86} Rn$ | α | 3,917 segundos |
| ²¹⁵ ₈₄ Po | α | 1,83 x 10 ⁻³ segundos |
| $^{211}_{82}Pb$ | β | 26,1 minutos |
| ²¹¹ ₈₃ Bi | α(99,7%). β(0,3%) | 2,16 minutos |
| $^{211}_{84}Po$ | α | 0,52 segundos |
| $^{207}_{81}Tl$ | β | 4,79 minutos |
| $^{207}_{82}Pb$ | | estável |

Tabela 2 – Série de decaimento do urânio 235, extraído de Brownlow (1996).



| Anexo | 3 | Série | de | decaimento | radioativo | do | ²³⁸ U. |
|-------|---|-------|----|------------|------------|----|-------------------|
|-------|---|-------|----|------------|------------|----|-------------------|

| Isótopo | Partícula Emitida | Meia Vida |
|---------------------------------|---------------------|------------------------------|
| $^{238}_{92}U$ | α | 4,468 x 10 ⁹ anos |
| $^{234}_{90}Th$ | β | 24,101 dias |
| $^{234}_{91}Pa$ | β | 1,175 minutos |
| $^{234}_{92}U$ | α | 2,475 x 10 ⁵ anos |
| $^{230}_{90}Th$ | α | 8,0 x 10 ⁴ anos |
| $^{226}_{88}Ra$ | α | 1,622 anos |
| $^{222}_{86}Rn$ | α | 3,825 dias |
| $^{218}_{84}Po$ | α | 3,05 minutos |
| $^{214}_{82}Pb$ | β | 26,8 minutos |
| ²¹⁴ ₈₃ Bi | α(0,04%). β(99,96%) | 19,72 minutos |
| $^{214}_{84}Po$ | α | 163,7 µsegundos |
| $^{210}_{81}Tl$ | β | 1,32 minutos |
| $^{210}_{82}Pb$ | β | 22,5 anos |
| $^{210}_{83}Bi$ | β | 4,989 dias |
| $^{210}_{84}Po$ | α | 138,374 dias |
| $^{206}_{82}Pb$ | | estável |

Tabela 3 – Série de decaimento do urânio 238, extraído de Brownlow (1996).



Anexos

Anexo 4 – Dados Brutos da razão ²⁰³TI/²⁰⁵TI.

| Razões de Tálio medidas no Padrão Sintético NBS – 610 | | | | | | | | | | |
|---|-----------|-----------|-----------|-----------|-----------|-----------|--|--|--|--|
| Ponto 8 | Ponto 9 | Ponto 10 | Ponto 11 | Ponto 12 | Ponto 13 | Ponto 14 | | | | |
| 0,4157398 | 0,4152568 | 0,4163233 | 0,4165665 | 0,4165156 | 0,4160413 | 0,4131513 | | | | |
| 0,4157757 | 0,4158213 | 0,4158432 | 0,4155600 | 0,4160432 | 0,4154811 | 0,4139410 | | | | |
| 0,4152617 | 0,4156935 | 0,4156805 | 0,4156969 | 0,4155831 | 0,4163095 | 0,4144049 | | | | |
| 0,4164596 | 0,4164263 | 0,4148023 | 0,4182718 | 0,4172315 | 0,4176033 | 0,4148103 | | | | |
| 0,4167030 | 0,4163991 | 0,4160667 | 0,4162901 | 0,4171785 | 0,4170143 | 0,4156072 | | | | |
| 0,4172219 | 0,4165938 | 0,4163697 | 0,4174388 | 0,4176029 | 0,4189585 | 0,4158192 | | | | |
| 0,4164376 | 0,4169319 | 0,4162019 | 0,4177765 | 0,4178990 | 0,4169152 | 0,4162057 | | | | |
| 0,4162647 | 0,4172630 | 0,4156367 | 0,4167407 | 0,4188251 | 0,4190184 | 0,4124390 | | | | |
| 0,4176407 | 0,4170963 | 0,4168804 | 0,4174017 | 0,4165198 | 0,4161828 | 0,4151610 | | | | |
| 0,4165489 | 0,4181371 | 0,4156236 | 0,4177183 | 0,4164087 | 0,4184579 | 0,4147660 | | | | |
| 0,4174918 | 0,4189878 | 0,4168065 | 0,4178514 | 0,4178583 | 0,4168020 | 0,4155832 | | | | |
| 0,4167175 | 0,4177107 | 0,4172422 | 0,4162728 | 0,4166631 | 0,4168073 | 0,4144187 | | | | |
| 0,4170374 | 0,4159129 | 0,4162232 | 0,4168700 | 0,4171858 | 0,4165338 | 0,4152243 | | | | |
| 0,4161965 | 0,4180045 | 0,4157837 | 0,4176528 | 0,4164247 | 0,4169358 | 0,4154955 | | | | |
| 0,4174642 | 0,4165638 | 0,4159239 | 0,4169015 | 0,4165043 | 0,4163458 | 0,4173432 | | | | |
| 0,4183159 | 0,4174641 | 0,4159193 | 0,4164699 | 0,4163110 | 0,4166731 | 0,4134308 | | | | |
| 0,4164629 | 0,4163348 | 0,4157819 | 0,4174076 | 0,4167644 | 0,4167950 | 0,4148317 | | | | |
| 0,4172663 | 0,4168395 | 0,4167070 | 0,4168862 | 0,4169491 | 0,4169849 | 0,4122091 | | | | |
| 0,4174124 | 0,4162260 | 0,4179985 | 0,4168908 | 0,4163284 | 0,4159937 | 0,4138487 | | | | |
| 0,4168544 | 0,4168119 | 0,4175394 | 0,4163318 | 0,4168785 | 0,4165483 | 0,4153528 | | | | |

Anexo 5

٢-

| ······································ | Amostra Padrão UQZ-1 razões de Pb 207/206 | | | | | | | | | | |
|--|---|-----------|-----------|-----------|-----------|-----------|-----------|-----------|-----------|-----------|--|
| | | | | | | | | | | | |
| Ponto 01 | Ponto 02 | Ponto 03 | Ponto 04 | Ponto 05 | Ponto 06 | Ponto 07 | Ponto 08 | Ponto 09 | Ponto 10 | Ponto 11 | |
| 0,0769274 | 0,0788408 | 0,0757362 | 0,0807437 | 0,0787644 | 0,0783197 | 0,0785322 | 0,0783702 | 0,0782325 | 0,0806596 | 0,0783016 | |
| 0,0752941 | 0,0784941 | 0,0790874 | 0,0797206 | 0,0787051 | 0,0790548 | 0,0776355 | 0,0786647 | 0,0784048 | 0,0781873 | 0,0784074 | |
| 0,0774486 | 0,0780470 | 0,0747846 | 0,0781813 | 0,0788323 | 0,0783204 | 0,0775730 | 0,0781495 | 0,0778654 | 0,0781296 | 0,0784120 | |
| 0,0756355 | 0,0782887 | 0,0763473 | 0,0780462 | 0,0784232 | 0,0777578 | 0,0773730 | 0,0796193 | 0,0781037 | 0,0781942 | 0,0780932 | |
| 0,0768575 | 0,0781634 | 0,0756221 | 0,0780493 | 0,0785368 | 0,0793602 | 0,0776498 | 0,0862427 | 0,0779608 | 0,0792748 | 0,0782978 | |
| 0,0767908 | 0,0783633 | 0,0734958 | 0,0772962 | 0,0790253 | 0,0784590 | 0,0772662 | 0,0777626 | 0,0779177 | 0,0775305 | 0,0782564 | |
| 0,0768167 | 0,0784836 | 0,0770320 | 0,0786495 | 0,0790975 | 0,0781343 | 0,0771367 | 0,0774939 | 0,0776653 | 0,0781454 | 0,0779899 | |
| 0,0777351 | 0,0776902 | 0,0843483 | 0,0766954 | 0,0784728 | 0,0781400 | 0,0773087 | 0,0775815 | 0,0779960 | 0,0776513 | 0,0781337 | |
| 0,0781886 | 0,0779741 | 0,0752198 | 0,0777511 | 0,0789262 | 0,0778786 | 0,0773144 | 0,0766950 | 0,0782708 | 0,0777637 | 0,0779077 | |
| 0,0766564 | 0,0776499 | 0,0767239 | 0,0772839 | 0,0790592 | 0,0779672 | 0,0769687 | 0,0769898 | 0,0774240 | 0,0777531 | 0,0781825 | |
| 0,0781818 | 0,0780756 | 0,0738301 | 0,0774822 | 0,0784025 | 0,0780865 | 0,0775746 | 0,0773825 | 0,0802855 | 0,0781654 | 0,0781711 | |
| 0,0769934 | 0,0788430 | 0,0744906 | 0,0785787 | 0,0793488 | 0,0780582 | 0,0771218 | 0,0771595 | 0,0775797 | 0,0780345 | 0,0780735 | |
| 0,0797163 | 0,0778344 | 0,0764871 | 0,0774977 | 0,1004598 | 0,0780862 | 0,0775037 | 0,0773205 | 0,0776569 | 0,0785017 | 0,0781164 | |
| 0,0786630 | 0,0780384 | 0,0779217 | 0,0774499 | 0,0788228 | 0,0778906 | 0,0771614 | 0,0773047 | 0,0783075 | 0,0782612 | 0,0780750 | |
| 0,0787631 | 0,0785274 | 0,0750305 | 0,0781326 | 0,0793622 | 0,0772440 | 0,0774243 | 0,0785247 | 0,0793402 | 0,0792939 | 0,0781352 | |
| 0,0807355 | 0,0791228 | 0,0782979 | 0,0775817 | 0,0788668 | | | | | | | |
| 0,0836043 | 0,0786625 | 0,0792743 | 0,0804206 | 0,0802933 | | | | | | | |
| 0,0924710 | 0,0791118 | 0,0818386 | 0,0811422 | 0,0806559 | | | | | | | |
| 0,0920018 | 0,0809750 | 0,0823051 | 0,0851195 | 0,0953098 | | | | | | | |
| 0,1006294 | 0,0821005 | 0,0874556 | 0,0893038 | 0,1236675 | | | | | | | |
| | | | | | | | | | | | |
| | | | | | | | | | | | |

Anexo 5 – Continuação

| | | | | iex0 J = 00 | mmayav | | | | |
|-----------|-----------|-----------|-----------|-------------|-----------|-----------|-----------|-----------|-----------|
| Ponto 12 | Ponto 13 | Ponto 14 | Pont | o 15 | Ponto 16 | Ponto 17 | Ponto 18 | Ponto 19 | Ponto 20 |
| | | | | | | | | | |
| 0,0787725 | 0,0787792 | 0,0785272 | 0,0791965 | 0,0743922 | 0,0775341 | 0,0775077 | 0,0792322 | 0,0788388 | 0,0787789 |
| 0,0782262 | 0,0782977 | 0,0784267 | 0,0783616 | 0,0760119 | 0,0784397 | 0,0763725 | 0,0788243 | 0,0786500 | 0,0782354 |
| 0,0783532 | 0,0784571 | 0,0778799 | 0,0830598 | 0,0767212 | 0,0779374 | 0,0793467 | 0,0792208 | 0,0784226 | 0,0789485 |
| 0,0788018 | 0,0783106 | 0,0778658 | 0,0780775 | 0,0766758 | 0,0779491 | 0,0789402 | 0,0782812 | 0,0778162 | 0,0779762 |
| 0,0778517 | 0,0782340 | 0,0779331 | 0,0787319 | 0,0761667 | 0,1080273 | 0,0764925 | 0,0780324 | 0,0794693 | 0,0786369 |
| 0,0779851 | 0,0781150 | 0,0787275 | 0,0780369 | 0,0762228 | 0,0786248 | 0,0779936 | 0,0784244 | 0,0778459 | 0,0783698 |
| 0,0777873 | 0,0780646 | 0,0780973 | 0,0775981 | 0,0765082 | 0,0781290 | 0,0766334 | 0,0784007 | 0,0776469 | 0,0790763 |
| 0,0780763 | 0,0779465 | 0,0773290 | 0,0771719 | 0,0769192 | 0,0786118 | 0,0763612 | 0,0780531 | 0,0787452 | 0,0781591 |
| 0,0776895 | 0,0774795 | 0,0777069 | 0,0764711 | 0,0765656 | 0,0775962 | 0,0779327 | 0,0774361 | 0,0785119 | 0,0774670 |
| 0,0785334 | 0,0780128 | 0,0776050 | 0,0783358 | 0,0759640 | 0,0780083 | 0,0779012 | 0,0773954 | 0,0782099 | 0,0786436 |
| 0,0782579 | 0,0781836 | 0,0774140 | 0,0778063 | 0,0771662 | 0,0788361 | 0,0763543 | 0,0775435 | 0,0781365 | 0,0781376 |
| 0,0781571 | 0,0779155 | 0,0777154 | 0,0784950 | 0,0778112 | 0,0786708 | 0,0773551 | 0,0781738 | 0,0777015 | 0,0784916 |
| 0,0781028 | 0,0782894 | 0,0777233 | 0,0770448 | 0,0775761 | 0,0778177 | 0,0775947 | 0,0778010 | 0,0771120 | 0,0775350 |
| 0,0781757 | 0,0778443 | 0,0782535 | 0,0763561 | 0,0780046 | 0,0784003 | 0,0759567 | 0,0769919 | 0,0783710 | 0,0780385 |
| 0,0777808 | 0,0777442 | 0,0780830 | 0,0764785 | 0,0760532 | 0,0761492 | 0,0768928 | 0,0791984 | 0,0775427 | 0,0779057 |
| | | | 0,0762270 | 0,0781504 | 0,0781472 | 0,0756409 | 0,0779851 | 0,0770244 | 0,0779566 |
| | | | 0,0772542 | 0,0756733 | 0,0784160 | 0,0774511 | 0,0784949 | 0,0777718 | 0,0776978 |
| | | | 0,0798014 | 0,0766494 | 0,0776027 | 0,0769023 | 0,0776341 | 0,0772124 | 0,0773159 |
| | | | 0,0765519 | 0,0751708 | 0,0786858 | 0,0761940 | 0,0791593 | 0,0776579 | 0,0779212 |
| | | | 0,0751931 | 0,0836210 | 0,0771002 | 0,0887661 | 0,0784791 | 0,0784368 | 0,0771950 |
| | | | 0,0770792 | 0,0769899 | 0,0779017 | 0,0771540 | 0,0776825 | 0,0777487 | 0,0778383 |
| | | | 0,0763949 | 0,0764862 | 0,0771764 | 0,0764256 | 0,0778602 | 0,0789545 | 0,0779415 |
| | | | 0,0763202 | 0,0753158 | 0,0779981 | 0,0766424 | 0,0779248 | 0,0779980 | 0,0780599 |
| | | | 0,0766138 | 0,0763356 | 0,0787643 | 0,0775672 | 0,0774851 | 0,0780353 | 0,0776946 |
|] | | | 0,0758737 | 0,0750057 | 0,0772215 | 0,0794402 | 0,0782458 | 0,0773197 | 0,0768490 |
| | | | 0,0779844 | 0,0762651 | 0,0772373 | 0,0773292 | 0,0787408 | 0,0769758 | 0,0780928 |
| | | | 0,0765756 | 0,0738466 | 0,0764106 | 0,0763642 | 0,0770359 | 0,0772881 | 0,0776246 |
| | | | 0,0762575 | 0,0763704 | 0,0778959 | 0,0768602 | 0,0946456 | 0,0780676 | 0,0775479 |
| | | | 0,0760424 | 0,0747413 | 0,0768529 | 0,0770273 | 0,0780293 | 0,0754839 | 0,0780538 |
| | | | 0,0758786 | 0,0766807 | 0,0741299 | 0,0760119 | 0,0762348 | 0,0791208 | 0,0784856 |

| Anovo E | Dozãos do | Dh obtidae | no Padrão | NBS 610 |
|-----------|-----------|------------|-----------|----------|
| Anexo v – | Razoes de | PD Oblidas | no raulao | NDO 010. |

| | | | | the second se | ······· | CONTRACTOR OF A DESCRIPTION OF A | | | |
|------------|------------|------------|-----------|---|-------------|--|------------|-----------|-----------|
| Ponto 01 | | | | | Ponto 02 | | | | |
| 208/204 | 207/204 | 206/204 | 207/206 | 208/206 | 208/204 | 207/204 | 206/204 | 207/206 | 208/206 |
| 37,4584424 | 15,6359800 | 17,0609581 | 0,9164773 | 2,1955650 | 37,2201221 | 15,5316421 | 16,9613478 | 0,9157080 | 2,1944083 |
| 37,1799854 | 15,5200145 | 16,9542593 | 0,9154050 | 2,1929584 | 37,3767670 | 15,5995893 | 17,0238064 | 0,9163397 | 2,1955587 |
| 37,2850217 | 15,5544233 | 16,9983249 | 0,9150562 | 2,1934527 | 37,1882402 | 15,5151848 | 16,9639045 | 0,9145999 | 2,1921982 |
| 37,2170386 | 15,5332121 | 16,9608937 | 0,9158251 | 2,1942852 | 37,1237579 | 15,4833872 | 16,9202660 | 0,9150794 | 2,1940410 |
| 37,9986323 | 15,4484801 | 16,8493677 | 0,9168581 | 2,1958469 | 37,1921232 | 15,5229914 | 16,9536121 | 0,9156115 | 2,1937581 |
| 37,0502708 | 15,4776757 | 16,8706962 | 0,9174296 | 2,1961317 | 37,0497335 | 15,4624732 | 16,8824905 | 0,9158882 | 2,1945656 |
| 37,1182073 | 15,4886059 | 16,9272427 | 0,9150106 | 2,1928088 | 37,0122112 | 15,4406161 | 16,8599324 | 0,9158172 | 2,1952764 |
| 37,2438448 | 15,5468608 | 16,9504669 | 0,9171937 | 2,1972165 | 37,1077502 | 15,4963499 | 16,9116273 | 0,9163133 | 2,1942152 |
| 37,1951514 | 15,5213642 | 16,9508535 | 0,9156686 | 2,1942937 | 37,1839104 | 15,5202135 | 16,9369551 | 0,9163520 | 2,1953716 |
| 37,2225100 | 15,5376803 | 16,9587898 | 0,9162022 | 2,1948801 | 37,1641265 | 15,5888841 | 16,9228211 | 0,9164479 | 2,1960952 |
| 37,2617848 | 15,5570463 | 16,9718883 | 0,9166361 | 2,1955002 | 37,9341623 | 15,4124614 | 16,8409395 | 0,9151782 | 2,1931177 |
| 37,1636816 | 15,5147750 | 16,9336449 | 0,9162100 | 2,1946652 | 37,0655350 | 15,4830786 | 16,8768172 | 0,9174170 | 2,1962396 |
| 37,1307298 | 15,5051524 | 16,9083239 | 0,9171300 | 2,1960030 | 37,0128379 | 15,4542205 | 16,8651808 | 0,9163389 | 2,1946304 |
| 37,1492135 | 15,5090419 | 16,9206507 | 0,9165748 | 2,1954956 | 37,0656535 | 15,4741417 | 16,8732327 | 0,9170822 | 2,1967132 |
| 37,1258798 | 15,4913161 | 16,9117087 | 0,9160113 | 2,1952767 | 37,2855529 | 15,5673502 | 16,9893940 | 0,9162981 | 2,1946370 |
| 37,2785474 | 15,5580549 | 16,9799857 | 0,9162584 | 2,1954404 | 36,9326600 | 15,4157043 | 16,8126613 | 0,9169104 | 2,1967171 |
| 37,1664011 | 15,5070258 | 16,9484967 | 0,9149499 | 2,1929025 | 37,3045266 | 15,5477307 | 16,0073433 | 0,9141775 | 2,1934364 |
| 37,2597544 | 15,5423644 | 16,9735974 | 0,9156789 | 2,1951595 | 37,1351682 | 15,4961401 | 16,9134802 | 0,9162006 | 2,1955959 |
| 37,2741696 | 15,5608842 | 16,9777055 | 0,9165481 | 2,1954775 | 37,3201352 | 15,5820006 | 16,9988711 | 0,9166491 | 2,1954479 |
| 37,1808341 | 15,5206949 | 16,9431513 | 0,9160454 | 2,1944462 | 36,9351977 | 15,4190553 | 16,8362536 | 0,9158246 | 2,1937896 |

| Anexo | 6 | Continuação |
|-------|---|-------------|
|-------|---|-------------|

| | | | | | ł | F | · · · · · · · · · · · · · · · · · · · | | | |
|------------|------------|------------|-----------|-----------|---|------------|---------------------------------------|------------|-----------|-----------|
| Ponto 03 | | | | | | Ponto 04 | | | 007/000 | 000/000 |
| 208/204 | 207/204 | 206/204 | 207/206 | 208/206 | | 208/204 | 207/204 | 206/204 | 207/206 | 208/206 |
| 37,4072964 | 15,6065122 | 17,0502904 | 0,9153224 | 2,1939390 | | 37,3632874 | 15,5840101 | 17,0435428 | 0,9143645 | 2,1922254 |
| 37,2845788 | 15,5505142 | 17,0102860 | 0,9141830 | 2,1918843 | | 37,2187078 | 15,5339950 | 16,9950202 | 0,9140322 | 2,1899773 |
| 37,0905482 | 15,4899012 | 16,9162821 | 0,9156800 | 2,1925946 | | 37,3200889 | 15,5741871 | 17,0201060 | 0,9150464 | 2,1927060 |
| 37,3672641 | 15,5869587 | 17,0241143 | 0,9155812 | 2,1949608 | | 37,5211268 | 15,6612537 | 17,0956223 | 0,9160973 | 2,1947798 |
| 37,1934213 | 15,5333196 | 16,9439876 | 0,9167452 | 2,1950808 | | 37,3216405 | 15,5690264 | 17,0072202 | 0,9154363 | 2,1944586 |
| 37,0394216 | 15,4521292 | 16,8668343 | 0,9161250 | 2,1959913 | | 37,0440491 | 15,4543706 | 16,8830504 | 0,9153779 | 2,1941562 |
| 37,1992364 | 15,5233669 | 16,9547424 | 0,9155767 | 2,1940314 | | 37,5080988 | 15,6463882 | 17,1017814 | 0,9148982 | 2,1932276 |
| 37,4602428 | 15,6403216 | 17,0743441 | 0,9160130 | 2,1939492 | | 37,4872545 | 15,6492377 | 17,0730297 | 0,9166058 | 2,1957002 |
| 37,2343854 | 15,5337904 | 16,9763853 | 0,9150234 | 2,1933047 | | 37,0498112 | 15,4714745 | 16,8831530 | 0,9163854 | 2,1944841 |
| 37,1373684 | 15,5141974 | 16,8948031 | 0,9182822 | 2,1981534 | | 37,0679613 | 15,4782083 | 16,8886598 | 0,9164853 | 2,1948433 |
| 37,4648686 | 15,6253637 | 17,0563169 | 0,9161042 | 2,1965392 | | 37,5021426 | 15,6465383 | 17,1030069 | 0,9148414 | 2,1927222 |
| 37,1297197 | 15,5080625 | 16,9040041 | 0,9174195 | 2,1965040 | | 37,3698337 | 15,6116083 | 17,0134151 | 0,9176058 | 2,1964922 |
| 37,2364492 | 15,5397319 | 16,9733344 | 0,9155380 | 2,1938205 | | 37,3148889 | 15,5656764 | 17,0028245 | 0,9154759 | 2,1946288 |
| 37,3156002 | 15,5682591 | 16,9967650 | 0,9159543 | 2,1954531 | | 37,4111112 | 15,6271615 | 17,0416938 | 0,9169958 | 2,1976167 |
| 37,1670446 | 15,5093341 | 16,9341829 | 0,9158596 | 2,1947941 | | 37,4422572 | 15,6278655 | 17,0683152 | 0,9156068 | 2,1936704 |
| 37,2843767 | 15,5535156 | 16,9894521 | 0,9154807 | 2,1945603 | | 37,4725231 | 15,6271148 | 17,0799441 | 0,9149395 | 2,1939488 |
| 37,2101412 | 15,5320658 | 16,9562311 | 0,9160093 | 2,1944818 | | 37,4202634 | 15,6187890 | 17,0388019 | 0,9166600 | 2,1961793 |
| 37,3247102 | 15,5800569 | 17,0037180 | 0,9162735 | 2,1950911 | | 37,3755640 | 15,6037056 | 17,0220949 | 0,9166736 | 2,1957088 |
| 37,2495812 | 15,5466510 | 16,9438669 | 0,9175385 | 2,1984109 | | 37,2104796 | 15,5387180 | 16,9328986 | 0,9175463 | 2,1975257 |
| 37,2330749 | 15,5515201 | 16,9672270 | 0,9165623 | 2,1944113 | | 37,5058822 | 15,6544431 | 17,0896736 | 0,9160177 | 2,1946518 |

| Anexo | 6 | Contin | uação |
|-------|---|--------|-------|
|-------|---|--------|-------|

| | | | | | | and the second descent of the second descent of the second descent descent descent descent descent descent desc | | | |
|------------|------------|------------|-----------|-----------|------------|---|------------|-----------|-----------|
| Ponto 05 | | | | | Ponto 06 | | | | |
| 208/204 | 207/204 | 206/204 | 207/206 | 208/206 | 208/204 | 207/204 | 206/204 | 207/206 | 208/206 |
| 37,1922200 | 15,5085117 | 16,9802750 | 0,9133251 | 2,1903191 | 37,3201353 | 15,5684700 | 17,0329299 | 0,9140218 | 2,1910579 |
| 36,9589742 | 15,4281000 | 16,8583549 | 0,9151605 | 2,1923239 | 37,2281770 | 15,5518633 | 16,9818480 | 0,9157933 | 2,1922335 |
| 36,8870956 | 15,3988829 | 16,8213588 | 0,9154363 | 2,1919131 | 37,2185726 | 15,5420166 | 16,9958877 | 0,9144575 | 2,1998575 |
| 36,9462630 | 15,4222735 | 16,8591115 | 0,9147738 | 2,1914715 | 36,9425238 | 15,4270469 | 16,8416885 | 0,9160036 | 2,1935166 |
| 36,7651987 | 15,3512639 | 16,7679105 | 0,9155144 | 2,1925927 | 37,0985972 | 15,4800780 | 16,9316453 | 0,9142690 | 2,1910805 |
| 37,2562491 | 15,5637382 | 16,0089247 | 0,9150336 | 2,1903942 | 37,2706236 | 15,5562102 | 17,0082070 | 0,9146296 | 2,1913327 |
| 36,8905395 | 15,4102304 | 16,8112502 | 0,9166618 | 2,1943960 | 37,1810899 | 15,5284917 | 16,9671634 | 0,9152085 | 2,1913557 |
| 37,0740808 | 15,4686458 | 16,9100952 | 0,9147581 | 2,1924229 | 36,6672000 | 15,2925628 | 16,7037341 | 0,9155176 | 2,1951499 |
| 37,1775157 | 15,5232518 | 16,9425729 | 0,9162275 | 2,1943253 | 37,3566653 | 15,5805708 | 17,0197302 | 0,9154487 | 2,1949035 |
| 37,0909777 | 15,4910360 | 16,9108554 | 0,9160409 | 2,1933236 | 37,0470772 | 15,4596772 | 16,8890058 | 0,9153693 | 2,1935618 |
| 37,0955553 | 15,4950296 | 16,9099215 | 0,9163277 | 2,1937154 | 36,8460524 | 15,3866353 | 16,7883590 | 0,9165062 | 2,1947382 |
| 37,1435313 | 15,4988993 | 16,9470586 | 0,9145480 | 2,1917391 | 37,1517465 | 15,5088925 | 16,9291657 | 0,9161049 | 2,1945409 |
| 37,1009126 | 15,4891507 | 16,9052282 | 0,9162343 | 2,1946413 | 37,1333118 | 15,4940933 | 16,9257901 | 0,9154133 | 2,1938894 |
| 37,0894953 | 15,4724487 | 16,9141670 | 0,9147627 | 2,1928065 | 37,2244966 | 15,5338507 | 16,9645941 | 0,9156630 | 2,1942462 |
| 37,0054542 | 15,4539971 | 16,8665363 | 0,9162520 | 2,1940162 | 37,1260016 | 15,5092348 | 16,9245165 | 0,9163768 | 2,1936226 |
| 36,8003161 | 15,3609373 | 16,7876867 | 0,9150121 | 2,1921017 | 37,0377896 | 15,4677113 | 16,8592145 | 0,9174633 | 2,1968870 |
| 37,0738310 | 15,4848377 | 16,8988553 | 0,9163246 | 2,1938664 | 37,2289369 | 15,5314167 | 16,9739747 | 0,9150135 | 2,1932952 |
| 37,1022470 | 15,4873420 | 16,9041092 | 0,9161880 | 2,1948655 | 37,0562391 | 15,4748687 | 16,8855998 | 0,9164536 | 2,1945468 |
| 37,0403859 | 15,4713583 | 16,8962866 | 0,9156662 | 2,1922205 | 36,9104345 | 15,4144666 | 16,8134849 | 0,9167919 | 2,1952876 |
| 37,1341677 | 15,4936425 | 16,9324474 | 0,9150268 | 2,1930774 | 37,3282188 | 15,5734179 | 17,0159126 | 0,9152267 | 2,1937242 |

| | Ponto 07 | | | | | : | Ponto 08 | С. <u>С</u> | | | |
|---|------------|------------|------------|-----------|-----------|---|------------|-------------|------------|-----------|-----------|
| | 208/204 | 207/204 | 206/204 | 207/206 | 208/206 | | 208/204 | 207/204 | 206/204 | 207/206 | 208/206 |
| | 37,0901900 | 15,4787407 | 16,9357431 | 0,9139688 | 2,1900539 | | 36,9162539 | 15,5120990 | 17,1501815 | 0,9064360 | 2,1618360 |
| | 37,3045418 | 15,5787682 | 17,0383782 | 0,9143340 | 2,1894421 | | 36,7723089 | 15,4719506 | 17,0747418 | 0,9081351 | 2,1630996 |
| | 37,1562601 | 15,5153344 | 16,9603812 | 0,9147987 | 2,1907680 | | 36,6255450 | 15,3995068 | 17,0290475 | 0,9063283 | 2,1603506 |
| | 37,2993544 | 15,5607054 | 17,0036732 | 0,9151379 | 2,1936057 | | 36,6897274 | 15,4314777 | 17,0350271 | 0,9078936 | 2,1633675 |
| | 36,9002995 | 15,4087936 | 16,8228129 | 0,9159463 | 2,1934679 | | 36,5861597 | 15,3877930 | 17,0104250 | 0,9066425 | 2,1604342 |
| | 37,1257669 | 15,5145078 | 16,9381080 | 0,9159528 | 2,1918485 | 1 | 36,7476694 | 15,4579202 | 17,0756329 | 0,9072603 | 2,1615326 |
| | 37,3707973 | 15,6101933 | 17,0685530 | 0,9145587 | 2,1894532 | | 36,6741416 | 15,4291704 | 17,0274481 | 0,9081674 | 2,1634291 |
| | 37,0515776 | 15,4732567 | 16,9215421 | 0,9144117 | 2,1896100 | | 36,5307099 | 15,3704565 | 16,9688209 | 0,9078709 | 2,1625511 |
| | 37,1244743 | 15,5104719 | 16,9438098 | 0,9154064 | 2,1910346 | | 36,5247622 | 15,3551648 | 16,9732639 | 0,9067232 | 2,1616209 |
| | 37,2267540 | 15,5548206 | 16,9853479 | 0,9157787 | 2,1916981 | | 36,5421804 | 15,3735479 | 16,9817789 | 0,9073509 | 2,1615470 |
| | 36,9772335 | 15,4434400 | 16,8582767 | 0,9160747 | 2,1934172 | | 36,3451707 | 15,2842483 | 16,8809982 | 0,9075267 | 2,1629719 |
| | 37,1737063 | 15,5304514 | 16,9300727 | 0,9173293 | 2,1957204 | | 36,6144608 | 15,4129345 | 17,0225356 | 0,9074738 | 2,1605386 |
| | 37,1394776 | 15,5040709 | 16,9356345 | 0,9154703 | 2,1929782 | | 36,5620925 | 15,3682435 | 16,9713387 | 0,9076030 | 2,1640842 |
| | 36,6899549 | 15,3284867 | 16,7615569 | 0,9145026 | 2,1889348 | | 36,7440227 | 15,4502618 | 17,0664597 | 0,9073038 | 2,1625031 |
| | 37,2635668 | 15,5950343 | 16,9872926 | 0,9180412 | 2,1936142 | 1 | 36,6281881 | 15,4117923 | 16,9981589 | 0,9087271 | 2,1645125 |
| | 37,4233579 | 15,6321197 | 17,1028657 | 0,9140059 | 2,1881338 | | 36,5107957 | 15,3705389 | 16,9564195 | 0,9085497 | 2,1629832 |
| | 37,1066737 | 15,5112674 | 16,9023285 | 0,9177000 | 2,1953587 | | 36,5268093 | 15,3635263 | 16,9696312 | 0,9074160 | 2,1622144 |
| | 37,3222425 | 15,5930304 | 17,0141040 | 0,9164767 | 2,1936061 | | 36,7897554 | 15,4796396 | 17,0909645 | 0,9077129 | 2,1620318 |
| | 37,2111160 | 15,5488032 | 16,9832562 | 0,9155372 | 2,1910472 | | 36,6416291 | 15,4167341 | 17,0139049 | 0,9081658 | 2,1632635 |
| 1 | 37,2378298 | 15,5458282 | 16,9992438 | 0,9145012 | 2,1905580 | | 36,6109178 | 15,3979926 | 17,0263297 | 0,9063856 | 2,1598380 |

| Anexo | 6 | Continua | ção |
|-------|---|----------|-----|
|-------|---|----------|-----|

| | Ponto 09 | | | | | Ponto 10 | | | | |
|---|------------|------------|------------|-----------|-----------|------------|------------|------------|-----------|-----------|
| | 208/204 | 207/204 | 206/204 | 207/206 | 208/206 | 208/204 | 207/204 | 206/204 | 207/206 | 208/206 |
| | 36,8351672 | 15,4814733 | 17,1144746 | 0,9065551 | 2,1616711 | 36,8938029 | 15,5080450 | 17,1217552 | 0,9077252 | 2,1641787 |
| | 36,9834717 | 15,5455201 | 17,1852425 | 0,9065156 | 2,1612712 | 36,8530912 | 15,4965206 | 17,1281615 | 0,9067037 | 2,1609616 |
| | 36,6951613 | 15,4363951 | 17,0494934 | 0,9074019 | 2,1618153 | 36,9300351 | 15,5329686 | 17,1597179 | 0,9071483 | 2,1614182 |
| | 36,4489304 | 15,3239316 | 16,9388533 | 0,9067377 | 2,1615972 | 36,5500728 | 15,3714626 | 16,9807769 | 0,9072817 | 2,1621448 |
| | 36,3913745 | 15,2996633 | 16,9090891 | 0,9069137 | 2,1620548 | 36,7281841 | 15,4414112 | 17,0758018 | 0,9062785 | 2,1603628 |
| | 36,7928716 | 15,4802483 | 17,1016541 | 0,9071728 | 2,1608363 | 36,7496422 | 15,4651315 | 17,0417238 | 0,9095184 | 2,1660374 |
| | 36,6889523 | 15,4395846 | 17,0280771 | 0,9087487 | 2,1642226 | 36,5367200 | 15,3663695 | 16,9576828 | 0,9082337 | 2,1643569 |
| | 36,6025106 | 15,4024417 | 16,9937018 | 0,9084154 | 2,1635715 | 36,4069350 | 15,3210336 | 16,9236524 | 0,9073920 | 2,1610815 |
| | 36,3169299 | 15,2786290 | 16,8537256 | 0,9086819 | 2,1648573 | 36,5787280 | 15,3958494 | 16,9856515 | 0,9084619 | 2,1632090 |
| | 36,7673034 | 15,4470822 | 17,0772916 | 0,9065324 | 2,1624752 | 36,5593476 | 15,3895375 | 16,9806377 | 0,9083602 | 2,1627124 |
| | 36,6555871 | 15,4283679 | 17,0066289 | 0,9092484 | 2,1650336 | 36,4698103 | 15,3244231 | 16,9402050 | 0,9066934 | 2,1626613 |
| | 36,5186415 | 15,3614092 | 16,9488965 | 0,9084171 | 2,1644285 | 36,6813905 | 15,4131431 | 17,0476478 | 0,9061294 | 2,1612414 |
| | 36,6586039 | 15,3959338 | 17,0360485 | 0,9057392 | 2,1613971 | 36,6567702 | 15,4237228 | 16,9941360 | 0,9096518 | 2,1667275 |
| | 36,6850622 | 15,4381636 | 17,0188167 | 0,9091666 | 2,1651942 | 36,7340791 | 15,4559800 | 17,0504817 | 0,9085042 | 2,1639839 |
| | 36,6459388 | 15,4198708 | 17,0080731 | 0,9086674 | 2,1642753 | 36,5990597 | 15,3943394 | 16,9988005 | 0,9076593 | 2,1627051 |
| - | 36,6400374 | 15,4192406 | 17,0279451 | 0,9075538 | 2,1613496 | 36,7075104 | 15,4392075 | 17,0567391 | 0,9071766 | 2,1616068 |
| | 36,8371853 | 15,4774183 | 17,1056525 | 0,9067911 | 2,1629273 | 36,6931116 | 15,4375163 | 17,0294907 | 0,9085500 | 2,1642851 |
| | 36,7965412 | 15,4862650 | 17,0728007 | 0,9090835 | 2,1647785 | 36,4987215 | 15,3616052 | 16,9436266 | 0,9087155 | 2,1639325 |
| | 36,6770410 | 15,4172406 | 17,0213033 | 0,9077951 | 2,1643973 | 36,9155178 | 15,5351371 | 17,1559825 | 0,9074759 | 2,1610471 |
| | 36,6600298 | 15,4202509 | 16,9908791 | 0,9096232 | 2,1673443 | 36,7425900 | 15,4633445 | 17,0647981 | 0,9081648 | 2,1626334 |

Anexo 6 – Continuação

Anexo 6 – Continuação

| Ponto 11 | | | | | | Ponto 12 | | | | |
|------------|------------|------------|-----------|-----------|---|------------|------------|------------|-----------|-----------|
| 208/204 | 207/204 | 206/204 | 207/206 | 208/206 | | 208/204 | 207/204 | 206/204 | 207/206 | 208/206 |
| 36,5248286 | 15,3520783 | 16,9635951 | 0,9070647 | 2,1619858 | | 36,8546344 | 15,4874216 | 17,1384885 | 0,9056150 | 2,1597236 |
| 36,6506199 | 15,4128665 | 17,0456112 | 0,9062229 | 2,1618564 | | 36,7163841 | 15,4433350 | 17,0905254 | 0,9055993 | 2,1577692 |
| 36,3146263 | 15,4577672 | 17,0620901 | 0,9079822 | 2,1631669 | | 36,7366291 | 15,4473787 | 17,0819196 | 0,9063006 | 2,1600707 |
| 36,6378468 | 15,4146236 | 17,0122146 | 0,9081325 | 2,1632591 | | 36,3030460 | 15,2696798 | 16,8693895 | 0,9072917 | 2,1619781 |
| 36,6419062 | 15,4225282 | 17,0310074 | 0,9075824 | 2,1610634 | | 36,3144178 | 15,2624550 | 16,8710768 | 0,9067687 | 2,1624357 |
| 36,7456986 | 15,2688789 | 16,8789949 | 0,9067199 | 2,1614131 | | 36,1336865 | 15,2073016 | 16,7990043 | 0,9074142 | 2,1610772 |
| 36,5724697 | 15,4031745 | 16,9749920 | 0,9094751 | 2,1642241 | | 36,7003013 | 15,4326572 | 17,0555927 | 0,9068521 | 2,1613298 |
| 36,4191239 | 15,3348248 | 16,9322363 | 0,9075915 | 2,1606879 | | 36,3048540 | 15,2738276 | 16,8668819 | 0,9076761 | 2,1624140 |
| 36,3919502 | 15,2964831 | 16,8985680 | 0,9072975 | 2,1634625 | | 36,7015459 | 15,4389756 | 17,0318171 | 0,9085102 | 2,1644817 |
| 36,6565145 | 15,4195719 | 17,0271759 | 0,9076150 | 2,1624228 | | 36,5703266 | 15,3869756 | 16,9747242 | 0,9085296 | 2,1641319 |
| 36,4197072 | 15,3275873 | 16,9131448 | 0,9083541 | 2,1632113 | ļ | 36,4359230 | 15,3255809 | 16,9069027 | 0,9085751 | 2,1649912 |
| 36,4158144 | 15,3089643 | 16,9155050 | 0,9071178 | 2,1626718 | | 36,3940822 | 15,3082281 | 16,9077367 | 0,9074970 | 2,1623924 |
| 36,7585269 | 15,4648462 | 17,0692300 | 0,9080140 | 2,1629999 | | 36,3531202 | 15,2865526 | 16,8871319 | 0,9073294 | 2,1626439 |
| 36,7931855 | 15,4776277 | 17,0859366 | 0,9078655 | 2,1628829 | | 36,5114085 | 15,3560299 | 16,9522551 | 0,9079151 | 2,1635617 |
| 36,7253068 | 15,4557754 | 17,0500112 | 0,9085176 | 2,1635272 | | 36,4689140 | 15,3438351 | 16,9266437 | 0,9085846 | 2,1643760 |
| 36,7026997 | 15,4372587 | 17,0509684 | 0,9073732 | 2,1620693 | | 36,5682046 | 15,3764119 | 16,9742469 | 0,9079293 | 2,1640682 |
| 36,5644535 | 15,3746901 | 16,9864845 | 0,9071634 | 2,1622553 | | 36,7500779 | 15,4451072 | 17,0568037 | 0,9075211 | 2,1641093 |
| 36,6598394 | 15,4253470 | 17,0156136 | 0,9085825 | 2,1641186 | | 36,6474536 | 15,4268746 | 17,0239331 | 0,9082221 | 2,1623076 |
| 36,5583433 | 15,3888856 | 16,9857038 | 0,9080466 | 2,1619948 | | 36,6957827 | 15,4288823 | 17,0566319 | 0,9065733 | 2,1609289 |
| 36,5499438 | 15,3725210 | 16,9936144 | 0,9066487 | 2,1604706 | | 36,6556971 | 15,4156803 | 17,0384100 | 0,9067778 | 2,1609198 |
| Ponto 13 | | | | | Ponto 14 | | | | |
|------------|------------|------------|-----------|-----------|------------|------------|------------|-----------|-----------|
| 208/204 | 207/204 | 206/204 | 207/206 | 208/206 | 208/204 | 207/204 | 206/204 | 207/206 | 208/206 |
| 36,8967727 | 15,5262055 | 17,1506696 | 0,9072373 | 2,1606305 | 35,3180714 | 14,8146727 | 16,2892234 | 0,9119881 | 2,1797115 |
| 36,8498488 | 15,4954871 | 17,1414235 | 0,9059310 | 2,1590655 | 35,2819764 | 14,7945472 | 16,3092935 | 0,9096069 | 2,1747469 |
| 36,6198541 | 15,3951236 | 17,0092063 | 0,9071421 | 2,1625852 | 35,7577007 | 14,9897481 | 16,5075143 | 0,9104184 | 2,1770999 |
| 36,5564846 | 15,3701447 | 16,9899977 | 0,9067039 | 2,1613272 | 35,1593876 | 14,7627643 | 16,2698236 | 0,9098812 | 2,1725480 |
| 36,7999000 | 15,4858972 | 17,0946465 | 0,9078827 | 2,1621537 | 34,9903825 | 14,6935366 | 16,1569239 | 0,9120241 | 2,1775139 |
| 36,6187579 | 15,4145773 | 17,0141760 | 0,9080235 | 2,1618759 | 35,7543458 | 14,9986797 | 16,5140479 | 0,9105970 | 2,1760166 |
| 36,5465287 | 15,3738512 | 16,9823166 | 0,9073397 | 2,1617348 | 36,3808460 | 15,2879888 | 16,7741335 | 0,9136200 | 2,1791728 |
| 36,6441596 | 15,4308620 | 17,0124806 | 0,9090785 | 2,1635979 | 36,0310853 | 15,1151275 | 16,6422870 | 0,9105152 | 2,1756404 |
| 36,8515814 | 15,5007767 | 17,1166400 | 0,9075733 | 2,1623569 | 35,9615721 | 15,1240653 | 16,5817404 | 0,9144326 | 2,1795280 |
| 36,5192202 | 15,3699193 | 16,9658685 | 0,9079994 | 2,1622537 | 36,1856054 | 15,2080442 | 16,7215817 | 0,9117237 | 2,1744119 |
| 36,5966539 | 15,3946803 | 17,0122124 | 0,9069532 | 2,1608232 | 36,3106693 | 15,2402384 | 16,7405516 | 0,9126101 | 2,1794150 |
| 36,9432170 | 15,5374457 | 17,1486488 | 0,9080052 | 2,1636150 | 35,8115285 | 15,0206074 | 16,5371949 | 0,9106374 | 2,1763883 |
| 36,4609232 | 15,3307532 | 16,9490119 | 0,9065910 | 2,1609872 | 36,1213739 | 15,1426114 | 16,6788483 | 0,9101473 | 2,1762213 |
| 36,5818582 | 15,3905058 | 17,0046696 | 0,9071145 | 2,1609257 | 36,0645028 | 15,1267866 | 16,6126244 | 0,9128718 | 2,1816284 |
| 36,8579543 | 15,5043720 | 17,1214927 | 0,9075235 | 2,1621061 | 36,3507920 | 15,2559702 | 16,7697178 | 0,9119430 | 2,1779550 |
| 36,4775948 | 15,3463891 | 16,9277991 | 0,9086735 | 2,1647412 | 36,4800541 | 15,3006098 | 16,8581138 | 0,9097538 | 2,1740184 |
| 36,5171528 | 15,3657333 | 16,9622889 | 0,9079456 | 2,1625966 | 36,3853671 | 15,2863141 | 16,7835934 | 0,9129969 | 2,1781907 |
| 36,5005048 | 15,3545911 | 16,9548977 | 0,9076861 | 2,1625706 | 36,4271494 | 15,2816873 | 16,8389177 | 0,9096758 | 2,1733858 |
| 36,8089655 | 15,4959947 | 17,0929946 | 0,9085661 | 2,1629005 | 36,7350452 | 15,4121120 | 16,9681005 | 0,9103805 | 2,1747610 |
| 36,7456954 | 15,4557534 | 17,0542197 | 0,9082887 | 2,1641853 | 36,3757120 | 15,2411665 | 16,7727753 | 0,9108862 | 2,1790449 |

Anexo 6 – Continuação

| | | | SCL-1 | | | , , , , , , , , , , , , , , , , , , , |
|-----------|-----------|-----------|-----------|-----------|-----------|---------------------------------------|
| Ponto 1 | Ponto 2 | Ponto 3 | Ponto 4 | Ponto 5 | Ponto 6 | Ponto 7 |
| 0,2176773 | 0,2946794 | 0,1631817 | 0,1617603 | 0,1607181 | 0,1580782 | 0,1637650 |
| 0,1667370 | 0,1623423 | 0,1626667 | 0,1572180 | 0,1585559 | 0,1572052 | 0,1573447 |
| 0,1628224 | 0,1585415 | 0,1607628 | 0,1605550 | 0,1583443 | 0,1576630 | 0,4047451 |
| 0,1617764 | 0,1585363 | 0,1602615 | 0,1571566 | 0,1561387 | 0,1562379 | 0,2399714 |
| 0,1670830 | 0,1611410 | 0,1584532 | 0,1569557 | 0,1569191 | 0,1557323 | 0,1542822 |
| 0,1547336 | 0,1548920 | 0,1620060 | 0,1566810 | 0,1553577 | 0,1551453 | 0,1498871 |
| 0,1572834 | 0,1548940 | 0,1577230 | 0,1564152 | 0,1529046 | 0,1576052 | 0,1550822 |
| 0,1551440 | 0,1539649 | 0,1584001 | 0,1578671 | 0,1555789 | 0,1546918 | 0,1518986 |
| 0,1606192 | 0,1564490 | 0,1581222 | 0,1578633 | 0,1551006 | 0,1692941 | 0,1479540 |
| 0,1590665 | 0,1576561 | 0,1577395 | 0,1579232 | 0,1540773 | 0,1580345 | 0,1478615 |
| 0,1597574 | 0,1569449 | 0,1610539 | 0,1649440 | 0,1542688 | 0,1634190 | 0,1511552 |
| 0,1590970 | 0,1555256 | 0,1682021 | 0,1946455 | 0,1550688 | 0,2551371 | 0,1540790 |
| 0,1597683 | 0,1574002 | 0,1806647 | 0,2131284 | 0,1551324 | 0,3058916 | 0,1498402 |
| 0,1619805 | 0,1580634 | 0,2096882 | 0,2588235 | 0,1560273 | 0,2931131 | 0,1506452 |
| 0,1599071 | 0,1589818 | 0,2480287 | 0,3157639 | 0,1620587 | 0,4678896 | 0,1516866 |
| | 0,1655867 | 0,2983348 | | | | |
| | 0,1694248 | | | | | |
| | 0,1882455 | | | | | |
| - | 0,2005293 | | | | | |
| | 0,2114848 | | | | | |

Anexo 7 – Razões ²⁰⁷Pb/²⁰⁶Pb medidas na amostra de titanita.



| Anexo | 8 | – Razões | ²⁰⁷ Pb/ ²⁰ | ⁰⁶ Pb | medidas n | a amostra | de | monazita | PAP-3 | 3. |
|-------|---|----------|----------------------------------|------------------|-----------|-----------|----|----------|-------|----|
|-------|---|----------|----------------------------------|------------------|-----------|-----------|----|----------|-------|----|

| PAP-3 | | | | | | |
|-----------|-----------|-----------|-----------|--|--|--|
| Ponto 1 | Ponto 2 | Po | nto 3 | | | |
| 0,1009618 | 0,0740852 | 0,0768405 | 0,0616217 | | | |
| 0,0918294 | 0,0733715 | 0,0733426 | 0,0621492 | | | |
| 0,0843513 | 0,0730255 | 0,0735995 | 0,0616533 | | | |
| 0,0824049 | 0,0737594 | 0,0722164 | 0,0614534 | | | |
| 0,0783533 | 0,0740058 | 0,0722009 | 0,0617440 | | | |
| 0,0775444 | 0,0731489 | 0,0706577 | 0,0621872 | | | |
| 0,0776833 | 0,0735275 | 0,0716172 | 0,0624379 | | | |
| 0,0764305 | 0,0731493 | 0,0705981 | 0,0620521 | | | |
| 0,0758669 | 0,0741747 | 0,0701679 | 0,0635471 | | | |
| 0,0740117 | 0,0735324 | 0,0703886 | 0,0645177 | | | |
| 0,0739443 | 0,0735686 | 0,0700389 | 0,0632327 | | | |
| 0,0741375 | 0,0728229 | 0,0699909 | 0,0648738 | | | |
| 0,1939776 | 0,0723200 | 0,0697392 | 0,0643161 | | | |
| 0,0733439 | 0,0730716 | 0,0705487 | 0,0659563 | | | |
| 0,0739121 | 0,0721828 | 0,0694419 | 0,0652624 | | | |
| 0,0746113 | 0,0724329 | 0,0699449 | 0,0693051 | | | |
| 0,0786710 | 0,0726671 | 0,0686649 | 0,0732477 | | | |
| 0,0730589 | 0,0718037 | 0,0690168 | 0,0755965 | | | |
| 0,0723814 | 0,0722877 | 0,0679910 | 0,0779413 | | | |
| 0,0725282 | 0,0717635 | 0,0669670 | 0,0744419 | | | |
| 0,0734856 | 0,0713640 | 0,0643595 | 0,0892386 | | | |
| 0,0730054 | 0,0695415 | 0,0627719 | 0,0918245 | | | |
| 0,0712321 | 0,0687633 | 0,0620211 | 0,1090854 | | | |
| 0,0731274 | 0,0676926 | | | | | |
| 0,0721678 | 0,0667432 | | | | | |
| 0,0724487 | 0,0660138 | | | | | |
| 0,0726059 | 0,0656988 | | | | | |
| 0,0726576 | 0,0644529 | | | | | |
| 0,0727779 | 0,0648443 | | | | | |
| 0,0721322 | 0,0649473 | <u></u> | | | | |



Anexo 9 – Razões ²⁰⁷Pb/²⁰⁶Pb medidas na amostra de monazita QF-1.

0,1032531 0,2176548 0,1036715 0,2734942 0,1060949 0,3113949 0,1016762 0,2830075 0,1026929 0,3327701 0,1004663 0,4109553

| | QF-1 | |
|-----------|-----------|-----------|
| Pon | to 1 | Ponto 2 |
| 0.2653966 | 0.0991247 | 0.1017258 |
| 0.1907621 | 0.0978700 | 0.0953541 |
| 0,1533094 | 0,0991341 | 0,0928179 |
| 0,1319602 | 0,0968850 | 0,0914056 |
| 0,1398603 | 0,0964443 | 0,0890089 |
| 0,1234611 | 0,0982844 | 0,0892926 |
| 0,1693634 | 0,0977409 | 0,0883443 |
| 0,1189231 | 0,0955807 | 0,0873808 |
| 0,1179482 | 0,0970730 | 0,0866218 |
| 0,1245865 | 0,0987845 | 0,0859447 |
| 0,1104464 | 0,0949903 | 0,0855223 |
| 0,1175366 | 0,0984817 | 0,0921662 |
| 0,1139446 | 0,0974885 | 0,1035560 |
| 0,1138649 | 0,0956512 | 0,1087913 |
| 0,1164331 | 0,0979252 | 0,1280503 |
| 0,1150262 | 0,0939232 | 0,1581233 |
| 0,1113465 | 0,0954602 | 0,2127833 |
| 0,1063769 | 0,0918465 | 0,1858764 |
| 0,1151994 | 0,0853698 | 0,2165407 |
| 0,1081441 | 0,0869172 | 0,2501486 |
| 0,1095955 | 0,0874674 | |
| 0,1053112 | 0,0851156 | |
| 0,1081739 | 0,1044595 | |
| 0,1076611 | 0,1024645 | |
| 0,1075052 | 0,1249921 | |
| 0,1089966 | 0,1490170 | |
| 0,1046487 | 0,1513698 | |
| 0,1054873 | 0,1786893 | |
| 0,1086031 | 0,1620311 | |
| 0,0991307 | 0,1931837 | |
| 0,1019391 | 0,1884866 | |

Anexos

0,4857372



ţ

| Ponto | ldade (Ma) | (+/-) | Razões |
|-------|------------|-------|--------|
| 1 | 1117 | 79 | 5 |
| 2 | 1091 | 37 | 5 |
| 3 | 1015 | 44 | 5 |
| 4 | 1124 | 66 | 5 |
| 5 | 1130 | 44 | 5 |
| 6 | 1087 | 66 | 5 |
| 7 | 1156 | 62 | 5 |
| 8 | 1107 | 30 | 5 |
| 9 | 1094 | 84 | 5 |
| 10 | 1033 | 69 | 5 |
| 11 | 1103 | 49 | 5 |
| 12 | 1085 | 38 | 5 |
| 13 | 1130 | 9 | 5 |
| 14 | 1145 | 48 | 5 |
| 15 | 1126 | 27 | 5 |
| 16 | 1099 | 30 | 5 |
| 17 | 1112 | 32 | 5 |
| 18 | 1077 | 42 | 5 |
| 19 | 1117 | 55 | 5 |
| 20 | 1182 | 39 | 5 |
| 21 | 1167 | 45 | 5 |
| 22 | 1143 | 41 | 5 |
| 23 | 1197 | 33 | 5 |
| 24 | 1151 | 61 | 5 |
| Média | 1116 | 47 | |

| Anexo 10 |) — Razões | ²⁰⁷ Pb/ ²⁰⁶ Pb | obtidas | no UQ-Z1 | por LA-l | CP-MS I | nonocoletor |
|----------|------------|--------------------------------------|----------|-------------|----------|---------|-------------|
| | | (Macha | do &Gaul | thier, 1996 |). | | |



Anexo 11 — Razões ²⁰⁷Pb/²⁰⁶Pb obtidas no UQ-Z1 por LA-ICP-MS monocoletor (Machado *et al.*, 1996).

| Ponto | ldade (Ma) | (+/-) | Razões |
|-------|------------|-------|--------|
| 1 | 1217 | 74 | 5 |
| 2 | 1162 | 41 | 5 |
| 3 | 1189 | 30 | 5 |
| 4 | 1171 | 50 | 5 |
| 5 | 1161 | 24 | 5 |
| 6 | 1143 | 39 | 5 |
| 7 | 1172 | 39 | 5 |
| 8 | 1087 | 37 | 5 |
| 9 | 1063 | 39 | 5 |
| 10 | 1160 | 52 | 5 |
| 11 | 1083 | 48 | 5 |
| 12 | 1206 | 105 | 5 |
| 13 | 1144 | 74 | 5 |
| 14 | 1193 | 78 | 5 |
| 15 | 1143 | 77 | 5 |
| 16 | 1059 | 49 | 5 |
| 17 | 1137 | 35 | 5 |
| 18 | 1128 | 87 | 5 |
| 19 | 1165 | 78 | 5 |
| Média | 1146 | 56 | |

Anexos

3



| Ponto | Idade (Ma) | (+/-) |
|-------|------------|-------|
| 1 | 1134 | 28 |
| 2 | 1131 | 27 |
| 3 | 1146 | 26 |
| 4 | 1157 | 37 |
| 5 | 1167 | 29 |
| 6 | 1148 | 27 |
| 7 | 1133 | 31 |
| 8 | 1121 | 50 |
| 9 | 1139 | 36 |
| 10 | 1152 | 26 |
| 11 | 1136 | 33 |
| 12 | 1134 | 31 |
| 13 | 1103 | 33 |
| 14 | 1135 | 30 |
| | | |
| Média | 1138 | 32 |

Anexo 12 – Razões ²⁰⁷Pb/²⁰⁶Pb obtidas no UQ-Z1 por SHRIMP.