

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

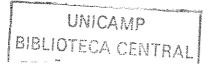
ALEXANDRE MARCOS DA SILVA AMANTE
Dissertação de Mestrado

Este exemplar corresponde corredação final da tese defendida por Clexandre M. Silva Cimante e aprovada pela Comissão Julgadora em 28/08/12002

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.

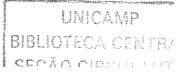
Orientador: Prof. Dr. Alfonso Schrank

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: 23 / 06 / 2002

PRESIDENTE: Prof. Dr. Alfonso Schrank

EXAMINADORES:

Prof. Dr. Alfonso Schrank

Prof. Dra. Jacinta Enzweiler

Prof. Dr. Elton Luiz Dantas

Campinas, 28 de junto

A SECURITION OF THE PROPERTY O
UPIDADE RC
NO LHAMADA III/nicomy
- All Salandar Languer Comment
EX EX
TOMEO BC/ 64016
PROC. 16-1-0086-05
I CO DA
PRECO
DATA 01/0 6 /05
Ne CPD
The state of the s

Bibid: 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).

Α	0	m	eu	fil	hc

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 avaliados 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 alcançados 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 ± 34 (2s). This number is close to the value used as reference (1143 Ma ± 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

In	trodução	1
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
II. Ma	ateriais 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	esultados 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	onclusões	71
Referênc	ias 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	Esquema típico de uma câmara de amostra, adaptado	
	a partir de Potts (1993).	24
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	
J	de Rehkamper et al. (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 ²⁰⁸ Pb ^{/204} Pb no NBS 610	
	com ID-TIMS e LA-ICP-MC-MS.	50
Ū	Comparação das razões ²⁰⁷ Pb ^{/204} Pb no NBS 610 com ID-TIMS e LA-ICP-MC-MS.	50
Figura 3.1.b.	Comparação das razões ²⁰⁶ Pb ^{/204} Pb 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	- 0
	com ID-TIMS e LA-ICP-MC-MS.	52
Figura 3.2	Média dos pontos analisados no UQ-Z1 por LA-ICP-MC-MS,	54
Figura 3.3	comparado com a idade de referência calculada por ID-TIMS. Média dos pontos analisados no UQ-Z1 por LA-ICP-MS monocoletor,	34
1 19414 0.0	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		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.

l. 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).



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



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





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

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

Nuclídeo	Nuclideo	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	

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:

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

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

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

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

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).

$$^{238}_{92}U \rightarrow ^{4}_{2}He + ^{234}_{90}Th$$
 Equação 1.4

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:

$$h \nu = E_u - E_1$$
 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,

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



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.

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

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

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 Ca₅(PO₄)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 / Pt
Granito (baixo Ca)	3,0	17	19	5,7	0,16
Granito (alto Ca)	3,0	8,5	15	2,8	0,20
Gabro	8,0	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.d	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 Zr⁴⁺ 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.

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

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

Introdução



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

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;

 $\lambda_1,~\lambda_2,~\lambda_3,~s\tilde{a}o$ as constantes de decaimento de $^{238}\text{U},~^{235}\text{U}$ e $^{232}\text{Th},$ 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.

$$t_{206} = \frac{1}{\lambda_1} \ln \left(\frac{^{206}Pb/^{204}Pb - \left(^{206}Pb/^{204}Pb\right)}{^{238}U/^{204}Pb} + 1 \right)$$
 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 207 Pb – 206 Pb. A razão 207 Pb/ 206 Pb 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 $^{206}Pb^* = ^{238}U(e^{\lambda_1 t}-1)$

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

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

$$\left({^{207}Pb} \middle/ {^{206}Pb} \right)^{\! \star} = {^{235}}U \middle/ {^{238}}U \Big(\lambda_2 / \lambda_1 \Big)$$
 Equação 1.22

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



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

t (10 ⁹ anos)	²⁰⁷ Pb/ ²⁰⁶ Pb	∆ (p/ 0,2 Ga)	t (10 ⁹ anos)	²⁰⁷ Pb/ ²⁰⁸ Pb	Δ (p/ 0,2 Ga)
	<u> </u>	·····			
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

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:

$$\frac{\Delta \binom{207}{Pb} \binom{204}{204} \binom{20}{Pb}}{\Delta \binom{206}{204} \binom{20}{Pb}} = \frac{1(e^{\lambda_2 l} - 1)}{137,88(e^{\lambda_1 l} - 1)}$$
 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.

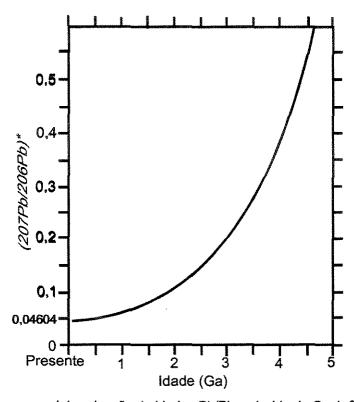


Figura 1.1 – Curva para determinação de idades Pb/Pb, extraído de Geyh & Schleicher (1990).

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 raio 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.

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

ldade (Ga)	Razão ²⁰⁶ Pb/ ²³⁸ U	Razão ²⁰⁷ Pb/ ²³⁵ U	
0,0	0,00000	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	



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).

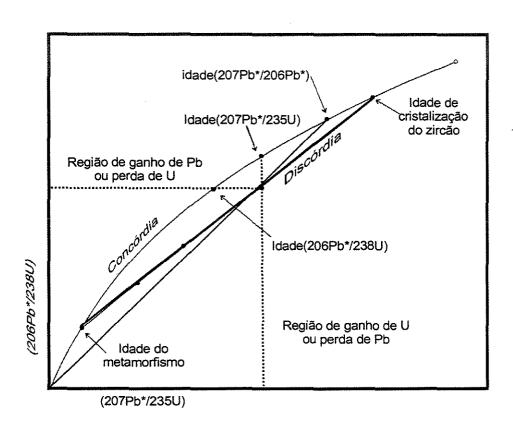


Figura 1.2 – Diagrama concórdia e curva de discórdia, extraído de Wetherill, (1956).

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

20



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 quantidades 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



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 Iônica 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



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

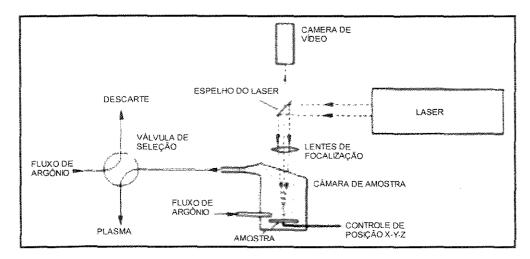


Figura 1.3 - Esquema típico de uma câmara de amostra, adaptado a partir de Potts (1993).

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).



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 préselecionados 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 varredura multicanal ou "multi-channel scanning" (Perkins & Pearce, 1995).

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.

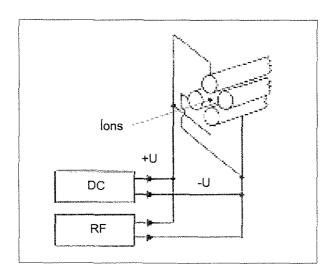


Figura 1.4 - Esquema típico de um quadrupolo, extraído de Jarvis (1997).

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.

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

Limites de Detecção (ppb)		
Não englicados		
Não analisados		
0,01 – 0,1		
0,1 - 10		
> 10		
0,0001		
0.001		
0,001		

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).

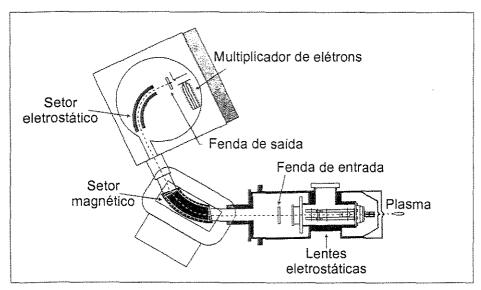


Figura 1.5 - ICP-MS monocoletor de alta resolução, Element Finnigan, adaptado a partir de GieBmann & Greb (1994).

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 ^{16O}. 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).

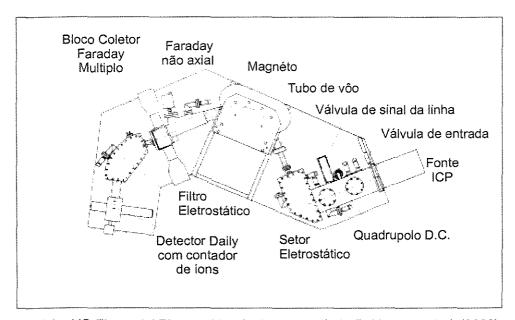


Figura 1.6 - VG Elemental Plasma 54, adaptado a partir de Rehkamper et al. (2000).

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).



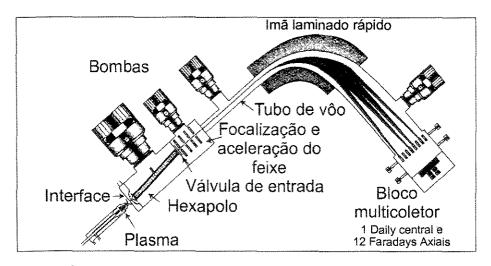


Figura 1.7 – ICP-MS multicoletor, Isoprobe da Micromass. Extraído de Poitrasson (2001).

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, conseqüentemente, 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.



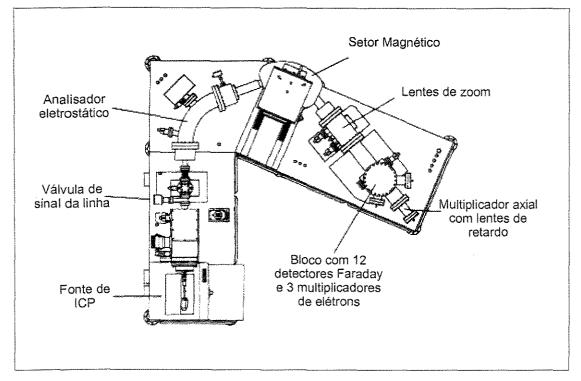


Figura 1.8 – Esquema típico de um instrumento Nu Plasma multicoletor, extraído de Rehkamper et al., (2000).

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 frequência 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.

$$CE_{amostra} = \frac{\left(\frac{Ile_{amostra}}{Ile_{padrão}}\right) x \left(Ce_{padrão}\right)}{\left(\frac{Ile.sti_{amostra}}{Ile.sti_{padrão}}\right) x \left(Ce.sti_{padrão}\right)}$$
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

Introdução



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



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).

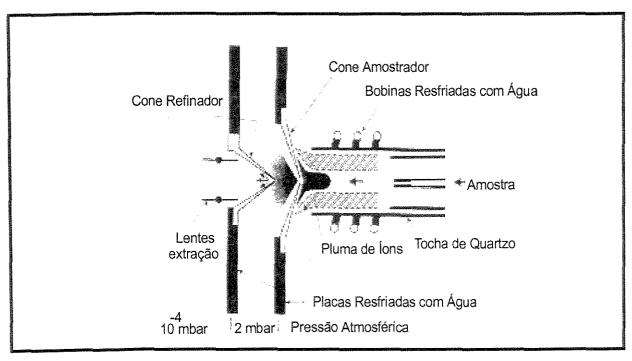


Figura 1.9 - Interface de um ICP-MS, adaptado a partir de Jarvis (1997).

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).

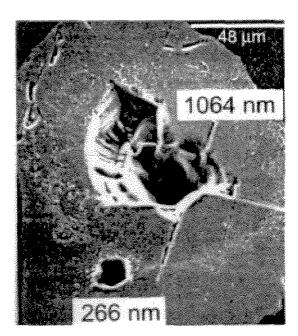


Figura 1.10 – Comparações entre diâmetros de lasers IR (1064 nm) e UV (266 nm). Fryer et al. (1995).

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.



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).

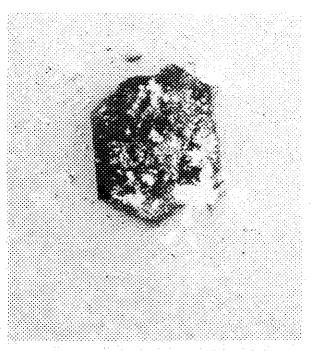


Figura 2.1 - Cristal de titanita, colado com resina epóxi.

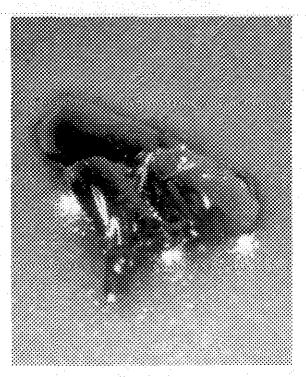


Figura 2.2 - Cristal de NBS 610, colado com resina epóxi.



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



Figura 2.4 - Cristal de monazita GF-1, colado com resine epóxi.



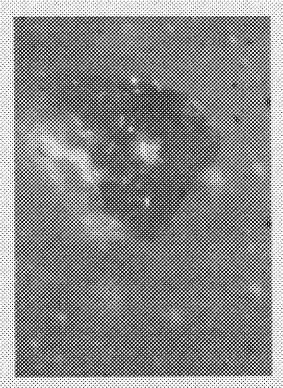


Figura 2.5 - Cristal de UQ-Z1, colado com resina epóxi.

Em cada ponto, foram analisadas as intensidades do ²⁰²Hg, ²⁰⁴Pb, ²⁰⁶Pb, ²⁰⁷Pb, ²⁰⁸Pb, ²⁰⁸TI, ²⁰⁸TI 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 tátio (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, fornece 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.



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.



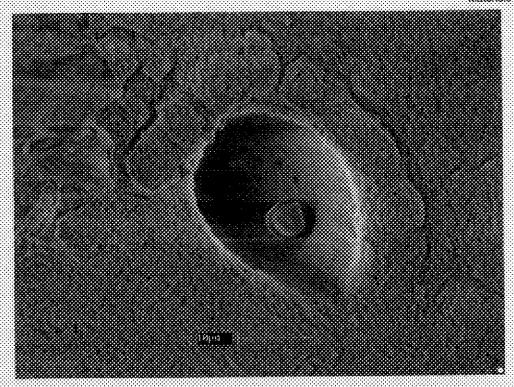


Figura 2.7 – Cratera no cristal do UQ-Z1 sem borda de eleção.

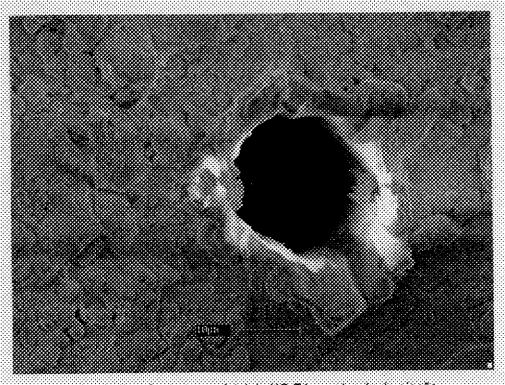


Figura 2.8 - Crafera no cristal do UQ-Z1 com borda de ejeção.



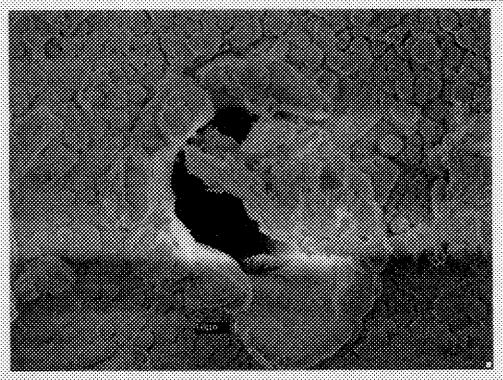


Figura 2.9 – Cretere no cristal do UQ-Z1 parcialmente recoberta pela borda de ejeção.

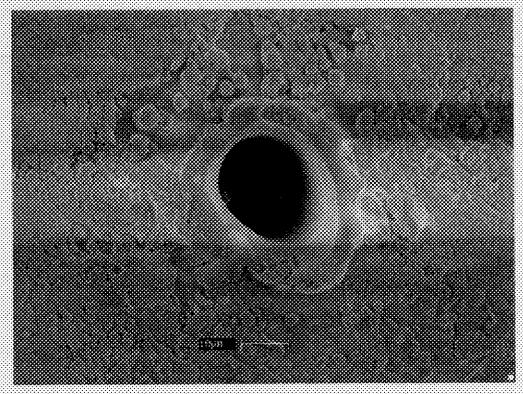


Figura 2.10 - Cratera no cristal de filanite.



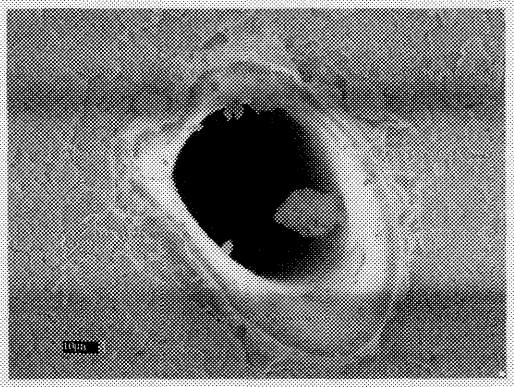


Figura 2.11 - Cratera no cristal de titanita.

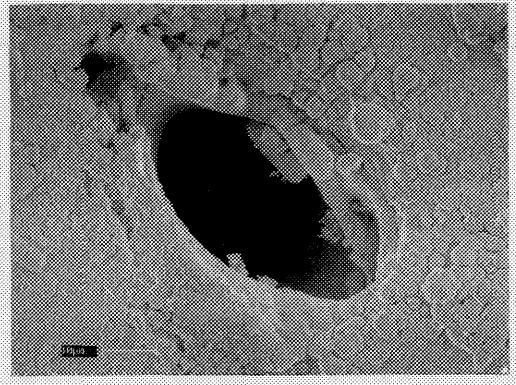


Figura 2.12 - Cratera no cristal de titanita.



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.



Tabela 3.1 - Razões isotópicas de Chumbo, medidas no NBS SRM 610 por LA-ICP-MC-MS.

01 37,2480± 0,1964 15,5265±0,0392 16,9476±0,0452 2,1949±0,0012 0,9162±0,0007 204,855 - 02 37,1805± 0,2160 15,5007±0,0576 16,8675±02105 2,1948±0,0012 0,9160±0,0008 204,850 - 03 37,2515±0,1154 15,5473±0,0453 16,9719±0,0553 2,1948±0,0016 0,9161±0,0009 204,854 - 04 37,3463±0,1550 15,5872±0,0635 17,0192±0,0717 2,1945±0,0018 0,9159±0,0010 204,854 - 05 37,0413±0,1301 15,4637±0,0556 16,8417±0,2035 2,1928±0,0010 0,9155±0,0008 204,859 - 06 37,1187±0,1752 15,4941±0,0721 16,9226±0,0870 2,1939±0,0021 0,9156±0,0009 204,859 - 07 37,1598±0,1699 15,5219±0,0721 16,9546±0,0802 2,1939±0,0021 0,9156±0,0009 204,859 - 08 36,6292±0,1261 15,4072±0,0522 17,0162±0,0587 2,1622±0,0013 0,9075±0,0001 205,000 0,4167636 09 36,6649±0,1582 15,4226±0,0625 17,0244±0,0763 2,1633±0,0018 0,9075±0,0010 205,000 0,4168238 10 36,6743±0,1502 15,4268±0,0628 17,02319±0,0713 2,1622±0,0011 0,9075±0,0001 205,000 0,4168238 11 36,5852±0,1365 15,3908±0,0597 16,9946±0,0713 2,1623±0,0011 0,9077±0,0008 205,000 0,4168498 12 36,5408±0,1941 15,3682±0,0793 16,975±0,0033 2,1623±0,0011 0,9077±0,0008 205,000 0,4168498 13 36,6997±0,1575 15,4270±0,0668 17,0353±0,0734 2,1622±0,0011 0,9077±0,0009 205,000 0,4168231 14 35,9942±0,4879 15,0977±0,2054 16,6964±0,2208 2,1769±0,0025 0,9113±0,0010 205,000 0,4169201 14 37,0558±0,1204 15,5560±0,0508 17,129±0,0574 2,1758±0,0014 0,9103±0,0010 205,000 0,4167131 10 37,0558±0,1204 15,5540±0,0508 17,129±0,0574 2,1758±0,0014 0,9103±0,0010 205,000 0,4167131 11 37,0018±0,1149 15,5420±0,0452 17,1001±0,0500 2,1758±0,0015 0,998±0,0008 205,000 0,4167127 12 36,956±0,1204 15,5540±0,0508 17,129±0,0574 2,1758±0,0015 0,998±0,0008 205,000 0,4168238 13 37,0534±0,1350 15,5540±0,0599 17,1266±0,0635 2,1748±0,0015 0,9998±0,0008 205,000 0,4168482 14 36,4758±0,3751 15,503±0,0639 17,058±0,0730 2,177±0,0018 0,9107±0,0006 205,000 0,4168683 14 36,4758±0,3751 15,503±0,0639 17,058±0,0730 2,177±0,0018 0,9998±0,0002 205,000 0,4168638 14 36,4758±0,3751 15,503±0,0639 17,058±0,0730 2,177±0,0018 0,9998±0,0002 205,000 0,4164197 Méd											
02 37,1805± 0,2160 15,5007±0,0576 16,8675±02105 2,1948±0,0012 0,916±0,0008 204,850 - 03 37,24515±0,1154 15,5473±0,0453 16,9719±0,0553 2,1949±0,0016 0,9161±0,0009 204,854 - 05 37,0413±0,1301 15,4637±0,0535 16,8417±0,2035 2,1948±0,0016 0,9159±0,0010 204,854 - 06 37,1187±0,1752 15,4941±0,0721 16,922±0,0870 2,1939±0,0021 0,9156±0,0009 204,859 - 07 37,1598±0,1699 15,5219±0,0721 16,922±0,0870 2,1939±0,0021 0,9156±0,0009 204,859 - 08 36,629±0,1261 15,4072±0,0522 17,0162±0,0587 2,1622±0,0013 0,9075±0,0007 205,000 0,4167636 09 36,6649±0,1582 15,4200±0,0652 17,024±0,0763 2,1632±0,0011 0,9078±0,0011 205,000 0,4162677 11 36,585±0,1365 15,3908±0,0597 16,9946±0,0613 2,1625±0,0011 0,9078±0,0010 205,000 0,4162677 11 36,585±0,1365 15,3908±0,0597 16,9946±0,0613 2,1625±0,0011 0,9078±0,0010 205,000 0,416247 12 36,5408±0,1941 15,3682±0,0793 16,9755±0,0933 2,1623±0,0019 0,9078±0,0010 205,000 0,416938 12 36,5408±0,1941 15,3682±0,0793 16,9755±0,0933 2,1623±0,0019 0,9078±0,0009 205,000 0,4169498 12 36,5408±0,1941 15,3682±0,0793 16,9755±0,0933 2,1623±0,0019 0,9078±0,0009 205,000 0,4169201 14 35,9942±0,4879 15,0977±0,2054 16,6164±0,2208 2,1769±0,0012 0,9078±0,0010 205,000 0,4169201 14 35,9942±0,4879 15,0977±0,2054 16,6164±0,2208 2,1769±0,0025 0,9113±0,0014 205,000 0,4167114 10 37,0558±0,1204 15,5564±0,0508 17,1219±0,0574 2,1758±0,0014 0,9103±0,0010 205,000 0,4167114 11 37,0018±0,1149 15,540±0,0508 17,1219±0,0574 2,1758±0,0014 0,9103±0,0010 205,000 0,4167114 11 37,0018±0,1149 15,5541±0,0579 17,1296±0,0652 2,1785±0,0014 0,9103±0,0010 205,000 0,4167173 11 37,0018±0,1149 15,5541±0,0579 17,1296±0,0652 2,1748±0,0010 0,9102±0,0006 205,000 0,4167173 11 37,0018±0,1149 15,5541±0,0579 17,1296±0,0653 2,1748±0,0010 0,9102±0,0006 205,000 0,4165863 14 36,4758±0,3751 15,5531±0,0639 17,058±0,0730 2,177±0,0013 0,9107±0,0016 205,000 0,4168686 14 36,4758±0,3751 15,553±0,0639 17,058±0,0730 2,177±0,0013 0,9107±0,0008 0,4164197 15,2654±0,018 17,061±0,0010 2,171±0,0010 0,9098±0,0002 0,4164197	Pontos							²⁰³ TI/ ²⁰⁵ TI	Nº de Medidas		
03	01	37,2480± 0,1964	15,5265±0,0392	16,9476±0,0452	2,1949±0,0012	0,9162±0,0007	204,855	-	20		
04 37,3463±0,1550 15,5872±0,0635 17,0192±0,0717 2,1945±0,0018 0,915±0,0001 204,854 - 05 37,0413±0,1301 15,4637±0,0536 16,8471±0,2035 2,1922±0,0013 0,9155±0,0008 204,859 - 06 37,1187±0,1752 15,4941±0,0721 16,926±0,0870 2,1939±0,0021 0,9155±0,0001 204,859 - 07 37,1598±0,1699 15,5219±0,0721 16,926±0,0802 2,19917±0,0022 0,9155±0,0012 204,859 - 08 36,6292±0,1261 15,4072±0,0522 17,0162±0,0873 2,1632±0,0013 0,9075±0,0007 205,000 0,4167636 09 36,6649±0,1582 15,4200±0,0652 17,0244±0,0763 2,1632±0,0013 0,9075±0,0001 205,000 0,4162677 11 36,5852±0,1365 15,3908±0,0597 16,9946±0,0613 2,1625±0,0011 0,9077±0,0008 205,000 0,4162477 11 36,5852±0,1365 15,3908±0,0597 16,9946±0,0613 2,1625±0,0011 0,9077±0,0008 205,000 0,4162477 11 36,5869±0,1941 15,3682±0,0793 16,9755±0,0933 2,1623±0,0019 0,9074±0,0009 205,000 0,4169498 12 36,5408±0,1841 15,3682±0,0783 16,9755±0,0933 2,1623±0,0019 0,9074±0,0008 205,000 0,4169498 14 35,9942±0,4879 15,0977±0,2054 16,6164±0,2208 2,1769±0,0015 0,9078±0,0010 205,000 0,4162011 14 35,9942±0,4879 15,0977±0,2054 16,6164±0,2208 2,1769±0,0025 0,9113±0,0014 205,000 0,4167104 1 10 37,0558±0,1204 15,5564±0,0508 17,1303±0,0512 2,1758±0,0014 0,9103±0,0010 205,000 0,4167104 1 10 37,0558±0,1204 15,5540±0,0508 17,1201±0,0500 2,1751±0,0008 0,9102±0,0008 205,000 0,4167114 1 11 37,0018±0,1149 15,5420±0,0452 17,1001±0,0500 2,1751±0,0008 0,9102±0,0006 205,000 0,4167134 1 11 37,0018±0,1149 15,5420±0,0653 17,0677±0,0770 2,1748±0,0010 0,9102±0,0006 205,000 0,4162636 1 12 36,9566±0,1614 15,5102±0,0653 17,0677±0,0770 2,1748±0,0015 0,9098±0,0008 205,000 0,4162666 1 12 36,9568±0,1514 15,5503±0,0639 17,058±0,0730 2,177±0,0013 0,9102±0,0006 205,000 0,4162666 1 12 36,9568±0,1514 15,5503±0,0639 17,058±0,0730 2,177±0,0013 0,9102±0,0006 205,000 0,4162666 1 12 36,956±0,1614 15,503±0,1278 17,058±0,0730 2,177±0,0013 0,9102±0,0006 205,000 0,4162666 1 12 36,956±0,1614 15,503±0,0639 17,058±0,0730 2,177±0,0013 0,9098±0,0008 205,000 0,4162666 1 12 36,956±0,0614 15,503±0,0639 17,058±0,0730 2,177±0,001	02	37,1805± 0,2160	15,5007±0,0576	16,8675±02105	2,1948±0,0012	0,9160±0,0008	204,850	•	20		
05 37,0413±0,1301 15,4637±0,0536 16,8417±0,2035 2,1928±0,0013 0,9155±0,0008 204,859 - 07 37,1598±0,1699 15,5219±0,0721 16,926±0,0802 2,1917±0,0022 0,9155±0,0002 204,859 - 08 36,6629±0,1261 15,4072±0,0522 17,0162±0,0587 2,1622±0,0013 0,9075±0,0007 205,000 0,4167636 09 36,6649±0,1582 15,4200±0,0652 17,0244±0,0763 2,1633±0,0018 0,9078±0,0011 205,000 0,4162877 11 36,5485±0,1365 15,3908±0,0699 15,5308±0,0597 16,946±0,0613 2,1625±0,0011 0,9077±0,0008 205,000 0,4168498 12 36,5408±0,1941 15,3682±0,0793 16,9755±0,0933 2,1622±0,0011 0,9077±0,0008 205,000 0,4168498 12 36,5408±0,1941 15,3682±0,0793 16,9755±0,0933 2,1622±0,0011 0,9077±0,0008 205,000 0,4168498 13 36,6697±0,1575 15,4270±0,0668 17,0319±0,0713 2,1622±0,0011 0,9077±0,0008 205,000 0,4168337 13 36,6697±0,1575 15,4270±0,0668 17,0353±0,0734 2,1622±0,0011 0,9078±0,0010 205,000 0,4168337 13 36,5369±0,2015 15,5682±0,0845 16,9563±0,0936 2,1769±0,0025 0,9113±0,0010 205,000 0,4169201 14 35,9942±0,4879 15,5682±0,0845 16,9563±0,0936 2,1769±0,0025 0,9113±0,0010 205,000 0,4167608 17 9 37,1218±0,0884 15,5684±0,0348 17,1303±0,0512 2,1758±0,0010 0,9082±0,0010 205,000 0,4167703 11 37,0018±0,1149 15,540±0,0568 17,1219±0,0574 2,1751±0,0012 0,9105±0,0008 205,000 0,416714 1 37,0518±0,1350 15,5541±0,0579 17,1266±0,0635 17,1219±0,0574 2,1751±0,0012 0,9098±0,0008 205,000 0,4168482 13 37,0534±0,1350 15,5541±0,0579 17,1266±0,0635 2,1748±0,0010 0,9102±0,0006 205,000 0,4168482 13 36,9568±0,1614 15,5102±0,0653 17,0677±0,0770 2,1748±0,0010 0,9102±0,0006 205,000 0,4168482 13 36,9568±0,1614 15,5102±0,0659 17,058±0,0730 2,1751±0,0010 0,9107±0,0016 205,000 0,4168482 13 36,9568±0,1614 15,5102±0,0659 17,058±0,0730 2,177±0,0010 0,9107±0,0016 205,000 0,4168482 13 36,9568±0,1614 15,5102±0,0659 17,058±0,0730 2,177±0,0010 0,9107±0,0016 205,000 0,4168482 13 36,9568±0,1614 15,5102±0,0659 17,058±0,0730 2,177±0,0010 0,9098±0,0000 0,4164197 14,0614 25° 36,989±0,038 15,509±0,018 17,051±0,016 2,167±0,0010 0,9098±0,0000 0,4164197 14,0614 25° 36,989±0,024 15,550±0,010 17,049±0,012 2,170±0,000 0,9099±0,0000 0,909	03	37,2515±0,1154	15,5473±0,0453	16,9719±0,0553	2,1949±0,0016	0,9161±0,0009		-	20		
06 37,1187±0,1752 15,4941±0,0721 16,9226±0,0870 2,1939±0,0021 0,9156±0,0009 204,859 - 204,862 - 37,1598±0,1699 15,5219±0,0721 16,9546±0,0802 2,1917±0,0022 0,9155±0,0012 205,000 0,4167636 09 36,6649±0,1552 15,4200±0,0652 17,0244±0,0763 2,1623±0,0018 0,9078±0,0011 205,000 0,4168238 10 36,6743±0,1502 15,4268±0,0628 17,0319±0,0713 2,1629±0,0017 0,9078±0,0010 205,000 0,4168238 12 36,5408±0,1512 15,3682±0,0597 16,9946±0,0613 2,1623±0,0019 0,9077±0,0008 205,000 0,4168237 13 36,6697±0,1575 15,4270±0,0668 17,0319±0,0713 2,1629±0,0011 0,9077±0,0008 205,000 0,4168237 13 36,6697±0,1575 15,4270±0,0668 17,0353±0,0734 2,1622±0,0013 0,9076±0,0009 205,000 0,4169201 14 35,9942±0,4879 15,0977±0,2054 16,6164±0,2208 2,1769±0,0025 0,9113±0,0014 205,000 0,4169201 14 35,9942±0,4879 15,0977±0,2054 16,6164±0,2208 2,1769±0,0025 0,9113±0,0014 205,000 0,4167018 10 37,0558±0,1204 15,5684±0,0328 17,1303±0,0512 2,1758±0,0010 0,9082±0,0010 0,4167114 10 37,058±0,1204 15,5564±0,0038 17,1303±0,0512 2,1758±0,0010 0,9103±0,0010 205,000 0,4167114 11 37,0018±0,1149 15,5540±0,0058 17,1219±0,0574 2,1751±0,0012 0,9105±0,0008 205,000 0,4167173 11 37,0518±0,1149 15,5540±0,058 17,1219±0,0574 2,1751±0,0012 0,9105±0,0008 205,000 0,4167173 11 37,0518±0,1350 15,5541±0,0579 17,1266±0,0635 2,1748±0,0010 0,9102±0,0006 205,000 0,4165863 14 36,4758±0,3751 15,5541±0,0579 17,1266±0,0635 2,1748±0,0010 0,9102±0,0006 205,000 0,4165863 14 36,4758±0,3751 15,5541±0,0579 17,1266±0,0635 2,1748±0,0010 0,9107±0,0008 205,000 0,4164197 15,503±0,0639 17,058±0,1703 2,179±0,0010 0,9107±0,0008 0,4164197 15,503±0,018 17,051±0,016 2,177±0,0010 0,9098±0,0002 0,4164197 15,504±0,0010 17,051±0,010 2,177±0,0010 0,9098±0,0002 0,4164197 15,504±0,0010 17,051±0,010 0,9098±0,0002 0,9098±0,0002 0,4164197 15,504±0,0010 17,049±0,010 2,177±0,0010 0,9098±0,0000 0,4164197 15,506±0,010 17,049±0,010 2,177±0,0010 0,9098±0,0002 0,4164197 15,506±0,010 17,049±0,010 2,177±0,0010 0,9098±0,0002 0,4164197 15,506±0,010 17,049±0,010 2,177±0,0010 0,90995±0,0010 0,4164197 15,506±0,010 17,049±0,010 2,177±0,0010 0,9	04	37,3463±0,1550	15,5872±0,0635	17,0192±0,0717	2,1945±0,0018	0,9159±0,0010	204,854	-	20		
07 37,1598±0,1699 15,5219±0,0721 16,9546±0,0802 2,1917±0,0022 0,9155±0,0012 204,862 - 08 36,6292±0,1261 15,4072±0,0522 17,0162±0,0587 2,1622±0,0013 0,9075±0,0007 205,000 0,4167366 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 10 36,6743±0,1502 15,4268±0,0628 17,0319±0,0713 2,1622±0,0017 0,9078±0,0010 205,000 0,4162677 11 36,5852±0,1365 15,3908±0,0597 16,9946±0,0613 2,1622±0,0011 0,9077±0,0008 205,000 0,4168238 12 36,5408±0,1941 15,3682±0,0793 16,9755±0,0933 2,1623±0,0019 0,9074±0,0009 205,000 0,4168337 13 36,6697±0,1575 15,4270±0,0668 17,0353±0,0734 2,1622±0,0013 0,9076±0,0008 205,000 0,4168237 13 36,6697±0,1575 15,4270±0,0668 17,0353±0,0734 2,1622±0,0013 0,9076±0,0008 205,000 0,4168237 13 36,6697±0,1575 15,54270±0,0668 17,0353±0,0734 2,1622±0,0013 0,9076±0,0008 205,000 0,4169201 14 35,9942±0,4879 15,0977±0,2054 16,6164±0,2208 2,1769±0,0025 0,9113±0,0014 205,000 0,4167022 Média ± 1s 36,95369±0,2015 15,5625±0,0845 16,9563±0,0936 2,1646±0,0017 0,9082±0,0010 Dados Tratados **B 37,0335±0,0769 15,5334±0,0322 17,1174±0,0413 2,1746±0,0010 0,9101±0,0007 205,000 0,4167114 1 10 37,0558±0,1204 15,5564±0,0508 17,1219±0,0574 2,1751±0,0012 0,9105±0,0008 205,000 0,4167114 1 10 37,0018±0,1149 15,5420±0,0653 17,1001±0,0500 2,1751±0,0008 0,9102±0,0008 205,000 0,4166773 1 11 37,0018±0,1149 15,5542±0,0653 17,1001±0,0500 2,1751±0,0008 0,9102±0,0006 205,000 0,4166863 1 23 36,956±0,1614 15,5102±0,0653 17,10677±0,0770 2,1748±0,0010 0,9102±0,0006 205,000 0,4168683 1 36,4758±0,3751 15,2554±0,1613 16,7393±0,1703 2,1896±0,0019 0,9107±0,0016 0,4168482 1 Média ± 2s 36,957±0,3064 15,503±0,1278 17,058±0,0730 2,177±0,0013 0,9107±0,0016 0,4164197 Média ± 2s 36,989±0,024 15,506±0,010 17,049±0,012 2,170±0,000 0,9098±0,0002 0,4164197	05	37,0413±0,1301	15,4637±0,0536	16,8417±0,2035	2,1928±0,0013	0,9155±0,0008	204,859	•	20		
08	06	37,1187±0,1752	15,4941±0,0721	16,9226±0,0870	2,1939±0,0021	0,9156±0,0009	204,859	-	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 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 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 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 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 14 35,9942±0,4879 15,0977±0,2054 16,6164±0,2208 2,1769±0,0025 0,9113±0,0014 205,000 0,4169201 14 35,9942±0,4879 15,0977±0,2054 16,6164±0,2208 2,1769±0,0025 0,9113±0,0014 205,000 0,4169201 14 35,9942±0,4879 15,0977±0,2054 16,9563±0,0936 2,1646±0,0017 0,9082±0,0010 14 205,000 0,4167022 15,3625±0,0845 16,9563±0,0936 2,1646±0,0017 0,9082±0,0010 15,3625±0,0845 16,9563±0,0936 2,1646±0,0017 0,9082±0,0010 15,3625±0,0845 17,1303±0,0512 2,1758±0,0014 0,9103±0,0010 205,000 0,4167608 17 10 37,0558±0,1204 15,5580±0,0058 17,1219±0,0574 2,1751±0,0012 0,9105±0,0008 205,000 0,4167114 11 37,0018±0,1149 15,5420±0,0452 17,1001±0,0500 2,1751±0,0008 0,9102±0,0008 205,000 0,416773 11 37,0018±0,1149 15,5402±0,0452 17,0677±0,0770 2,1748±0,0015 0,9098±0,0008 205,000 0,4168482 13 37,0534±0,1350 15,5541±0,0579 17,1266±0,0635 2,1748±0,0010 0,9102±0,0006 205,000 0,4168882 13 36,4758±0,3751 15,2554±0,1613 16,7393±0,1703 2,1896±0,0019 0,9102±0,0006 205,000 0,4168863 14 36,4758±0,3751 15,5503±0,0639 17,058±0,0730 2,177±0,0013 0,9107±0,0008 0,4164197 17,0641±2s² 36,989±0,024 15,503±0,1278 17,058±0,0730 2,177±0,0013 0,9096±0,0002 0,4164197 17,0641±2s² 36,989±0,024 15,500±0,018 17,058±0,0073 2,177±0,0013 0,9096±0,0002 0,4164197 17,064±0,007 2,171±0,001 0,9098±0,0002 0,4164197 17,064±0,007 2,171±0,001 0,9098±0,0002 0,9095±0,000 0,4164197 17,064±0,007 2,171±0,001 0,9098±0,0002 0,9095±0,000 0,4164197 17,064±0,007 2,171±0,001 0,9098±0,0002 0,9095±0,000 0,4164197 17,064±0,007 2,171±0,001 0,9098±0,0002 0,9095±0,000 0,4164197 17,064±0,007 2,171±0,001 0,9095±0,000 0,4164197 17,064±0,007 2,171±	07	37,1598±0,1699	15,5219±0,0721	16,9546±0,0802	2,1917±0,0022	0,9155±0,0012	204,862	-	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 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 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 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 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 Média ± 1s 36,5369±0,2015 15,5334±0,0322 17,1174±0,0413 2,1746±0,0010 0,9082±0,0010 Dados Tratados 8 37,0335±0,0769 15,5334±0,0322 17,1174±0,0413 2,1758±0,0014 0,9103±0,0007 205,000 0,4167104 11 10 37,0558±0,1204 15,55640±0,0508 17,1219±0,0574 2,1751±0,0012 0,9105±0,0008 205,000 0,4167114 11 11 37,0018±0,1149 15,5420±0,0452 17,1001±0,0500 2,1751±0,0012 0,9105±0,0008 205,000 0,41677114 11 12 36,9566±0,1614 15,5102±0,0653 17,0677±0,0770 2,1748±0,0010 0,9102±0,0006 205,000 0,416773 11 13 37,0534±0,1350 15,5541±0,0579 17,1266±0,0635 2,1748±0,0010 0,908±0,0008 205,000 0,4168882 13 37,0534±0,1350 15,5541±0,0579 17,1266±0,0635 2,1748±0,0010 0,9102±0,0006 205,000 0,4168882 13 36,4758±0,3751 15,2554±0,1613 16,7393±0,1703 2,1896±0,0019 0,9102±0,0006 205,000 0,4168863 14 36,4758±0,3751 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±0,0013 0,9098±0,0008 0,4164197 Média ± 2s 36,957±0,3064 15,503±0,1278 17,058±0,1460 2,177±0,0013 0,9098±0,0002 0,4168498	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		
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 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 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 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	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		
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 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 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	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		
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 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	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		
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 Média ± 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 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 11 0 37,0558±0,1204 15,5540±0,0508 17,1219±0,0574 2,1751±0,0012 0,9105±0,0008 205,000 0,416773 11 37,0018±0,1149 15,5420±0,0452 17,1001±0,0500 2,1751±0,0008 0,9102±0,0006 205,000 0,416773 12 36,9566±0,1614 15,5102±0,0653 17,0677±0,0770 2,1748±0,0015 0,9098±0,0008 205,000 0,4163482 13 37,0534±0,1350 15,5541±0,0579 17,1266±0,0635 2,1748±0,0010 0,9102±0,0006 205,000 0,4163683 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 14 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 0,4164197 Média ± 2s 36,948 ± 0,038 15,509 ± 0,018 17,051 ± 0,016 2,167 ± 0,018 0,9096 ± 0,0007 Média ± 2s 36,989 ± 0,024 15,506 ± 0,010 17,049 ± 0,012 2,170 ± 0,002 0,9095 ± 0,001	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		
Média \pm 1s 36,5369 \pm 0,2015 15,3625 \pm 0,0845 16,9563 \pm 0,0936 2,1646 \pm 0,0017 0,9082 \pm 0,0010 Dados Tratados Dados Tratados 15,53625 \pm 0,0769 15,5334 \pm 0,0322 17,1174 \pm 0,0413 2,1746 \pm 0,0010 0,9101 \pm 0,0007 205,000 0,4167608 17 37,1218 \pm 0,0884 15,5684 \pm 0,0348 17,1303 \pm 0,0512 2,1758 \pm 0,0014 0,9103 \pm 0,0010 205,000 0,4167114 10 37,0558 \pm 0,1204 15,5540 \pm 0,0508 17,1219 \pm 0,0574 2,1751 \pm 0,0012 0,9105 \pm 0,0008 205,000 0,4161773 11 37,0018 \pm 0,1149 15,5420 \pm 0,0452 17,1001 \pm 0,0500 2,1751 \pm 0,0008 0,9102 \pm 0,0006 205,000 0,4170275 12 36,9566 \pm 0,1614 15,5102 \pm 0,0653 17,0677 \pm 0,0770 2,1748 \pm 0,0015 0,9098 \pm 0,0008 205,000 0,4168482 13 37,0534 \pm 0,1350 15,5541 \pm 0,0579 17,1266 \pm 0,0635 2,1748 \pm 0,0010 0,9102 \pm 0,0006 205,000 0,4165863 14 36,4758 \pm 0,3751 15,2554 \pm 0,1613 16,7393 \pm 0,1703 2,1896 \pm 0,0019 0,9140 \pm 0,0012 205,000 0,4164197 Média \pm 2s 36,957 \pm 0,3064 15,503 \pm 0,1278 17,058 \pm 0,0730 2,177 \pm 0,0013 0,9107 \pm 0,0016 Média \pm 2s 36,957 \pm 0,3064 15,503 \pm 0,1278 17,058 \pm 0,0730 2,177 \pm 0,0016 0,9098 \pm 0,0002 Média \pm 2s 36,989 \pm 0,024 15,506 \pm 0,010 17,049 \pm 0,012 2,170 \pm 0,002 0,9095 \pm 0,001	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		
B 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 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 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 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 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 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 14 36,4758±0,3751 15,2554±0,1613 16,7393±0,1703 2,1896±0,0019 0,9104±0,0012 205,000 0,4164862 18 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 ± 2s³ 36,948 ± 0,038 15,509 ± 0,018 17,058±0,1460 2,177±0,0016 0,9098 ± 0,0007 0,9098 ± 0,0002 0,9098 ± 0,0002 0,9098 ± 0,0002 0,9099 ± 0,001	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		
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 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 1 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 1 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 1 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 1 3 37,0534±0,1350 15,5541±0,0579 17,1266±0,0635 2,1748±0,0015 0,9098±0,0008 205,000 0,4165863 1 36,4758±0,3751 15,2554±0,1613 16,7393±0,1703 2,1896±0,0019 0,9102±0,0006 205,000 0,4165863 1 36,4758±0,3751 15,5541±0,0579 17,058±0,0730 2,177±0,0013 0,9107±0,0008 0,4164197	Média ± 1s	36,5369±0,2015	15,3625±0,0845	16,9563±0,0936	2,1646±0,0017	0,9082±0,0010					
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 1 1 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 1 1 37,0018±0,1149 15,5420±0,0452 17,1001±0,0500 2,1751±0,0008 0,9102±0,0006 205,000 0,4170275 1 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 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 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 1 15,503±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 0,4164197 Média ± 2s 36,948 ± 0,038 15,509 ± 0,018 17,051 ± 0,016 2,167 ± 0,018 0,9096 ± 0,0007 Média ± 2s 36,989 ± 0,024 15,506 ± 0,010 17,049 ± 0,012 2,170 ± 0,002 0,9095 ± 0,001				Dados Tr	ratados						
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 1 1 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 1 1 37,0018±0,1149 15,5420±0,0452 17,1001±0,0500 2,1751±0,0008 0,9102±0,0006 205,000 0,4170275 1 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 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 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 1 15,503±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 0,4164197 Média ± 2s 36,948 ± 0,038 15,509 ± 0,018 17,051 ± 0,016 2,167 ± 0,018 0,9096 ± 0,0007 Média ± 2s 36,989 ± 0,024 15,506 ± 0,010 17,049 ± 0,012 2,170 ± 0,002 0,9095 ± 0,001	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		
$\begin{array}{cccccccccccccccccccccccccccccccccccc$	9				•		205,000		17 de 20		
$\begin{array}{cccccccccccccccccccccccccccccccccccc$							205,000	0,4161773	17 de 2		
$\begin{array}{cccccccccccccccccccccccccccccccccccc$									17 de 2		
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 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 19 10 10 10 10 10 10 10 10 10 10 10 10 10	12	- , ,	,	•			205,000	0.4168482	17 de 2		
14 $36,4758\pm0,3751$ $15,2554\pm0,1613$ $16,7393\pm0,1703$ $2,1896\pm0,0019$ $0,9140\pm0,0012$ $205,000$ $0,4148266$ $10,414826$ $10,414$,				17 de 2		
Média \pm 2s $36,957\pm0,3064$ $15,503\pm0,1278$ $17,058\pm0,1460$ $2,177\pm0,0026$ $0,9107\pm0,0016$ Média \pm 2s $36,948\pm0,038$ $15,509\pm0,018$ $17,051\pm0,016$ $2,167\pm0,018$ $0,9096\pm0,0007$ Média \pm 2s $ 17,064\pm0,007$ $2,171\pm0,001$ $0,9098\pm0,0002$ Média \pm 2s $ 36,989\pm0,024$ $15,506\pm0,010$ $17,049\pm0,012$ $2,170\pm0,002$ $0,9095\pm0,001$					•		205,000	0,4148266	17 de 2		
Média \pm 2s² 36,948 \pm 0,038 15,509 \pm 0,018 17,051 \pm 0,016 2,167 \pm 0,018 0,9096 \pm 0,0007 Média \pm 2s² - 17,064 \pm 0,007 2,171 \pm 0,001 0,9098 \pm 0,0002 Média \pm 2s² 36,989 \pm 0,024 15,506 \pm 0,010 17,049 \pm 0,012 2,170 \pm 0,002 0,9095 \pm 0,001	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 \pm 2s ^b 17,064 \pm 0,007 2,171 \pm 0,001 0,9098 \pm 0,0002 Média \pm 2s ^c 36,989 \pm 0,024 15,506 \pm 0,010 17,049 \pm 0,012 2,170 \pm 0,002 0,9095 \pm 0,001	Média ± 2s	36,957±0,3064	15,503±0,1278	17,058±0,1460	2,177±0,0026	0,9107±0,0016					
Média \pm 2s° 36,989 \pm 0,024 15,506 \pm 0,010 17,049 \pm 0,012 2,170 \pm 0,002 0,9095 \pm 0,001	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 ± 2s ^b	•	-	$17,064 \pm 0,007$	$2,171 \pm 0,001$	$0,9098 \pm 0,0002$					
**/ 3"_ A_C	Média ± 2s°	$36,989 \pm 0,024$	15,506 ± 0,010	$17,049 \pm 0,012$	$2,170 \pm 0,002$	$0,9095 \pm 0,001$					
Media ± 25" 2,160 ± 0,006 = 0,9056 ± 0,003	Média ± 2s°	-	•	-	$\textbf{2,160} \pm \textbf{0,006}$	$0,9056 \pm 0,003$					

⁽a) 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.



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

Razões	Referência ID-TIMS ^a	LA-ICP-MC-MS	LA-ICP-MC-MS	Diferença de a para b	Diferença de a 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

^a = Belshaw *et al.* (1991)

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 $^{208}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$, $^{207}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$, $^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ e $^{207}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$, 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 $^{208}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$, aonde a barra da média das análises mais o erro não chega a alcançar a linha de referência.

 $^{^{}b}$ = Walder *et al.* (1993)

c = Resultados deste trabalho



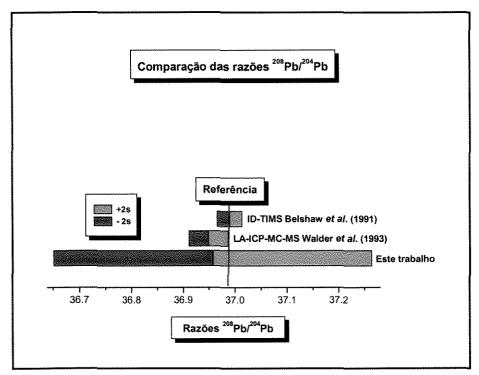


Figura 3.1. – Comparação das razões ²⁰⁸Pb^{/204}Pb no NBS 610 com ID-TIMS e LA-ICP-MC-MS.

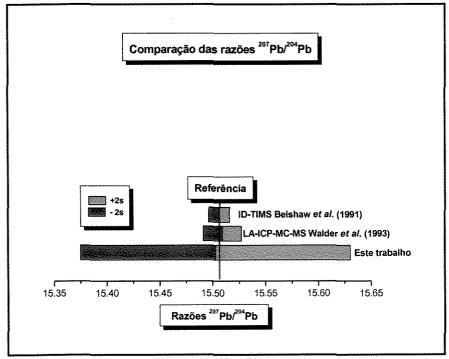


Figura 3.1.a. – Comparação das razões 207 Pb/204 Pb no NBS 610 com ID-TIMS e LA-ICP-MC-MS.



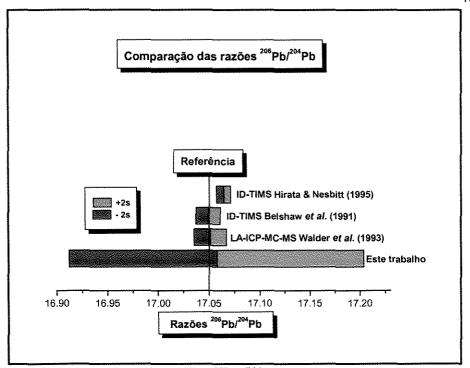


Figura 3.1.b. - Comparação das razões ²⁰⁶Pb^{/204}Pb no NBS 610 com ID-TIMS e LA-ICP-MC-MS.

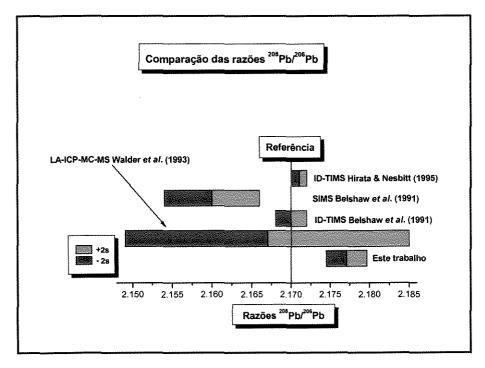


Figura 3.1.c. - Comparação das razões ²⁰⁸Pb^{/206}Pb no NBS 610 com ID-TIMS e LA-ICP-MC-MS.



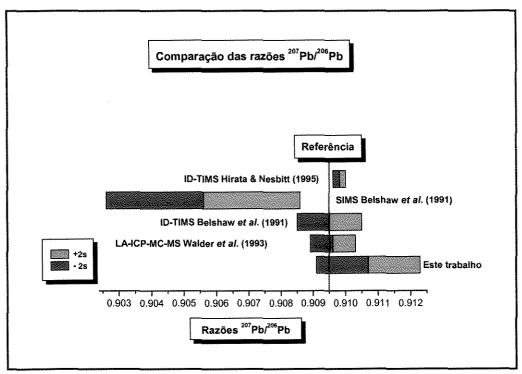


Figura 3.1.d. - Comparação das razões ²⁰⁷Pb^{/206}Pb no NBS 610 com ID-TIMS e LA-ICP-MC-MS.



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 \pm 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 Padrāo	Razão 207/206 Depois da rejeição	Desvio Padrão	Razões Aceitas	Idade (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.

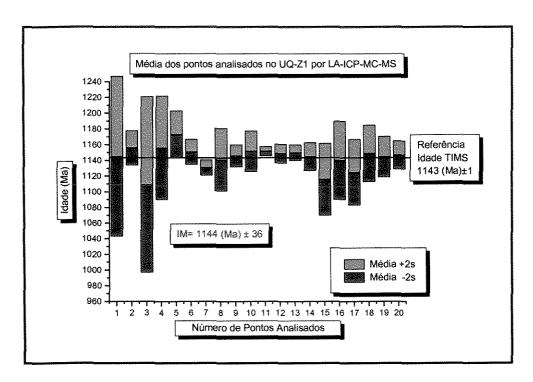


Figura 3.2 - Média dos pontos analisados no UQ-Z1 por LA-ICP-MC-MS, comparado com a idade de referência calculada por ID-TIMS.



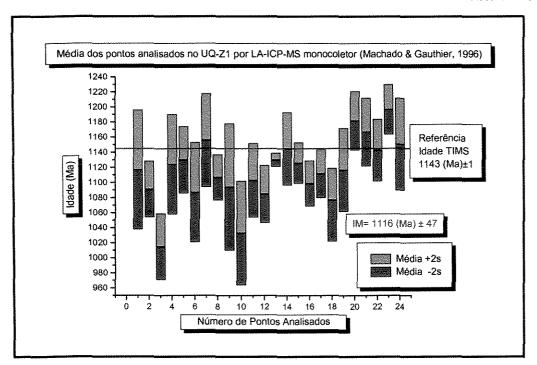


Figura 3.3 – Média dos pontos analisados no UQ-Z1 por LA-ICP-MS monocoletor, comparado com a idade de referência calculada por ID-TIMS.

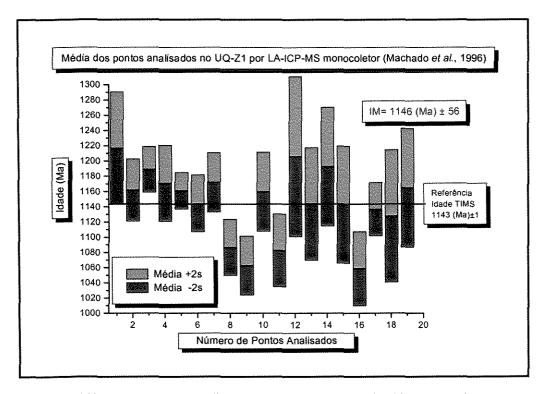


Figura 3.4 - Média dos pontos analisados no UQ-Z1 por LA-ICP-MS monocoletor, comparado com a idade de referência calculada por ID-TIMS.



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.



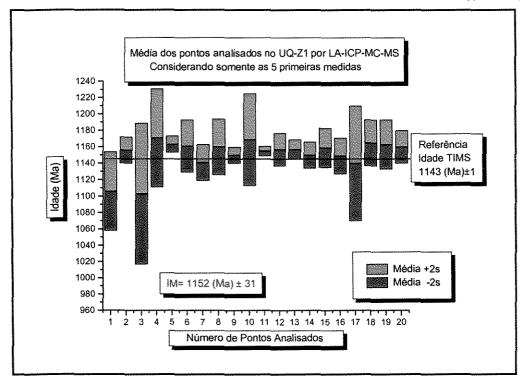


Figura 3.5 - Média dos pontos analisados no UQ-Z1 por LA-ICP-MC-MS, utilizando 5 medidas e comparado com a idade de referência calculada por ID-TIMS.

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).



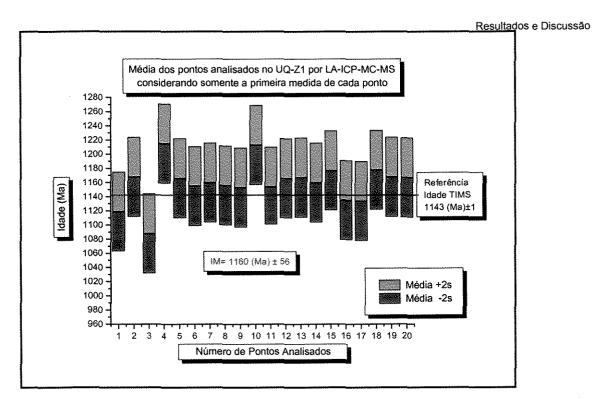


Figura 3.5.a. – Média dos pontos analisados no UQ-Z1 por LA-ICP-MC-MS utilizando a primeira medida.

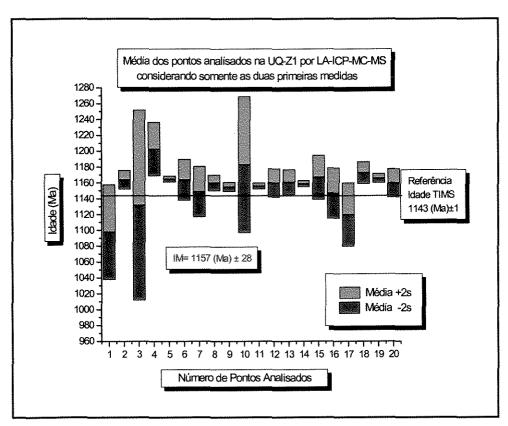


Figura 3.5.b. – Média dos pontos analisados no UQ-Z1 por LA-ICP-MC-MS utilizando as duas primeiras medidas.



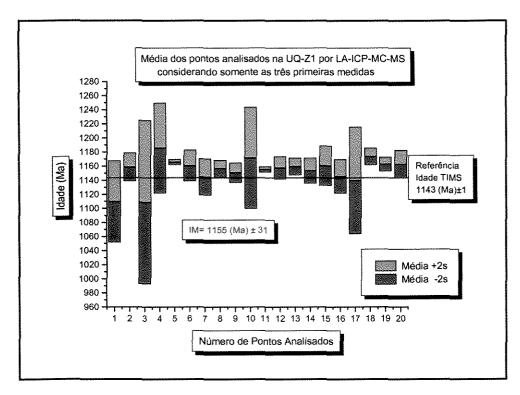


Figura 3.5.c. – Média dos pontos analisados no UQ-Z1 por LA-ICP-MC-MS utilizando as três primeiras medidas.

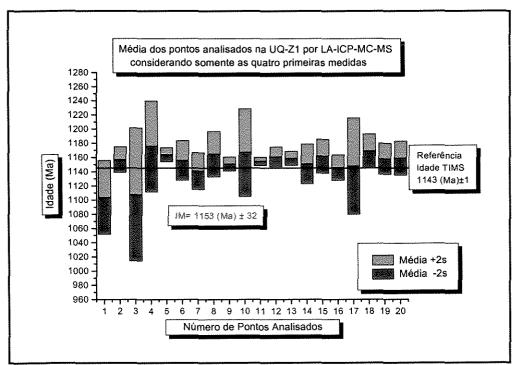


Figura 3.5.d. – Média dos pontos analisados no UQ-Z1 por LA-ICP-MC-MS utilizando as quatro primeiras medidas.



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

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

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

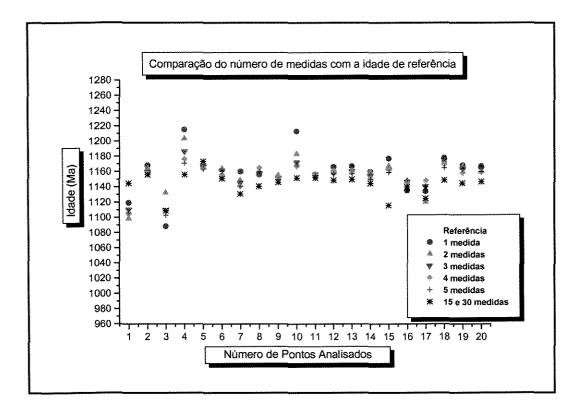


Figura 3.6 – Comparação entre o número de medidas e a referência do UQ-Z1.

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 \pm 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.

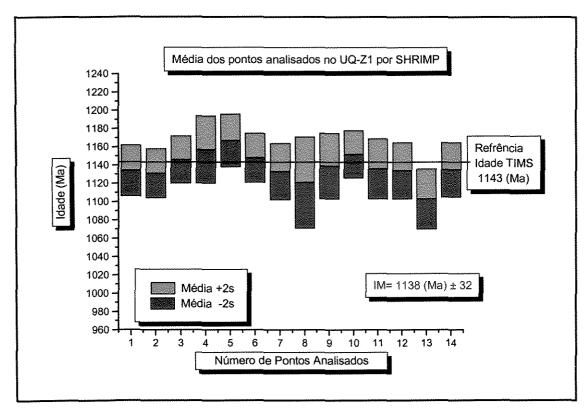


Figura 3.7 – Média dos pontos analisados no UQ-Z1 por SHRIMP comparados com a idade de referência calculada por ID-TIMS.

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.

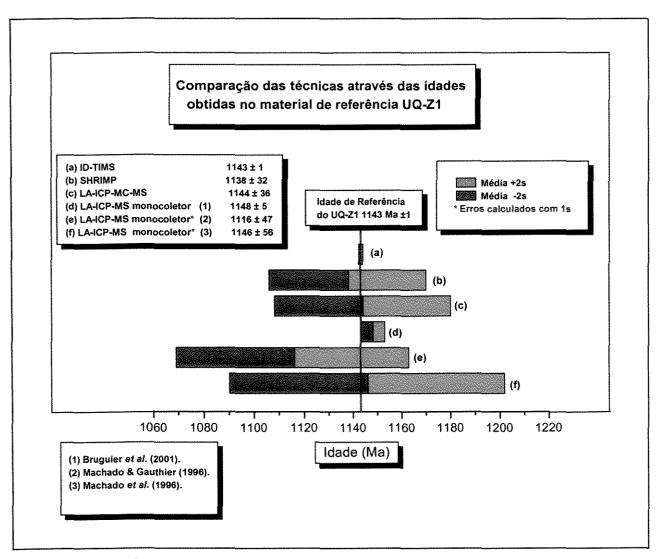


Figura 3.8 - Comparação entre as técnicas.

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.

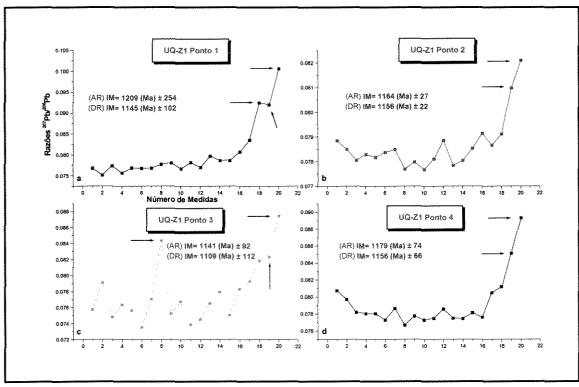


Figura 3.9 - Gráfico dos pontos analisados no UQ-Z1 por LA-ICP-MC-MS.



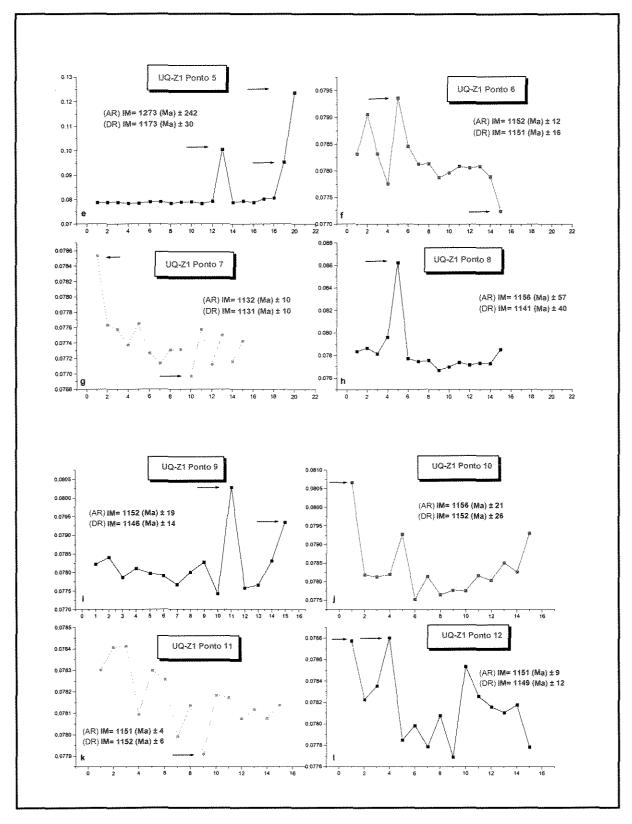


Figura 3.9.a. – Gráfico dos pontos analisados no UQ-Z1 por LA-ICP-MC-MS.



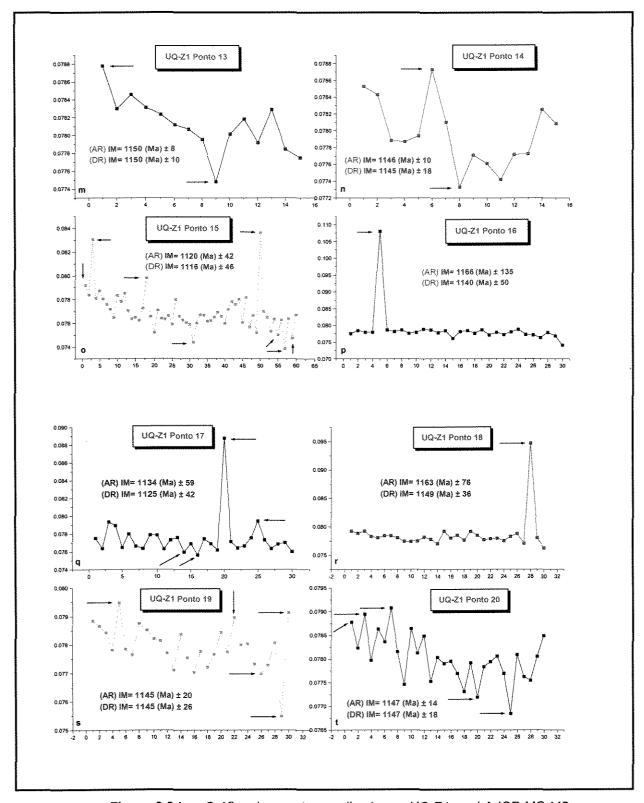


Figura 3.9.b. – Gráfico dos pontos analisados no UQ-Z1 por LA-ICP-MC-MS.



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).

Tabela 3.5 – Razões isotópicas de Pb, medidas na titanita 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
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

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.



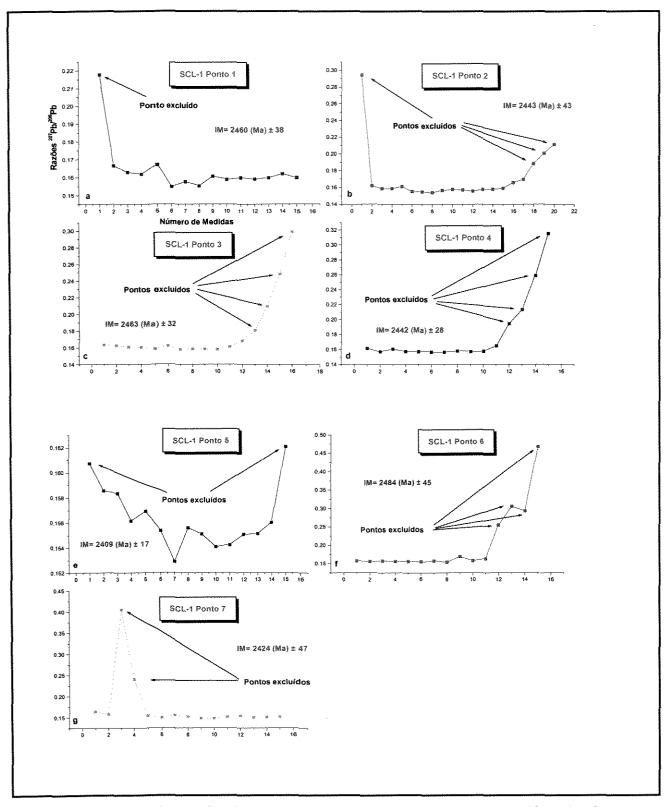


Figura 3.11. - Gráfico dos pontos analisados na amostra SCL-1 por LA-ICP-MC-MS.



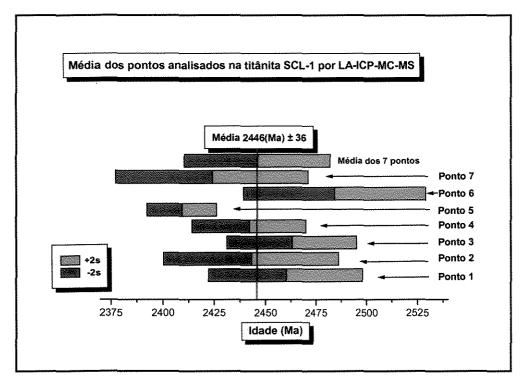


Figura 3.10. – Média dos pontos analisados na titanita SCL-1.

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 \pm 83 e na amostra QF-1 é de 1610 Ma \pm 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 Pb, 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	ldade (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		1013 ± 22
							Média	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 isotópicas 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.

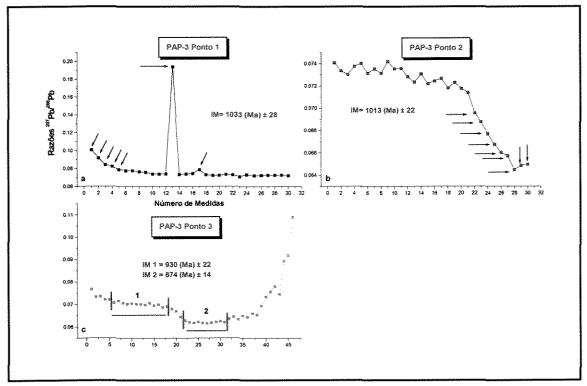


Figura 3.12. - Gráfico dos pontos analisados na amostra PAP-3.



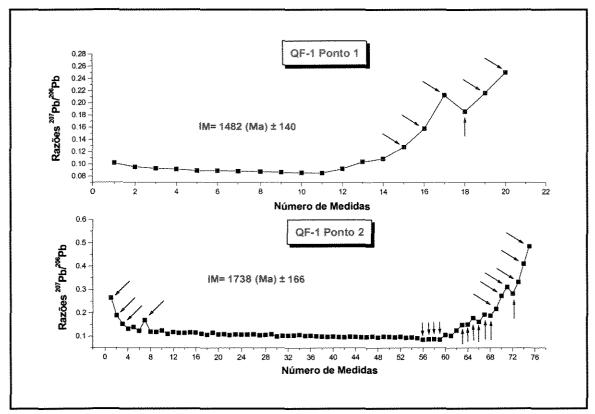


Figura 3.13. - Gráfico dos pontos analisados na amostra QF-1.





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





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*, **48**B (**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. 2ª 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.



- 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. 3ª 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. 6ª 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.



- 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.



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



Anexo 1 – Série de decaimento radioativo do ²³²Th.

Isótopo	Partícula Emitida	Meìa 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

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



Anexo 2 – Série de decaimento radioativo do ²³⁵U.

	Doctional Conitido	Meia Vida
Isótopo	Partícula Emitida	IVI C IA VIGA
$^{235}_{92}U$	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 ²³⁸U.

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).



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

	Razões de	Tálio medio	das no Padrâ	ão 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

	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			0,0769687			•	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									
Ponto 12	Ponto 13	Ponto 14	Pont	o 15	Ponto 16	Ponto 17	Ponto 18	Ponto 19	Ponto 20
						^ ^ 7	0.070000	0.0700000	0.0707700
0,0787725	0,0787792	0,0785272	0,0791965	0,0743922	•			0,0788388	
0,0782262	0,0782977	0,0784267	0,0783616	0,0760119				0,0786500	
0,0783532	0,0784571	0,0778799	0,0830598	0,0767212	•			0,0784226	0,0789485
0,0788018	0,0783106	0,0778658	0,0780775	0,0766758	•	•		0,0778162	
0,0778517	0,0782340	0,0779331	0,0787319	0,0761667	•	•	•	0,0794693	0,0786369
0,0779851	0,0781150	0,0787275	0,0780369	0,0762228	•	•	•	0,0778459	
0,0777873	0,0780646	0,0780973	0,0775981	0,0765082				0,0776469	
0,0780763	0,0779465	0,0773290	0,0771719	0,0769192	•	•		0,0787452	
0,0776895	0,0774795	0,0777069	0,0764711	0,0765656				0,0785119	
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	-	· · ·	· ·	0,0754839	
			0,0758786	0,0766807	0,0741299	0,0760119	0,0762348	0,0791208	0,0784856

Anexo 6 - Razões de Pb obtidas no Padrão NBS 610.

Ponto 01				
208/204	207/204	206/204	207/206	208/206
37,4584424	15,6359800	17,0609581	0,9164773	2,1955650
37,1799854	15,5200145	16,9542593	0,9154050	2,1929584
37,2850217	15,5544233	16,9983249	0,9150562	2,1934527
37,2170386	15,5332121	16,9608937	0,9158251	2,1942852
37,9986323	15,4484801	16,8493677	0,9168581	2,1958469
37,0502708	15,4776757	16,8706962	0,9174296	2,1961317
37,1182073	15,4886059	16,9272427	0,9150106	2,1928088
37,2438448	15,5468608	16,9504669	0,9171937	2,1972165
37,1951514	15,5213642	16,9508535	0,9156686	2,1942937
37,2225100	15,5376803	16,9587898	0,9162022	2,1948801
37,2617848	15,5570463	16,9718883	0,9166361	2,1955002
37,1636816	15,5147750	16,9336449	0,9162100	2,1946652
37,1307298	15,5051524	16,9083239	0,9171300	2,1960030
37,1492135	15,5090419	16,9206507	0,9165748	2,1954956
37,1258798	15,4913161	16,9117087	0,9160113	2,1952767
37,2785474	15,5580549	16,9799857	0,9162584	2,1954404
37,1664011	15,5070258	16,9484967	0,9149499	2,1929025
37,2597544	15,5423644	16,9735974	0,9156789	2,1951595
37,2741696	15,5608842	16,9777055	0,9165481	2,1954775
37,1808341	15,5206949	16,9431513	0,9160454	<u>2,1944462</u>

Ponto 02				
208/204	207/204	206/204	207/206	208/206
37,2201221	15,5316421	16,9613478	0,9157080	2,1944083
37,3767670	15,5995893	17,0238064	0,9163397	2,1955587
37,1882402	15,5151848	16,9639045	0,9145999	2,1921982
37,1237579	15,4833872	16,9202660	0,9150794	2,1940410
37,1921232	15,5229914	16,9536121	0,9156115	2,1937581
37,0497335	15,4624732	16,8824905	0,9158882	2,1945656
37,0122112	15,4406161	16,8599324	0,9158172	2,1952764
37,1077502	15,4963499	16,9116273	0,9163133	2,1942152
37,1839104	15,5202135	16,9369551	0,9163520	2,1953716
37,1641265	15,5888841	16,9228211	0,9164479	2,1960952
37,9341623	15,4124614	16,8409395	0,9151782	2,1931177
37,0655350	15,4830786	16,8768172	0,9174170	2,1962396
37,0128379	15,4542205	16,8651808	0,9163389	2,1946304
37,0656535	15,4741417	16,8732327	0,9170822	2,1967132
37,2855529	15,5673502	16,9893940	0,9162981	2,1946370
36,9326600	15,4157043	16,8126613	0,9169104	2,1967171
37,3045266	15,5477307	16,0073433	0,9141775	2,1934364
37,1351682	15,4961401	16,9134802	0,9162006	2,1955959
37,3201352	15,5820006	16,9988711	0,9166491	2,1954479
36,9351977	15,4190553	16,8362536	0,9158246	2,1937896

Ponto 03				
208/204	207/204	206/204	207/206	208/206
37,4072964	15,6065122	17,0502904	0,9153224	2,1939390
37,2845788	15,5505142	17,0102860	0,9141830	2,1918843
37,0905482	15,4899012	16,9162821	0,9156800	2,1925946
37,3672641	15,5869587	17,0241143	0,9155812	2,1949608
37,1934213	15,5333196	16,9439876	0,9167452	2,1950808
37,0394216	15,4521292	16,8668343	0,9161250	2,1959913
37,1992364	15,5233669	16,9547424	0,9155767	2,1940314
37,4602428	15,6403216	17,0743441	0,9160130	2,1939492
37,2343854	15,5337904	16,9763853	0,9150234	2,1933047
37,1373684	15,5141974	16,8948031	0,9182822	2,1981534
37,4648686	15,6253637	17,0563169	0,9161042	2,1965392
37,1297197	15,5080625	16,9040041	0,9174195	2,1965040
37,2364492	15,5397319	16,9733344	0,9155380	2,1938205
37,3156002	15,5682591	16,9967650	0,9159543	2,1954531
37,1670446	15,5093341	16,9341829	0,9158596	2,1947941
37,2843767	15,5535156	16,9894521	0,9154807	2,1945603
37,2101412	15,5320658	16,9562311	0,9160093	2,1944818
37,3247102	15,5800569	17,0037180	0,9162735	2,1950911
37,2495812	15,5466510	16,9438669	0,9175385	2,1984109
37,2330749	15,5515201	16,9672270	0,9165623	2,1944113

Ponto 04	<u>,</u>			
208/204	207/204	206/204	207/206	208/206
37,3632874	15,5840101	17,0435428	0,9143645	2,1922254
37,2187078	15,5339950	16,9950202	0,9140322	2,1899773
37,3200889	15,5741871	17,0201060	0,9150464	2,1927060
37,5211268	15,6612537	17,0956223	0,9160973	2,1947798
37,3216405	15,5690264	17,0072202	0,9154363	2,1944586
37,0440491	15,4543706	16,8830504	0,9153779	2,1941562
37,5080988	15,6463882	17,1017814	0,9148982	2,1932276
37,4872545	15,6492377	17,0730297	0,9166058	2,1957002
37,0498112	15,4714745	16,8831530	0,9163854	2,1944841
37,0679613	15,4782083	16,8886598	0,9164853	2,1948433
37,5021426	15,6465383	17,1030069	•	-
37,3698337	15,6116083	17,0134151		
37,3148889	15,5656764	17,0028245	•	
37,4111112	15,6271615	17,0416938	-	
37,4422572	15,6278655	17,0683152	•	-
37,4725231	15,6271148	17,0799441	•	
37,4202634	15,6187890	17,0388019		
37,3755640	15,6037056	17,0220949	•	
37,2104796	15,5387180	16,9328986		
37,5058822	15,6544431	17,0896736	0,9160177	2,1946518

Ponto 05				
208/204	207/204	206/204	207/206	208/206
37,1922200	15,5085117	16,9802750	0,9133251	2,1903191
36,9589742	15,4281000	16,8583549	0,9151605	2,1923239
36,8870956	15,3988829	16,8213588	0,9154363	2,1919131
36,9462630	15,4222735	16,8591115	0,9147738	2,1914715
36,7651987	15,3512639	16,7679105	0,9155144	2,1925927
37,2562491	15,5637382	16,0089247	0,9150336	2,1903942
36,8905395	15,4102304	16,8112502	0,9166618	2,1943960
37,0740808	15,4686458	16,9100952	0,9147581	2,1924229
37,1775157	15,5232518	16,9425729	0,9162275	2,1943253
37,0909777	15,4910360	16,9108554	0,9160409	2,1933236
37,0955553	15,4950296	16,9099215	0,9163277	2,1937154
37,1435313	15,4988993	16,9470586	0,9145480	2,1917391
37,1009126	15,4891507	16,9052282	0,9162343	2,1946413
37,0894953	15,4724487	16,9141670	0,9147627	2,1928065
37,0054542	15,4539971	16,8665363	0,9162520	2,1940162
36,8003161	15,3609373	16,7876867	0,9150121	2,1921017
37,0738310	15,4848377	16,8988553	0,9163246	2,1938664
37,1022470	15,4873420	16,9041092	0,9161880	2,1948655
37,0403859	15,4713583	16,8962866	0,9156662	2,1922205
37,1341677	15,4936425	16,9324474	0,9150268	2,1930774

Ponto 06				
208/204	207/204	206/204	207/206	208/206
37,3201353	15,5684700	17,0329299	0,9140218	2,1910579
37,2281770	15,5518633	16,9818480	0,9157933	2,1922335
37,2185726	15,5420166	16,9958877	0,9144575	2,1998575
36,9425238	15,4270469	16,8416885	0,9160036	2,1935166
37,0985972	15,4800780	16,9316453	0,9142690	2,1910805
37,2706236	15,5562102	17,0082070	0,9146296	2,1913327
37,1810899	15,5284917	16,9671634	0,9152085	2,1913557
36,6672000	15,2925628	16,7037341	0,9155176	2,1951499
37,3566653	15,5805708	17,0197302	0,9154487	2,1949035
37,0470772	15,4596772	16,8890058	0,9153693	2,1935618
36,8460524	15,3866353	16,7883590	0,9165062	2,1947382
37,1517465	15,5088925	16,9291657	0,9161049	2,1945409
37,1333118	15,4940933	16,9257901	0,9154133	2,1938894
37,2244966	15,5338507	16,9645941	0,9156630	2,1942462
37,1260016	15,5092348	16,9245165	0,9163768	2,1936226
37,0377896	15,4677113	16,8592145	0,9174633	2,1968870
37,2289369	15,5314167	16,9739747	0,9150135	2,1932952
37,0562391	15,4748687	16,8855998	0,9164536	2,1945468
36,9104345	15,4144666	16,8134849	0,9167919	2,1952876
37,3282188	15,5734179	17,0159126	0,9152267	2,1937242

Ì					
	Ponto 07		0001001	0071000	000,000
			206/204		208/206
	37,0901900	15,4787407	16,9357431	0,9139688	2,1900539
	37,3045418	15,5787682	17,0383782	0,9143340	2,1894421
	37,1562601	15,5153344	16,9603812	0,9147987	2,1907680
	37,2993544	15,5607054	17,0036732	0,9151379	2,1936057
	36,9002995	15,4087936	16,8228129	0,9159463	2,1934679
	37,1257669	15,5145078	16,9381080	0,9159528	2,1918485
	37,3707973	15,6101933	17,0685530	0,9145587	2,1894532
	37,0515776	15,4732567	16,9215421	0,9144117	2,1896100
	37,1244743	15,5104719	16,9438098	0,9154064	2,1910346
	37,2267540	15,5548206	16,9853479	0,9157787	2,1916981
	36,9772335	15,4434400	16,8582767	0,9160747	2,1934172
	37,1737063	15,5304514	16,9300727	0,9173293	2,1957204
	37,1394776	15,5040709	16,9356345	0,9154703	2,1929782
	36,6899549	15,3284867	16,7615569	0,9145026	2,1889348
	37,2635668	15,5950343	16,9872926	0,9180412	2,1936142
	37,4233579	15,6321197	17,1028657	0,9140059	2,1881338
	37,1066737	15,5112674	16,9023285	0,9177000	2,1953587
	37,3222425	15,5930304	17,0141040	0,9164767	2,1936061
	37,2111160	15,5488032	16,9832562	0,9155372	2,1910472
	37,2378298	15,5458282	16,9992438	0,9145012	2,1905580

Ponto 08				
208/204	207/204	206/204	207/206	208/206
36,9162539	15,5120990	17,1501815	0,9064360	2,1618360
36,7723089	15,4719506	17,0747418	0,9081351	2,1630996
36,6255450	15,3995068	17,0290475	0,9063283	2,1603506
36,6897274	15,4314777	17,0350271	0,9078936	2,1633675
36,5861597	15,3877930	17,0104250	0,9066425	2,1604342
36,7476694	15,4579202	17,0756329	0,9072603	2,1615326
36,6741416	15,4291704	17,0274481	0,9081674	2,1634291
36,5307099	15,3704565	16,9688209	0,9078709	2,1625511
36,5247622	15,3551648	16,9732639	0,9067232	2,1616209
36,5421804	15,3735479	16,9817789	0,9073509	2,1615470
36,3451707	15,2842483	16,8809982	0,9075267	2,1629719
36,6144608	15,4129345	17,0225356	0,9074738	2,1605386
36,5620925	15,3682435	16,9713387	0,9076030	2,1640842
36,7440227	15,4502618	17,0664597	0,9073038	2,1625031
36,6281881	15,4117923	16,9981589	0,9087271	2,1645125
36,5107957	15,3705389	16,9564195	0,9085497	2,1629832
36,5268093	15,3635263	16,9696312	0,9074160	2,1622144
36,7897554	15,4796396	17,0909645	0,9077129	2,1620318
36,6416291	15,4167341	17,0139049	0,9081658	2,1632635
36,6109178	15,3979926	17,0263297	0,9063856	2,1598380

Ponto 09				
208/204	207/204	206/204	207/206	208/206
36,8351672	15,4814733	17,1144746	0,9065551	2,1616711
36,9834717	15,5455201	17,1852425	0,9065156	2,1612712
36,6951613	15,4363951	17,0494934	0,9074019	2,1618153
36,4489304	15,3239316	16,9388533	0,9067377	2,1615972
36,3913745	15,2996633	16,9090891	0,9069137	2,1620548
36,7928716	15,4802483	17,1016541	0,9071728	2,1608363
36,6889523	15,4395846	17,0280771	0,9087487	2,1642226
36,6025106	15,4024417	16,9937018	0,9084154	2,1635715
36,3169299	15,2786290	16,8537256	0,9086819	2,1648573
36,7673034	15,4470822	17,0772916	0,9065324	2,1624752
36,6555871	15,4283679	17,0066289	0,9092484	2,1650336
36,5186415	15,3614092	16,9488965	0,9084171	2,1644285
36,6586039	15,3959338	17,0360485	0,9057392	2,1613971
36,6850622	15,4381636	17,0188167	0,9091666	2,1651942
36,6459388	15,4198708	17,0080731	0,9086674	2,1642753
36,6400374	15,4192406	17,0279451	0,9075538	2,1613496
36,8371853	15,4774183	17,1056525	0,9067911	2,1629273
36,7965412	15,4862650	17,0728007	0,9090835	2,1647785
36,6770410	15,4172406	17,0213033	0,9077951	2,1643973
36,6600298	15,4202509	16,9908791	0,9096232	2,1673443

			Towns and the second se	
Ponto 10				
208/204	207/204	206/204	207/206	208/206
36,8938029	15,5080450	17,1217552	0,9077252	2,1641787
36,8530912	15,4965206	17,1281615	0,9067037	2,1609616
36,9300351	15,5329686	17,1597179	0,9071483	2,1614182
36,5500728	15,3714626	16,9807769	0,9072817	2,1621448
36,7281841	15,4414112	17,0758018	0,9062785	2,1603628
36,7496422	15,4651315	17,0417238	0,9095184	2,1660374
36,5367200	15,3663695	16,9576828	0,9082337	2,1643569
36,4069350	15,3210336	16,9236524	0,9073920	2,1610815
36,5787280	15,3958494	16,9856515	0,9084619	2,1632090
36,5593476	15,3895375	16,9806377	0,9083602	2,1627124
36,4698103	15,3244231	16,9402050	0,9066934	2,1626613
36,6813905	15,4131431	17,0476478	0,9061294	2,1612414
36,6567702	15,4237228	16,9941360	0,9096518	2,1667275
36,7340791	15,4559800	17,0504817	0,9085042	2,1639839
36,5990597	15,3943394	16,9988005	0,9076593	2,1627051
36,7075104	15,4392075	17,0567391	0,9071766	2,1616068
36,6931116	15,4375163	17,0294907	0,9085500	2,1642851
36,4987215	15,3616052	16,9436266	0,9087155	2,1639325
36,9155178	15,5351371	17,1559825	0,9074759	2,1610471
36,7425900	15,4633445	17,0647981	0,9081648	2,1626334

Ponto 11				
208/204	207/204	206/204	207/206	208/206
36,5248286	15,3520783	16,9635951	0,9070647	2,1619858
36,6506199	15,4128665	17,0456112	0,9062229	2,1618564
36,3146263	15,4577672	17,0620901	0,9079822	2,1631669
36,6378468	15,4146236	17,0122146	0,9081325	2,1632591
36,6419062	15,4225282	17,0310074	0,9075824	2,1610634
36,7456986	15,2688789	16,8789949	0,9067199	2,1614131
36,5724697	15,4031745	16,9749920	0,9094751	2,1642241
36,4191239	15,3348248	16,9322363	0,9075915	2,1606879
36,3919502	15,2964831	16,8985680	0,9072975	2,1634625
36,6565145	15,4195719	17,0271759	0,9076150	2,1624228
36,4197072	15,3275873	16,9131448	0,9083541	2,1632113
36,4158144	15,3089643	16,9155050	0,9071178	2,1626718
36,7585269	15,4648462	17,0692300	0,9080140	2,1629999
36,7931855	15,4776277	17,0859366	0,9078655	2,1628829
36,7253068	15,4557754	17,0500112	0,9085176	2,1635272
36,7026997	15,4372587	17,0509684	0,9073732	2,1620693
36,5644535	15,3746901	16,9864845	0,9071634	2,1622553
36,6598394	15,4253470	17,0156136	0,9085825	2,1641186
36,5583433	15,3888856	16,9857038	0,9080466	2,1619948
36,5499438	15,3725210	16,9936144	0,9066487	2,1604706

Ponto 12				
208/204	207/204	206/204	207/206	208/206
36,8546344	15,4874216	17,1384885	0,9056150	2,1597236
36,7163841	15,4433350	17,0905254	0,9055993	2,1577692
36,7366291	15,4473787	17,0819196	0,9063006	2,1600707
36,3030460	15,2696798	16,8693895	0,9072917	2,1619781
36,3144178	15,2624550	16,8710768	0,9067687	2,1624357
36,1336865	15,2073016	16,7990043	0,9074142	2,1610772
36,7003013	15,4326572	17,0555927	0,9068521	2,1613298
36,3048540	15,2738276	16,8668819	0,9076761	2,1624140
36,7015459	15,4389756	17,0318171	0,9085102	2,1644817
36,5703266	15,3869756	16,9747242	0,9085296	2,1641319
36,4359230	15,3255809	16,9069027	0,9085751	2,1649912
36,3940822	15,3082281	16,9077367	0,9074970	2,1623924
36,3531202	15,2865526	16,8871319	0,9073294	2,1626439
36,5114085	15,3560299	16,9522551	0,9079151	2,1635617
36,4689140	15,3438351	16,9266437	0,9085846	2,1643760
36,5682046	15,3764119	16,9742469	0,9079293	2,1640682
36,7500779	15,4451072	17,0568037	0,9075211	2,1641093
36,6474536	15,4268746	17,0239331	0,9082221	2,1623076
36,6957827	15,4288823	17,0566319	0,9065733	2,1609289
36,6556971	15,4156803	17,0384100	0,9067778	2,1609198

Ponto 13				
208/204	207/204	206/204	207/206	208/206
36,8967727	15,5262055	17,1506696	0,9072373	2,1606305
36,8498488	15,4954871	17,1414235	0,9059310	2,1590655
36,6198541	15,3951236	17,0092063	0,9071421	2,1625852
36,5564846	15,3701447	16,9899977	0,9067039	2,1613272
36,7999000	15,4858972	17,0946465	0,9078827	2,1621537
36,6187579	15,4145773	17,0141760	0,9080235	2,1618759
36,5465287	15,3738512	16,9823166	0,9073397	2,1617348
36,6441596	15,4308620	17,0124806	0,9090785	2,1635979
36,8515814	15,5007767	17,1166400	0,9075733	2,1623569
36,5192202	15,3699193	16,9658685	0,9079994	2,1622537
36,5966539	15,3946803	17,0122124	0,9069532	2,1608232
36,9432170	15,5374457	17,1486488	0,9080052	2,1636150
36,4609232	15,3307532	16,9490119	0,9065910	2,1609872
36,5818582	15,3905058	17,0046696	0,9071145	2,1609257
36,8579543	15,5043720	17,1214927	0,9075235	2,1621061
1 '	•	16,9277991	•	2,1647412
		16,9622889		2,1625966
1	="	16,9548977	•	2,1625706
1		17,0929946		2,1629005
36,7456954	15,4557534	17,0542197	0,9082887	2,1641853

Ponto 14				
208/204	207/204	206/204	207/206	208/206
35,3180714	14,8146727	16,2892234	0,9119881	2,1797115
35,2819764	14,7945472	16,3092935	0,9096069	2,1747469
35,7577007	14,9897481	16,5075143	0,9104184	2,1770999
35,1593876	14,7627643	16,2698236	0,9098812	2,1725480
34,9903825	14,6935366	16,1569239	0,9120241	2,1775139
35,7543458	14,9986797	16,5140479	0,9105970	2,1760166
36,3808460	15,2879888	16,7741335	0,9136200	2,1791728
36,0310853	15,1151275	16,6422870	0,9105152	2,1756404
35,9615721	15,1240653	16,5817404	0,9144326	2,1795280
36,1856054	15,2080442	16,7215817	0,9117237	2,1744119
36,3106693	15,2402384	16,7405516	0,9126101	2,1794150
35,8115285	15,0206074	16,5371949	0,9106374	2,1763883
36,1213739	15,1426114	16,6788483	0,9101473	2,1762213
36,0645028	15,1267866	16,6126244	0,9128718	2,1816284
36,3507920	15,2559702	16,7697178	0,9119430	2,1779550
36,4800541	15,3006098	16,8581138	0,9097538	2,1740184
36,3853671	15,2863141	16,7835934	0,9129969	2,1781907
36,4271494	15,2816873	16,8389177	0,9096758	2,1733858
36,7350452	15,4121120	16,9681005	0,9103805	2,1747610
36,3757120	15,2411665	16,7727753	0,9108862	2,1790449

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

			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 8 — Razões ²⁰⁷Pb/²⁰⁶Pb medidas na amostra de monazita PAP-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				

95



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

QF-1				
Pon	Ponto 1			
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			
0,1032531	0,2176548			
0,1036715	0,2734942			
0,1060949	0,3113949			
0,1016762	0,2830075			
0,1026929	0,3327701			
0,1004663	0,4109553			
	0,4857372			



Anexo 10 — Razões ²⁰⁷Pb/²⁰⁶Pb obtidas no UQ-Z1 por LA-ICP-MS monocoletor (Machado &Gauthier, 1996).

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 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	



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

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